

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**

WILLIAN FERREIRA DE CAMARGO

**EFEITO DA ESTABILIZAÇÃO DE SUSPENSÕES DE SÍLICA NA EFICIÊNCIA
DE MOAGEM EM MOINHO AGITADOR DE ESFERAS**

**CAXIAS DO SUL
2019**

WILLIAN FERREIRA DE CAMARGO

**EFEITO DA ESTABILIZAÇÃO DE SUSPENSÕES DE SÍLICA NA EFICIÊNCIA
DE MOAGEM EM MOINHO AGITADOR DE ESFERAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.
Linhas de Pesquisa: Processamento e Caracterização

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Robinson C. D. Cruz

**CAXIAS DO SUL
2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

C172e Camargo, Willian Ferreira de

Efeito da estabilização de suspensões de sílica na eficiência de moagem em moinho agitador de esferas / Willian Ferreira de Camargo. – 2019.

100 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2019.

Orientação: Robinson Carlos Dudley Cruz.

1. Sílica. 2. Material cerâmico - Moagem. 3. Partículas (Física, química, etc.). I. Cruz, Robinson Carlos Dudley, orient. II. Título.

CDU 2. ed.: 666.363

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Michele Fernanda Silveira da Silveira - CRB 10/2334

WILLIAN FERREIRA DE CAMARGO

**EFEITO DA ESTABILIZAÇÃO DE SUSPENSÕES DE SÍLICA NA EFICIÊNCIA
DE MOAGEM EM MOINHO AGITADOR DE ESFERAS**

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais. Área de Concentração: Processamento e Caracterização.

Aprovado em 30/07/2019.

Banca examinadora:

Prof. Dr.-Ing. Robinson Carlos Dudley Cruz (orientador)
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Alexandre Casaril
Gerente de Engenharia e Inovação – Frax-Le S.A.

Prof. Dr. Pedro Q. Mantas (via teleconferência)
Universidade de Aveiro

Prof^a. Dr^a. Janete Eunice Zorzi (suplente)
Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof^o Dr.-Ing. Robinson Carlos Dudley Cruz pela oportunidade de desenvolver este projeto juntamente ao Instituto de Materiais Cerâmicos - IMC, pela paciência e tempo dedicados à minha orientação e pelas frutíferas discussões e incentivos, seja como profissional ou como pessoa.

Agradeço à minha namorada Eng. Kátia de Oliveira por dividir esta caminhada com amor e carinho, pelo suporte incondicional no âmbito pessoal, além do auxílio nas tarefas profissionais relacionadas ao projeto.

Agradeço aos docentes lusitanos Prof^a Dr^a Ana M. Segadães e Prof^o Dr^o. Pedro Mantas da Universidade de Aveiro, pelas valiosas contribuições na interpretação de resultados e pela agradável presença sempre bem humorada.

Agradeço à Dr^a. Jaíne Webber por prontamente e continuamente dispor de agenda, por contribuir significativamente nas análises e discussões e por aprimorar com qualidade o documento dissertativo.

Agradeço à Prof^a M^a. Adriana Speggorin Verza pela revisão de conteúdos relacionados à análise estatística.

Agradeço à Dr^a. Daniele Perondi e ao Christian do LEBio pela compreensão e auxílio na abordagem de dúvidas e realização dos ensaios pelo método BET.

Agradeço à Aline Gehlen no LPOL pelo treinamento no equipamento Nanotracs Flex.

Agradeço aos funcionários do IMC, Ângelo, Maira e Miliele, pelo suporte nas áreas técnicas e administrativas, aos colegas bolsistas do IMC, Alessandro, Cristyan, Luiza e Paula pelos mútuos auxílios durante as disciplinas de mestrado, e aos demais colegas do PGMAT e funcionários dos laboratórios da UCS que de alguma forma contribuíram para este trabalho durante dois anos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução dos arranjos de tetraedro de sílica	19
Figura 2 – Protonação e desprotonação na superfície da sílica em meio aquoso	21
Figura 3 - Dupla camada elétrica e potencial ζ de uma partícula esférica	22
Figura 4 – Energias repulsivas e atrativas da teoria DLVO	24
Figura 5 – Potencial ζ da SiO_2 e $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$	26
Figura 6 – Distribuições relativas e cumulativas de tamanho de partícula	27
Figura 7 – Tamanhos de partícula para diferentes bases de uma DTP	29
Figura 8 – Comparativo entre limites de técnicas de medição de DTP	30
Figura 9 - Configuração dos componentes do espectrômetro DT-1202	31
Figura 10 – Espalhamento de luz de uma partícula esférica.....	34
Figura 11 – Fenômenos da intensidade de espalhamento causado pelo movimento browniano no domínio da frequência (FPS).....	39
Figura 12 – Relação entre redução de tamanho e aumento de área superficial ..	41
Figura 13 – Fisissorção de moléculas gasosas em adsorvente sólido.....	42
Figura 14 – Fluxograma da metodologia.....	46
Figura 15 – Principais componentes do moinho agitador de esferas	48
Figura 16 – Amostras para avaliação do efeito da C_S na DTP do DT-1202	51
Figura 17 – Configuração dos componentes do analisador Analysette 22.....	53
Figura 18 – Configuração dos componentes do Nanotrac Flex.....	54
Figura 19 - Variação da concentração de sólidos (C_S) durante a moagem.....	57
Figura 20 – Fração relativa e cumulativa das DTPs obtidas pela moagem úmida de alta energia em função dos DEV para tempos de moagem de 0, 30, 60, 120 e 180 min e sem ajuste do pH obtidos por SLS.	59
Figura 21 – Fração relativa das DTPs em função dos DEV para pH 5 ,7 e 9 e tempos de moagem de 0, 30, 60, 120 e 180 min obtidos por AES.	62
Figura 22 – Fração relativa das DTPs em função dos DEVs para os tempos de moagem de 0, 30, 60, 120 e 180 e pH 5, 7 e 9 obtidos por AES	63
Figura 23 – Fração relativa das DTPs em função dos DENs para os tempos de moagem de 0, 30, 60, 120 e 180 e pH 5, 7 e 9 obtidos por AES	64
Figura 24 – Efeito da C_S sobre o tamanho de partícula no DT-1202.....	66

Figura 25 - Comparativo da fração relativa das DTPs por AES e SLS para t = 60 min	68
Figura 26 – Fração relativa das DTPs em função dos DEVs para os tempos de moagem de 0, 30, 60, 120 e 180 e pH 5, 7 e 9 obtidos por SLS.....	69
Figura 27 – Fração relativa das DTPs em função dos DEVs para pH 5, 7 e 9 e tempos de moagem de 0, 30, 60, 120 e 180 min obtidos por SLS.....	70
Figura 28 – Artefato presente na DTP de uma suspensão de sílica coloidal obtida por SLS pela teoria Fraunhofer	71
Figura 29 – Fração relativa das DTPs em função dos DEN para pH 5 ,7 e 9 e tempos de moagem de 0, 30, 60, 120 e 180 min obtidos por SLS.....	72
Figura 30 – DTPs relativas volumétricas e numéricas obtidas por AES e SLS em t = 180 min para valores de pH 5, 7 e 9	73
Figura 31 - Fração relativa e cumulativa das DTPs em função dos DEV para pH 5 e pH 9 e tempos de moagem de 60, 120 e 180 min obtidos por DLS	75
Figura 32 - Fração relativa das DTPs em função dos DEV obtidas por DLS e SLS no pH 9 e t = 180 min	76
Figura 33 - Fração relativa e cumulativa das DTPs em função dos DEN para pH 5 e pH 9 e tempos de moagem de 60, 120 e 180 min obtidos por DLS	77
Figura 34 – Área superficial específica, SSA, e diâmetro equivalente em área, DEA_{BET} , para pH 5 em função do tempo de moagem	80
Figura 35 - Fração relativa e cumulativa das DTPs em função dos DEA obtidos por DLS	83
Figura 36 – Fração relativa e cumulativa das DTPs em função dos DEVs das amostras moídas para t = 180 min no pH 9, no pH 5 e moídas para t = 180 min no pH 5 e tituladas para o pH 9.....	85
Figura 37 – Fração relativa e cumulativa das DTPs em função dos DENs das amostras moídas para t = 180 min no pH 9, no pH 5 e moídas para t = 180 min no pH 5 e tituladas para o pH 9.....	85
Figura 38 – Fração relativa e cumulativa das DTPs em função dos DEAs das amostras moídas para t = 180 min no pH 9, no pH 5 e moídas para t = 180 min no pH 5 e tituladas para o pH 9.....	86
Figura 39 – Fração relativa e cumulativa das DTPs em função dos DEV, DEA e DEN para t = 180 min em pH 5, 7 e 9	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Solução e água milli-Q adicionadas às suspensões.....	47
Tabela 2 – Relação das variáveis utilizadas na ANOVA e teste t de Student	52
Tabela 3 - Valores de potencial ζ , x10, x50 e x90 obtidos no DT-1202 para t = 0 min em diferentes valores de pH	60
Tabela 4 – Média das triplicatas de potencial ζ , x10, x50 e x90 obtidos por moagem no DT-1202 em tempos de moagem distintos e diferentes valores de pH	60
Tabela 5 - Valores de x10, x50 e x90 obtidos por SLS em t = 0 min para suspensões preparadas em diferentes valores de pH	67
Tabela 6 - Valores medidos por SLS em tempos distintos de moagem para as suspensões preparadas em diferentes valores de pH	68
Tabela 7 - Valores de DEA obtidos a partir da SSA	84

LISTA DE SIGLAS

AES	Espectroscopia acústica e eletroacústica (do inglês <i>Acoustic and Electroacoustic Spectroscopy</i>)
CSA	Concentração de sólidos alterada
CSV	Concentração de sólidos verdadeira
CVI	Corrente coloidal vibracional
DEA	Diâmetro equivalente em área
DEN	Diâmetro equivalente numérico
DEV	Diâmetro equivalente volumétrico
DLS	Espalhamento de luz dinâmico (do inglês <i>Dynamic Light Scattering</i>)
DTP	Distribuição de tamanho de partícula
FPS	Espectro de frequência de potência (do inglês <i>Frequency Power Spectrum</i>)
PCS	Correlação de fótons (do inglês <i>Photon Correlation Spectroscopy</i>)
PCZ	Ponto de carga zero
PIE	Ponto isoelétrico
SLS	Espalhamento de luz estático (do inglês <i>Static Light Scattering</i>)
SSA	Área superficial específica (do inglês <i>Specific Surface Area</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Constante de Hamaker (J)
a	Distância da origem do feixe em relação à partícula (nm)
A_t	Área de seção transversal
C_s	Concentração de sólidos
D_p	Diâmetro da partícula (nm)
D	Coeficiente de difusão
d_h	Diâmetro hidrodinâmico
d_{SSA}	Diâmetro equivalente à área superficial específica
e	Carga elétrica elementar
E	Intensidade do campo elétrico
F	Fluxo de luz incidente por área
h	Separação mínima entre superfícies (nm)
I	Intensidade espalhada
$I(t)$	Intensidade em função do tempo
I_0	Intensidade de difração do feixe
I_r	Intensidade da retrodispersão
J	Joule
k_b	Constante de Boltzmann (J/K)
m_m	Índice de refração do meio
m_p	Índice de refração da partícula
m_s	Massa do adsorvente
N_A	Número de Avogadro
P	Espectro de potência
P	Pressão real do gás
P_0	Pressão do adsorbato
q_1	Calor de adsorção da primeira camada
q_L	Calor de liquefação da adsorção
r	Raio da partícula (nm)
T	Temperatura (K)
v	Velocidade de deslocamento
V_A	Energia atrativa (J)

V_g	Volume de gás adsorvido
V_m	Volume da monocamada
V_M	Volume molar
V_R	Energia repulsiva (J)
V_T	Energia total de interação (J)
Γ	Coefficiente de decaimento
ϵ_0	Permissividade dielétrica no vácuo ($J^{-1}\cdot m^{-1}$)
ϵ_m	Constante dielétrica do meio
ζ	Potencial Zeta (mV)
μ_e	Mobilidade eletroforética
η	Viscosidade dinâmica (Pa·s)
θ	Ângulo de espalhamento
κ	Parâmetro de Debye
λ	Comprimento de onda do feixe
ρ_m	Densidade do meio líquido (g/cm^3)
ρ_p	Densidade da partícula (g/cm^3)
ρ_s	Densidade da suspensão (g/cm^3)
τ	Tempo de atraso
φ	Fração volumétrica total
φ_i	Fração volumétrica de cada fase
Ψ_0	Potencial de superfície (mV)
Ψ_δ	Potencial da camada de Stern (J)
ω_0	Frequência da onda sonora (Hz)
ω_i	Frequência característica
ω_p	Frequência do sinal da amostra

RESUMO

A moagem de partículas cerâmicas em suspensão em moinhos agitadores de esferas é um processo de alta energia indicado para a obtenção de materiais em escalas submicro e nanométricas e apresenta-se como alternativa em relação aos processos químicos de síntese de pós. Durante a moagem, a distribuição do tamanho de partícula, ou DTP, é deslocada para tamanhos cada vez menores. A estabilização eletrostática controla o balanço entre as forças repulsivas e atrativas e evita aglomeração das partículas abaixo de 1 μm . Neste trabalho foi realizada a avaliação da distribuição dos tamanhos de partícula de suspensões de sílica cominuídas em moinho agitador de esferas, em interações eletrostáticas repulsivas ou atrativas com o meio de moagem. A medição da DTP e potencial ζ das suspensões são imperativos como parâmetros de medida para a avaliação da eficiência de moagem. A espectroscopia eletroacústica, o espalhamento de luz dinâmico e o espalhamento de luz estático foram as técnicas de caracterização de tamanho de partícula adotadas. Amostras de suspensões, com diferentes valores de pH durante a moagem, foram analisadas em tempos distintos, de modo a acompanhar a cominuição das partículas de sílica. Parâmetros importantes em cada técnica foram variados de modo a verificar o efeito causado na DTP. Foi possível observar que os resultados obtidos pelo método eletroacústico são dependentes e sensíveis à variação da concentração de sólidos da suspensão utilizada nas medições. Os resultados obtidos pelo método de espalhamento de luz estático indicaram que a aplicação de ultrassom após a adição da amostra gera perturbações na DTP. A identificação dos limites de medição de cada técnica experimental de caracterização da DTP fez-se necessário para discernir sobre a importância relativa e os efeitos de cada parâmetro. As técnicas de caracterização de tamanho de partícula utilizadas não foram robustas o suficiente para afirmar qual pH favorece a obtenção de partículas nanométricas. A determinação da área superficial específica das partículas apresentou-se como alternativa para suprir as limitações das técnicas anteriores, uma vez que a aplicabilidade de um pó nanométrico pode ser medida pela sua reatividade superficial. As distribuições volumétricas e numéricas por AES e SLS forneceram diâmetros equivalentes menores em pH 9, enquanto que as análises por DLS e da SSA pelo método BET indicaram menores diâmetros equivalentes e, portanto, melhor eficiência de moagem em pH 5.

Palavras-chave: sílica, moagem, estabilização coloidal, tamanho de partícula

ABSTRACT

The milling of ceramic particles in water suspensions in stirred media mills is a high energy process indicated to obtain materials in submicron and nanometric scales, and is presented as an alternative to chemical processes for powders synthesis. During milling, the particle size distribution, PSD, is shifted to smaller and smaller sizes. Electrostatic stabilization controls the balance between repulsive and attractive forces and prevents agglomeration for particles under 1 μm . In this work the particle size distribution evaluation for silica suspensions comminuted in stirred media mill was performed both in repulsive and attractive electrostatic interactions with the particles and the milling medium. The measurement of suspensions PSD and ζ potential are imperative as measuring parameters for the evaluation of milling efficiency. Electroacoustic spectroscopy, dynamic light scattering and static light scattering were chosen for particle size characterization. During milling, samples of suspensions at different pH were analyzed at different times in order to monitor the silica particles comminution. Measurements parameters for each characterization technique were changed in order to verify its effect in the measured PSD. It was possible to observe that the results, obtained by the electroacoustic method, are dependent and sensitive to the variation in the suspension solids concentration. The results obtained by the static light scattering method indicated that the ultrasound application after addition of the sample generates perturbations in the PSD. The identification of the measurement limits for each experimental technique of PSD characterization was necessary to discern about the relative importance and effects of each parameter. The used particle size characterization techniques were not robust enough to state which pH enables the production of nanometric particles. The determination of the particles specific surface area was presented as an alternative technique to overcome the limitations of the prior used techniques, since the applicability of a nanometric powder can be measured by its surface reactivity. Volumetric and numerical distributions by AES and SLS provided lower equivalent diameters at pH 9, while DLS and SSA analysis by BET method indicated lower equivalent diameters, i.e., better milling efficiency at pH 5.

Keywords: silica, milling, colloidal stabilization, particle size

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	JUSTIFICATIVA	16
1.2	OBJETIVOS	17
1.2.1	Objetivo Geral.....	17
1.2.2	Objetivos Específicos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	SUSPENSÕES COLOIDAIS	18
2.1.1	Interface Superficial de Colóides	18
2.1.2	Estabilização Coloidal	18
2.2	SÍLICA	19
2.2.1	Desenvolvimento de Cargas Superficiais na Sílica	20
2.2.2	Potencial Elétrico Superficial e Potencial ζ	21
2.3	ESTABILIZAÇÃO ELETROSTÁTICA	23
2.4	MOAGEM DE ALTA ENERGIA	25
2.4.1	Interface do Meio de Moagem com Partículas e Estabilidade Coloidal	25
2.5	DISTRIBUIÇÃO DOS TAMANHOS DE PARTÍCULA	27
2.6	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS COLOIDAIS.....	29
2.6.1	Espectroscopia Acústica e Eletroacústica (AES)	31
2.6.2	Espalhamento de Luz Estático (SLS)	33
2.6.3	Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS).....	36
2.6.4	Adsorção Multimolecular de Gás.....	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	MATÉRIA-PRIMA	45
3.2	PROCESSO DE MOAGEM.....	45
3.2.1	Preparo das Suspensões	45
3.2.2	Moagem em Moinho Agitador de Esferas	47
3.2.3	Varição da Concentração de Sólidos na Moagem.....	49
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	49
3.3.1	Análise da DTP e Potencial ζ por Espectroscopia Eletroacústica	50
3.3.1.1	Efeito da Concentração de Sólidos na DTP	50

3.3.2	Análise da DTP por Difração de Luz	52
3.3.2.1	Efeito do pH e Ultrassom na DTP no Analysette 22	53
3.3.3	Análise da DTP por Espectro de Frequência	54
3.3.4	Análise da Área Superficial Específica por Adsorção de Gás	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	VARIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NA MOAGEM.....	57
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS	58
4.2.1	Caracterização por Espectroscopia Eletroacústica (AES).....	59
4.2.1.1	DTP e Potencial ζ medidas por AES no DT-1202	59
4.2.1.2	Efeito da Concentração de Sólidos no DT-1202	65
4.2.2	Caracterização por Espalhamento de Luz Estático (SLS).....	67
4.2.2.1	DTPs por SLS medidas no Analysette 22	67
4.2.2.2	Efeito do pH e ultrassom na DTP	74
4.2.3	Caracterização por Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)	74
4.3	CARACTERIZAÇÃO POR ADSORÇÃO DE GÁS - BET.....	79
4.4	COMPARATIVO ENTRE SSA POR BET E DTP POR DLS.....	82
5	CONCLUSÕES	88
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	92
7	BIBLIOGRAFIA.....	93
	APÊNDICE A – ANOVA E TESTE t DE STUDENT	99
	APÊNDICE B – EFEITO DO PH DA ÁGUA DE DILUIÇÃO E DO ULTRASSOM NAS CURVAS DE DTP OBTIDAS NO ANALYSETTE 22 PARA SUSPENSÕES DE SÍLICA.....	100

1 INTRODUÇÃO

A obtenção de partículas de tamanho abaixo da escala micrométrica é realizada por meios químicos ou mecânicos, com o intuito de aumentar a área superficial dos materiais. A moagem de alta energia, através da transmissão de energia cinética do meio moedor aos particulados, é uma alternativa para obtenção de pós engenheirados, pois une fineza do tamanho de partícula e tempos de operação reduzidos (MENDE et al., 2003).

A nanossílica é um material que possui ampla aplicação nas engenharias, fármacos e agroquímicos, sendo um dos principais produtos coloidais empregados na nanotecnologia (CHOI et al., 2013). Exemplos de aplicações industriais incluem tintas, agentes espessantes, dessecantes, fármacos, aditivos de pasta de dente e fertilizantes (KIM et al., 2014; SAVARMAND et al., 2003). A sílica em escala submicro ou nanométrica pode ser obtida com a utilização de moinhos de meio agitado, onde a dispersão do produto em meio líquido se faz necessária. Compreender devidamente as propriedades na interface entre meio líquido e superfície de óxidos metálicos é de suma importância, pois a adsorção ou dessorção de íons do meio ou das partículas, respectivamente, acarreta em alterações na eficiência do processo de moagem a úmido.

Desafios na obtenção de materiais com tamanho nanométrico envolvem a estabilização da suspensão. Ao atingirem escala coloidal, as partículas suspensas necessitam de dispersão para evitar a formação de aglomerados, prejudiciais ao processo de cominuição (KNIEKE et al., 2010). Como método de dispersão, a estabilização eletrostática mostra-se favorável à criação de ambientes repulsivos e atrativos (OLIVEIRA et al., 2000).

Determinar o diâmetro equivalente de partículas moídas é imperativo para o controle da eficiência do processo de cominuição. Diversas técnicas de caracterização permitem avaliar as distribuições de tamanhos de partícula. A adequada escolha e aplicação de técnicas de caracterização podem possibilitar a compreensão da escala real dos particulados gerados pela moagem. Pelas técnicas de espectroscopia eletroacústica e espalhamento de luz torna-se possível medir diâmetros equivalentes de intervalos na escala submicrométrica (BABICK; HINZE; RIPPERGER, 2000; SCOTT, 2008). Complementarmente, a análise da área superficial específica (SSA) fornece informações valiosas da reatividade superficial

de produtos particulados, cuja influência é tão pronunciada em alguns casos que chega a equivaler às propriedades químicas em termos de aplicação (WEBB; ORR, 1997). Sugere-se a utilização da SSA como a característica que melhor representa a fineza do pó em suspensão, devido a sua fração fina constituir o principal agente no aumento da reatividade superficial (MUCSI, 2013).

Neste trabalho, foi realizada a avaliação da eficiência de moagem através da análise da distribuição dos tamanhos de partícula e área superficial específica, de suspensões de sílica cominuídas em moinho agitador de esferas, em interações eletrostáticas repulsivas ou atrativas com o meio de moagem. Para uma avaliação criteriosa da DTP foram analisados os efeitos da variação da concentração de sólidos na análise por espectroscopia eletroacústica e do pH e ultrassom na análise por difração de luz.

1.1 JUSTIFICATIVA

Partículas cerâmicas de interesse industrial na faixa de tamanhos submicro e nanométricos fabricados, seja por síntese química ou por qualquer outro processo, possuem baixíssima disponibilidade e alto custo no Brasil. A utilização de moinho agitador de esferas é uma alternativa para a produção de pós engenheirados. A relação ótima entre tamanho do produto obtido e tempos de operação divulgada na literatura, aliados à necessidade de obtenção de pós nanométricos de baixo custo apresentam-se como argumentos conducentes para a investigação aprofundada deste processo de moagem.

Neste trabalho propõe-se o uso das técnicas de caracterização de medição de tamanhos de partícula por difração de luz e espectroscopia eletroacústica. A DTP oferece a possibilidade de representar a eficiência de um processo de cominuição. Identificar o limite de moagem da sílica depende da capacidade da técnica selecionada em captar e avaliar a fração nanométrica do pó de modo robusto e, com isso, inferir sobre os efeitos da estabilização eletrostática no processo de moagem.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência de moagem em moinho agitador de esferas através dos tamanhos de partícula obtidos de suspensões concentradas de sílica, que estabeleçam com o meio de moagem interações eletrostáticas repulsivas ou atrativas.

1.2.2 Objetivos Específicos

a) Identificar o comportamento da distribuição do tamanho de partícula ao longo do processo de cominuição, assim como os tipos de distribuição resultantes das técnicas de caracterização utilizadas;

b) Analisar como os principais parâmetros de controle das técnicas de caracterização influenciam nos valores de tamanho de partícula obtidos na moagem de alta energia;

c) Avaliar o efeito da estabilização eletrostática no tamanho das partículas suspensas através do ajuste de pH em meio alcalino e ácido, assim como o efeito da variação do pH da suspensão de sílica;

d) Comparar os tamanhos de partícula analisados no espectrômetro eletroacústico, no analisador de tamanho de partícula a laser estático e no analisador de partículas por espalhamento de luz dinâmico, a fim de estabelecer seus limites de detecção e avaliar sua adequação como parâmetro de medida da eficiência de moagem;

e) Caracterizar a fração fina das suspensões coloidais de sílica através da técnica de adsorção de gás pelo método BET e avaliar sua adequação como parâmetro de medida da eficiência de moagem;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SUSPENSÕES COLOIDAIAS

O domínio coloidal estende-se abaixo dos tamanhos submicrométricos, onde haja partículas com pelo menos uma dimensão na faixa entre 10^{-9} m e 10^{-6} m (LEWIS, 2000; MORENO, 2012). Suspensões coloidais são compostas de pelo menos uma fase sólida coloidal dispersa em líquido (COSGROVE, 2010, p. 4).

2.1.1 Interface Superficial de Colóides

Nos sistemas coloidais, forças interfaciais influenciam o comportamento da suspensão por causa da elevada área de contato entre partículas e meio líquido (LEWIS, 2000). Parte da química interfacial se dá em defeitos pontuais, limites de grãos e superfície (BROWN JR. et al., 1999).

Uma característica crítica de colóides é a propensão à agregação espontânea devido à interação de van der Waals (COSGROVE, 2010, p. 4). A expressão de Hamaker descreve esta energia atrativa V_A em J, como:

$$V_A = -\frac{A \cdot r}{12 \cdot h \cdot k_b \cdot T} \quad (1)$$

onde A é a constante de Hamaker em J, r é o raio da partícula em m, h é a separação mínima entre superfícies das partículas em m, $k_b = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta em K (COSGROVE, 2010). Pela análise da Equação (1), pode ser observado que V_A é inversamente proporcional à distância h e diretamente proporcional ao raio r da partícula.

2.1.2 Estabilização Coloidal

A capacidade das partículas de manterem-se dispersas sem ocorrência de aglomerações possibilita utilizar maiores concentrações de sólidos e reduz o fenômeno de sedimentação das partículas (OLIVEIRA et al., 2000). Para tal é necessário compensar as forças aglomerantes através de forças repulsivas pela

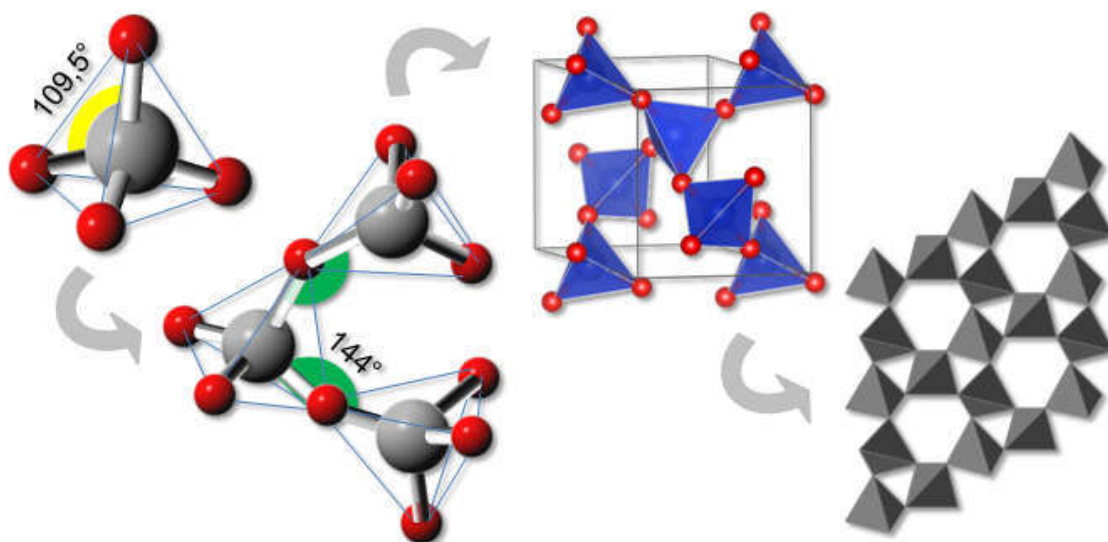
criação de uma barreira superficial, que pode ser originada pela estabilização eletrostática (onde cargas superficiais na partícula causam repulsão elétrica), estérica (por adsorção superficial de polímeros de cadeias longas que causam repulsão mecanicamente) ou eletroestérica (combinação das anteriores) (OLIVEIRA et al., 2000).

2.2 SÍLICA

Os polimorfos da sílica ocorrem como quartzo- α , quartzo- β , tridimita- β e cristobalita- β em baixa pressão, coesita e stishovita em alta pressão, além da sílica fundida e sílica amorfa (NAVROTSKY, 2003). Quaisquer polimorfos instáveis ou metaestáveis transformam-se em quartzo- α à temperatura e pressão ambientes, única estrutura estável nessas condições (MOLOY et al., 2002).

O quartzo- α é o mais comum dos polimorfos de sílica, encontrado abundantemente na crosta terrestre em rochas sedimentares, metamórficas e ígneas. Sua unidade estrutural é um tetraedro composto de quatro átomos de oxigênio com um átomo de silício no centro (STEVENS; HAND; SHARP, 1997), onde a ligação O-Si-O forma um ângulo de $109,5^\circ$ (TSE; KLUG, 1991). Os arranjos formados pelos átomos Si e O estão na Figura 1.

Figura 1 – Evolução dos arranjos de tetraedro de sílica



Fonte: Adaptado de ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2010

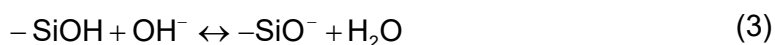
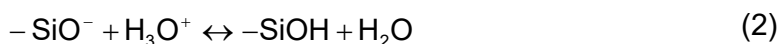
O quartzo- α possui célula unitária trigonal e composição SiO_2 , pois cada oxigênio é membro de dois grupos SiO_4 . Os tetraedros interconectam-se através dos oxigênios numa rede tridimensional rígida, onde a ligação Si-O-Si entre tetraedros forma um ângulo de 144° (TSE; KLUG, 1991). A estrutura cristalina da sílica desenvolve-se a partir destas ligações, dispostas em arranjos helicoidais que resultam em densidade de $2,65 \text{ g/cm}^3$ (STEVENS; HAND; SHARP, 1997). Para o dióxido de silício em água, a constante de Hamaker A é igual a $1,02 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ (LEWIS, 2000).

2.2.1 Desenvolvimento de Cargas Superficiais na Sílica

O desenvolvimento de cargas superficiais na sílica em meio aquoso ocorre nas ligações atômicas disponíveis como consequência da adsorção ou dessorção de prótons. Desta forma, é possível controlar a carga nos sítios superficiais de uma partícula através da manipulação do pH do meio (FRANKS; HEALY; JAILANI, 2008).

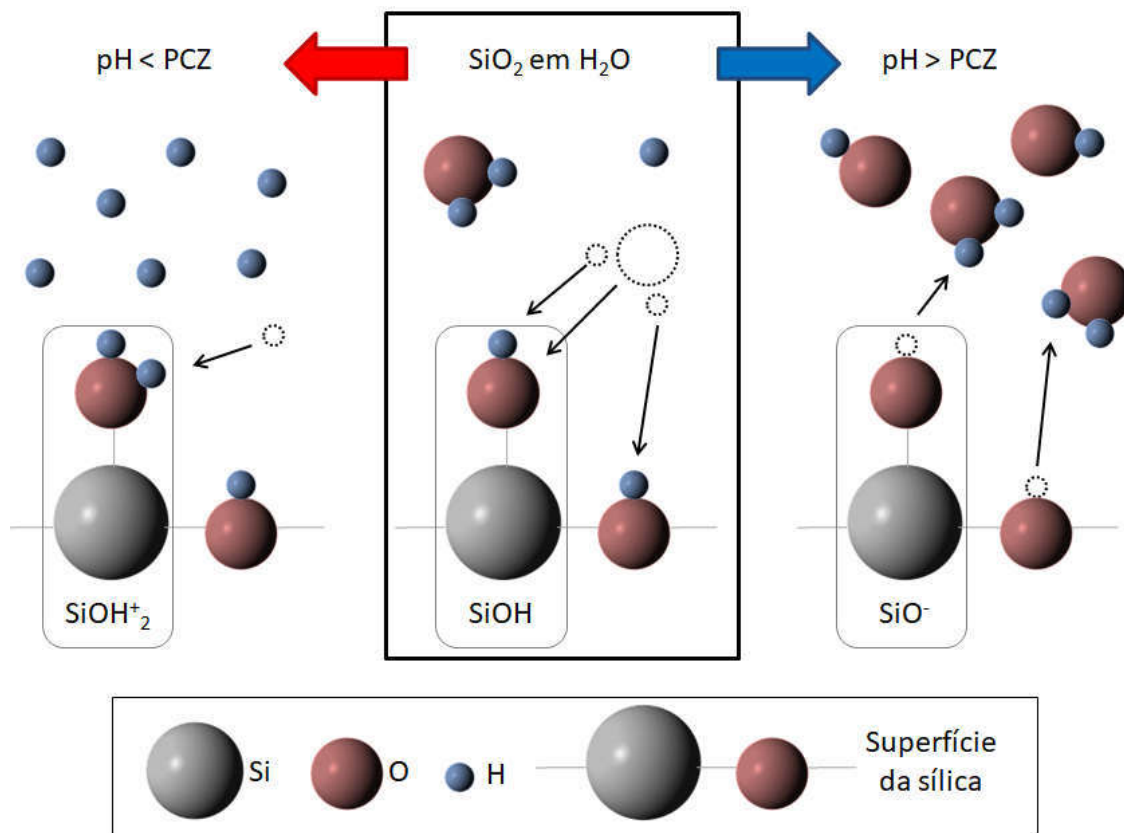
O pH onde ocorre a neutralidade elétrica na superfície, ou seja, quando o somatório das cargas nos sítios superficiais é igual a zero, é conhecido como ponto de carga zero ou PCZ (FRANKS; GAN, 2007). O PCZ da sílica ocorre no $\text{pH } 2 \pm 0,5$ em média para vários tipos de sílica, incluindo desde o quartzo moído purificado até à sílica coloidal (ILER, 1979).

Para a sílica em meio aquoso, ocorre hidroxilação dos grupos ($-\text{SiO}^-$) devido à adsorção de prótons dos íons hidroxônio (H_3O^+) da água em $\text{pH} < 2$, e dissociação de grupos ($-\text{SiOH}$) pela desprotonação devido à reação com hidroxilas (OH^-) da água em $\text{pH} > 2$, (OLIVEIRA et al., 2000; SAVARMAND et al., 2003), de acordo com as reações de equilíbrio:



A Figura 2 ilustra os fenômenos de adsorção e dissociação dos prótons presentes em meio aquoso quando reagem com a superfície da sílica, em valores de pH acima e abaixo do PCZ.

Figura 2 – Protonação e desprotonação na superfície da sílica em meio aquoso



Fonte: Autor

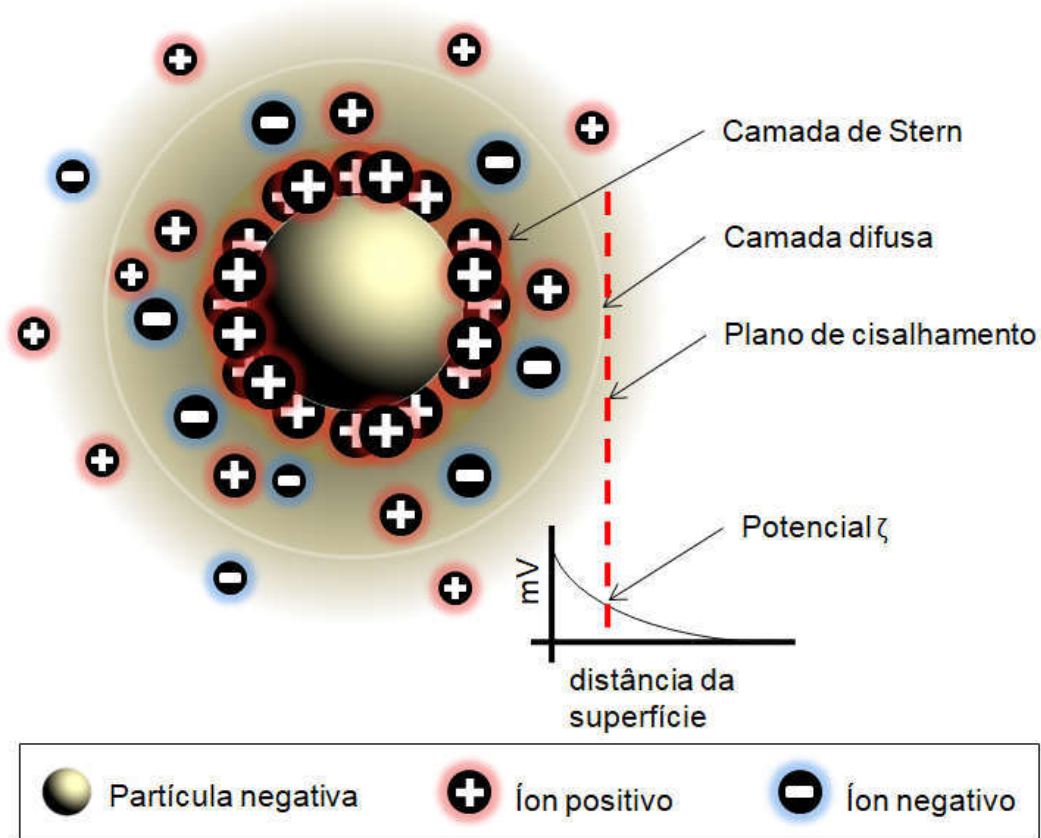
2.2.2 Potencial Elétrico Superficial e Potencial ζ

Em suspensões coloidais, a carga elétrica dos sítios superficiais produz um potencial de superfície Ψ_0 que atrai íons de carga contrária presentes na solução e que são adsorvidos às partículas. Ao conjunto de contraíons rigidamente adsorvidos à superfície das partículas dá-se o nome de camada de Stern. Do plano formado por esta camada, a concentração de contraíons reduz-se de forma exponencial em relação ao líquido. A esta nuvem iônica circundante dá-se o nome de camada difusa. A camada difusa se completa quando a condição de equilíbrio iônico no meio líquido é alcançada. Ao conjunto destas camadas dá-se o nome de dupla camada elétrica, que unida à partícula atribui um raio hidrodinâmico com dimensão superior ao raio rígido da partícula sólida (OLIVEIRA et al., 2000).

O potencial elétrico que separa a camada de Stern daqueles íons difusos que se tornam móveis quando há aplicação de um campo elétrico é conhecido como potencial zeta (ζ), como indicado na Figura 3. Quando o somatório das cargas na

interface partícula-líquido atinge um potencial ζ nulo, tem-se o ponto isoelétrico ou PIE (FRANKS; GAN, 2007). Para a sílica, o PIE situa-se próximo do pH 2, apresentando valores negativos decrescentes de potencial ζ acima do PIE (ILER, 1979).

Figura 3 - Dupla camada elétrica e potencial ζ de uma partícula esférica



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA et al., 2000

A força iônica é o somatório da valência z_i e da concentração volumétrica C_i dos íons presentes no líquido e seu aumento acarreta na compressão da camada difusa (OLIVEIRA et al., 2000). O parâmetro de Debye κ depende da força iônica e seu inverso equivale à espessura da dupla camada elétrica:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_m k_b T}{N_A e^2 \sum C_i z_i^2}} \quad (4)$$

onde ϵ_0 é a permissividade dielétrica no vácuo ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), ϵ_m é a constante dielétrica do meio (para a água, 80,4), $k_b = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta em K, $e = 1,609 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ é a carga elétrica elementar (COSGROVE, 2010).

Segundo Savarmand et. al. (2003), o potencial ζ da suspensão de sílica é negativo para $\text{pH} > \text{PCZ}$, indicativo de sítios de carga negativa (SiO^-) nas partículas. A adição de um ácido leva à neutralização de alguns dos grupos SiO^- com H_3O^+ . A adição de álcalis aumenta a densidade de cargas negativas, e como consequência, a intensidade do potencial ζ torna-se cada vez mais negativa com o aumento do pH. No entanto, suspensões de sílica podem se tornar instáveis aumentando-se a força iônica ou ajustando o pH em direção ao ponto isoelétrico (LEWIS, 2000).

2.3 ESTABILIZAÇÃO ELETROSTÁTICA

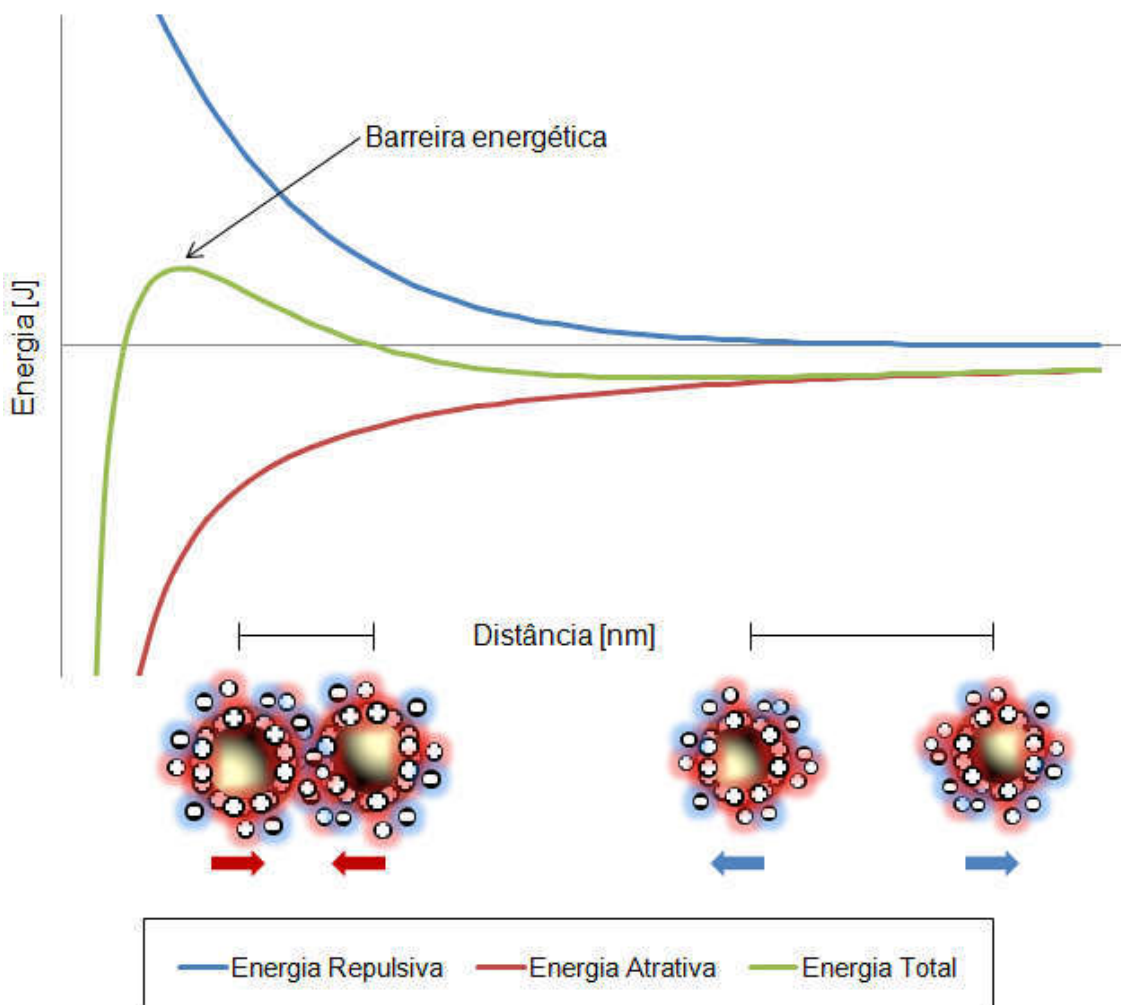
Na estabilização eletrostática, a superposição das duplas camadas elétricas de mesma carga causa a ação repulsiva (FRANKS; GAN, 2007). A variação do potencial ζ em função do pH indica a força de repulsão, permitindo avaliar a condição de pH em que as forças eletrostáticas proporcionam repulsão às partículas (COSGROVE, 2010). A energia de repulsão eletrostática V_R é dada por

$$V_R = 2\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_m \cdot r \cdot \Psi_\delta^2 \cdot \ln(1 + \exp(-kh)) / (k_b T) \quad (5)$$

onde ϵ_0 é a permissividade dielétrica no vácuo ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), ϵ_m é a constante dielétrica do meio (para a água, 80,4), r é o raio da partícula em m, Ψ_δ é o potencial da camada de Stern em V, κ é o parâmetro de Debye em m, h é a separação mínima entre superfícies das partículas em m, $k_b = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta em K (COSGROVE, 2010).

A teoria DLVO (em homenagem a Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek) trata da soma das energias potenciais atrativas V_A e repulsivas V_R de um sistema coloidal, que dependem do potencial das cargas superficiais e da força iônica do meio. Tal soma, conforme Figura 4, resulta em uma energia total de interação V_T , que em suspensões estáveis apresenta uma barreira energética contra a aglomeração (OLIVEIRA et al., 2000):

Figura 4 – Energias repulsivas e atrativas da teoria DLVO



Fonte: Adaptado de MORENO, 2012

A energia cinética coloidal devida ao movimento browniano é da ordem de $3/2 kT$, sendo necessária uma barreira de repulsão correspondente a um potencial ζ de cerca de 25 mV para minimizar aglomeração (GREENWOOD; KENDALL, 2000).

Em resumo, os principais fatores que determinam as energias atrativas e repulsivas na estabilização coloidal são o potencial ζ , a força iônica e o tamanho de partícula (COSGROVE, 2010).

De acordo com as equações (1) e (5), ambas as forças atrativas e repulsivas são diretamente proporcionais ao raio da partícula. Portanto, uma partícula maior acarreta em uma maior barreira energética, de modo que a estabilidade eletrostática diminui com a redução do raio das partículas (COSGROVE, 2010). Ao reduzir-se o tamanho e a distância entre partículas há uma abrupta diminuição da energia

potencial que proporciona repulsão entre as partículas. Este fenômeno constitui a força motriz para a aglomeração (COSGROVE, 2010; OLIVEIRA et al., 2000). Partículas menores do que 1 μm devem ser estabilizadas contra aglomeração para avançar no processo de moagem (KNIEKE et al., 2010). É possível obter diferentes tamanhos de partícula dependendo da estabilidade da suspensão em diferentes condições de pH (STENGER et al., 2005). Portanto, são necessários métodos que forneçam condições para desaglomeração e cominuição, como a moagem de alta energia.

2.4 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

No processo de cominuição de partículas, comumente são utilizados trituradores, cortadores ou moedores. Dentre estes, os moinhos utilizam forças mecânicas de impacto, compressão ou abrasão para cominuir. Os principais tipos são os moinhos de bolas, de rolos, de discos e de martelo.

O moinho agitador de esferas é um equipamento para cominuir partículas dispersas em meio líquido. É descrito como moagem ultrafina de alta energia pois transfere uma quantidade maior de energia quando comparado com os moinhos convencionais (BECKER; SCHWEDES, 1999).

O moinho agitador de esferas é indicado para a cominuição de materiais submicrométricos e nanométricos (KWADE; SCHWEDES, 2007), sendo uma alternativa em relação a processos químicos onerosos como pirólise e sol-gel (SOMMER et al., 2006). Para a moagem de partículas em suspensão, é necessário um meio de moagem, geralmente esferas micrométricas de aço, alumina ou zircônia, responsáveis pela transferência de energia cinética (KWADE; SCHWEDES, 2002).

2.4.1 Interface do Meio de Moagem com Partículas e Estabilidade Coloidal

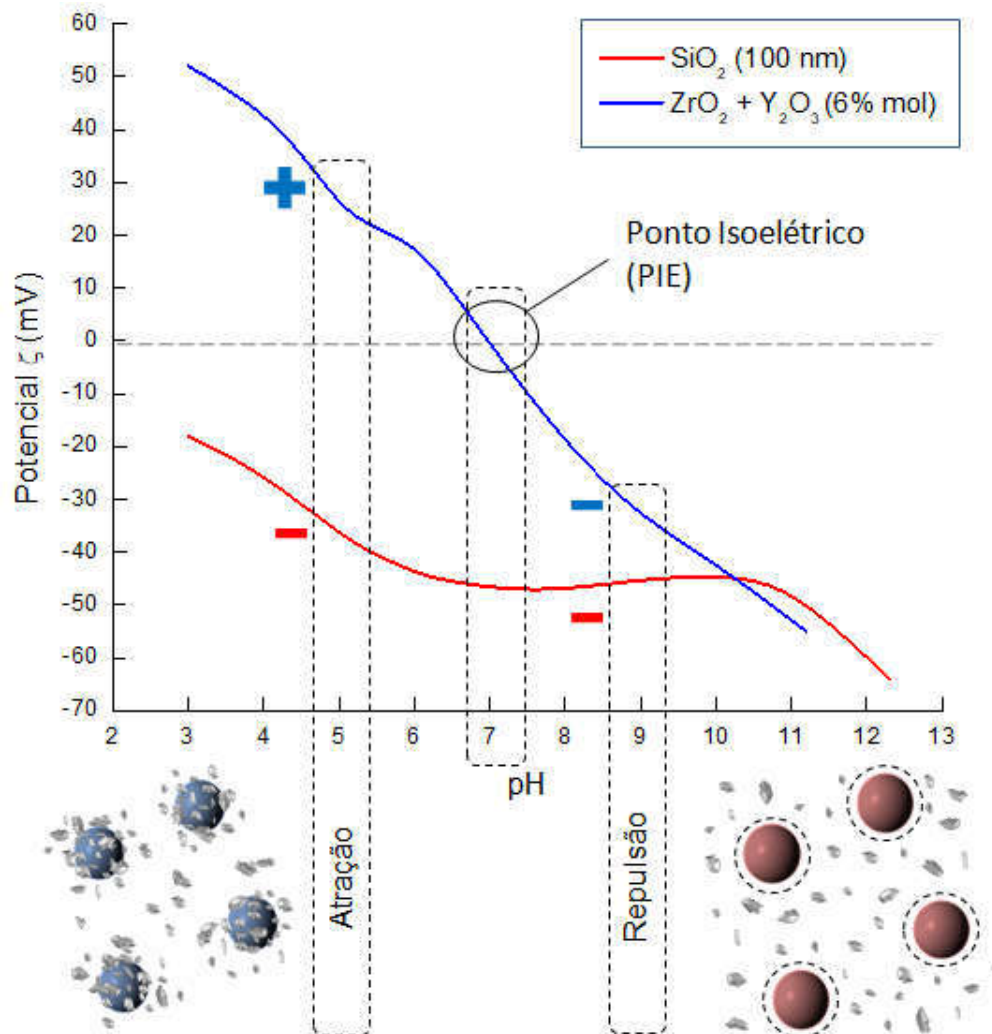
Para a sílica, o potencial ζ se mantém abaixo de -40 mV na faixa de pH 6 a 12 (KIM et al., 2014), conforme Figura 5.

Nas esferas de moagem de zircônia (ZrO_2) o potencial de superfície está relacionado às reações de adsorção e dessorção de prótons nas hidroxilas superficiais. A zircônia pura possui PIE entre pH 7,0 e 7,4, enquanto o PIE da zircônia estabilizada com ítria, com teor de Y_2O_3 entre 3 a 6% molar, está na faixa de

pH de 6,6 a 7,2 (WEI; WANG; HO, 1999). As forças repulsivas e atrativas entre as esferas e as partículas apresentam variações em valores de pH distintos. Portanto, a superfície destas esferas de moagem estará carregada positivamente em pH ácido, e carregada negativamente em pH básico, ocorrendo neutralidade próximo do pH 7.

A proximidade ou o distanciamento das partículas suspensas em relação às esferas de moagem surge das diferentes cargas superficiais em valores distintos de pH. Em termos de eficiência, o pH considerado ideal para suspensões de sílica pode ser verificado através dos tamanhos de partícula obtidos ao final de moagens em pH atrativo e repulsivo.

Figura 5 – Potencial ζ da SiO_2 e $\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$



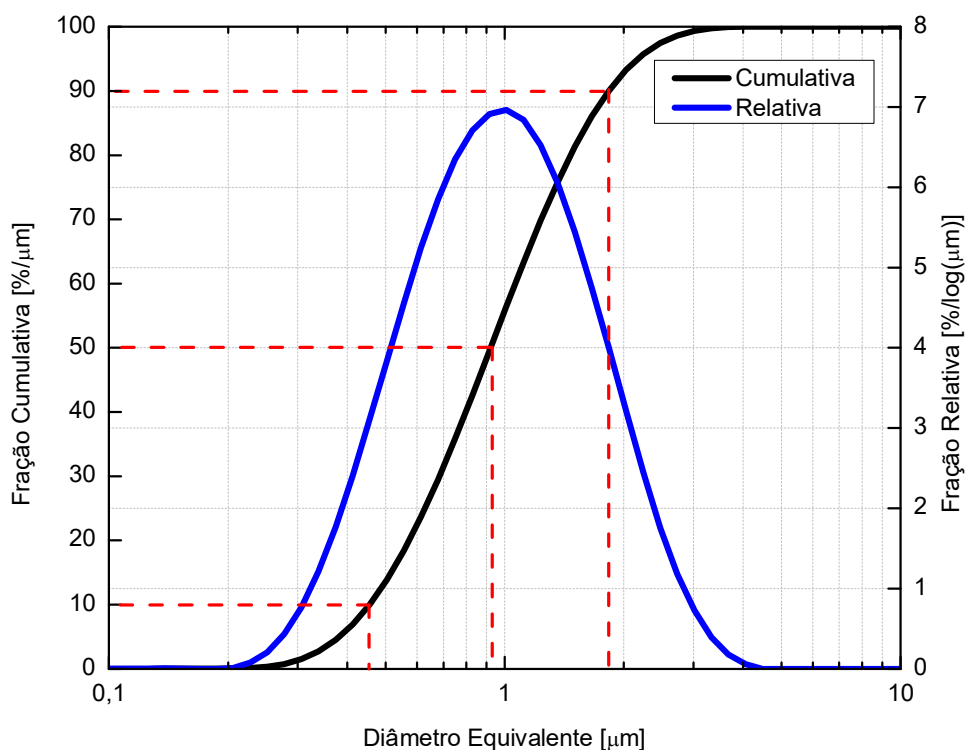
Fonte: Adaptado de KIM et al., 2014; WEI; WANG; HO, 1999

2.5 DISTRIBUIÇÃO DOS TAMANHOS DE PARTÍCULA

O resultado de moagem é representado pelo tamanho médio das partículas, geralmente descrito como o diâmetro equivalente, assim como pela distribuição de tamanho de partícula, ou DTP. O diâmetro equivalente é determinado por meio de propriedades intrínsecas que dependem do tamanho das partículas, relacionando-as com o diâmetro, que é uma dimensão linear. Esta conversão é uma estimativa do diâmetro equivalente ao volume da esfera, ou seja, é uma aproximação do tamanho da partícula.

A Figura 6 ilustra as distribuições relativa e cumulativa de um mesmo conjunto de dados, onde o tracejado em vermelho indica os tamanhos x10, x50 e x90 sobre a curva cumulativa. Neste caso, a distribuição é descrita por uma abcissa em escala logarítmica, e a unidade da ordenada é expressa em $\%/ \log(\mu\text{m})$. Se a abcissa estivesse em escala linear, a ordenada deve ser descrita em $\%/\mu\text{m}$ (ALLEN, 2003).

Figura 6 – Distribuições relativas e cumulativas de tamanho de partícula



Fonte: Adaptado de ALLEN, 2003

A DTP relativa mostra a probabilidade de que uma partícula tenha um determinado diâmetro equivalente. No caso da Figura 6, o diâmetro mais frequente, ou seja, a moda da distribuição é de aproximadamente 1 μm . Há deslocamento do pico da distribuição relativa para tamanhos cada vez menores durante moagem, com deslocamentos de picos no padrão de distribuição (BEL FADHEL; FRANCES, 2001).

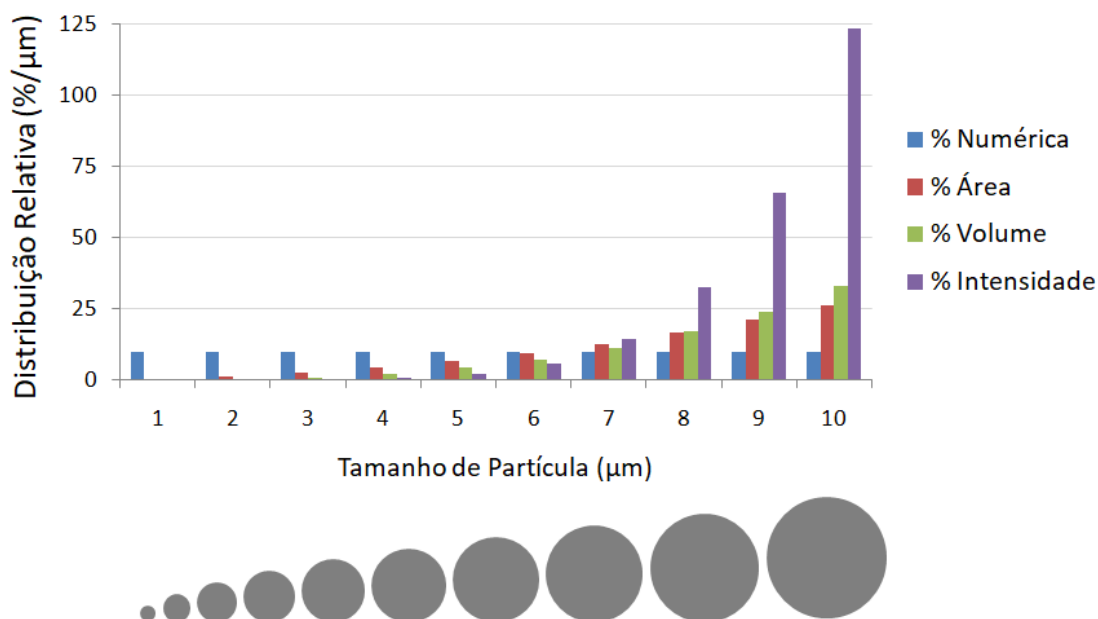
A granulometria da partícula é descrita por um tamanho chamado x_{50} . Conforme as linhas tracejadas da Figura 6, tal tamanho indica que 50% da distribuição cumulativa (eixo das ordenadas) encontra-se abaixo do diâmetro equivalente correspondente (eixo das abscissas). Da mesma forma, os valores que representam a porcentagem de partículas que estão abaixo de 90% e 10% da suspensão são identificados como x_{90} e x_{10} , respectivamente (CHOI et al., 2013).

Distribuições relativas e cumulativas podem ser expressas em diferentes bases, cada qual com diferentes diâmetros equivalentes que dependem das propriedades analisadas do material. Em uma DTP de base volumétrica por exemplo, quando 50% da distribuição estiver no tamanho x μm , significa que o volume de todas as partículas com esse diâmetro representa 50% do volume total das partículas (ALLEN, 2003).

Essa diferença de tamanho médio entre bases distintas ocorre pela dependência do propriedade lida em relação ao diâmetro e está ilustrada como um exemplo na Figura 7. Considera-se um conjunto de dez esferas, cada qual com um diâmetro que varia de 1 a 10 μm . Em uma base numérica, cada esfera terá o mesmo peso na distribuição, pois há uma unidade de esferas de cada diâmetro. Em uma base por área, assim como na volumétrica, observa-se que a esfera de 10 μm ocupa maior parte na distribuição, já que a área e o volume são dependentes do diâmetro na segunda e terceira potência, respectivamente.

Para as técnicas de espalhamento de luz, as distribuições volumétricas e numéricas derivadas das distribuições de intensidade de espalhamento são utilizadas para fins comparativos e nunca devem ser consideradas absolutas (NETZSCH, 2017).

Figura 7 – Tamanhos de partícula para diferentes bases de uma DTP



Fonte: Adaptado de ALLEN, 2003

As distribuições de intensidade podem ser convertidas em distribuição volumétrica pela teoria Lorentz-Mie e posteriormente convertida para uma distribuição numérica. No entanto, pequenos erros na coleta de dados podem levar a enormes erros na conversão. Isto ocorre principalmente em distribuições amplas, uma vez que a intensidade de espalhamento é proporcional à sexta potência do diâmetro da partícula e, por menor que seja a fração grossa, desloca a intensidade para valores elevados (MALVERN INSTRUMENTS, 2004).

A dependência do tipo de base em relação ao diâmetro deve portanto, ser considerada durante as análises de DTPs que possuam um amplo intervalo entre o diâmetro mínimo e o máximo. A definição de qual base será abordada depende das técnicas escolhidas e do objetivo do estudo (ALLEN, 2003).

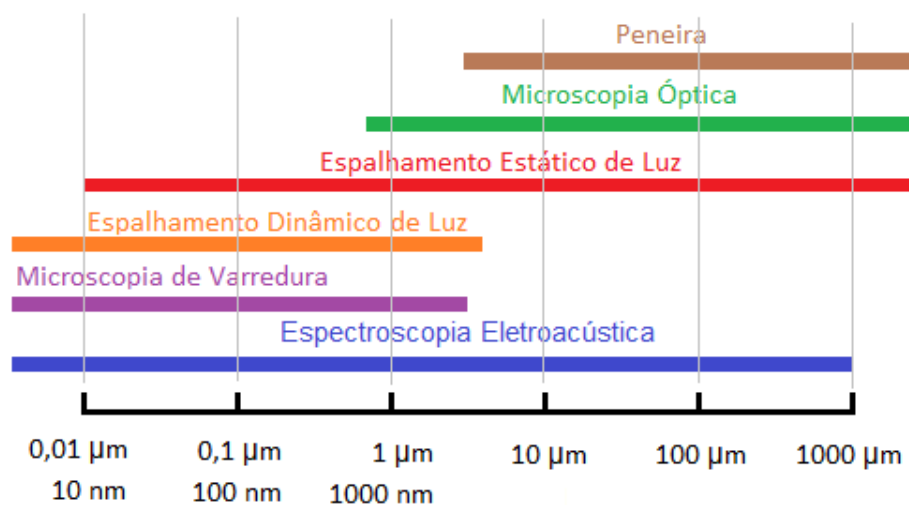
2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS COLOIDAIS

Técnicas de medição adequadas devem ser empregadas para determinar o tamanho mínimo ou máximo das partículas ou todo o intervalo de DTP em um processo de moagem. Alguns métodos de análise de DTP consideram apenas propriedades do material, como densidade, concentração de sólidos (C_s),

opacidade, índice de refração, etc. (MÜLLER et al., 2004). Há métodos que consideram apenas as propriedades do meio líquido, tais como viscosidade, índice de refração, densidade, etc. Mas também existem técnicas que necessitam de informações das partículas e do líquido para a análise da DTP como por exemplo a espectroscopia eletroacústica.

Nenhum instrumento é capaz de medir por si só uma ampla gama de propriedades, sendo comum a escolha de mais de uma técnica, que sejam adequadas para a faixa de tamanho desejável (SCOTT, 2008). Algumas das técnicas de medição de tamanho de partícula mais comumente empregadas estão apresentadas na Figura 8, onde é possível observar os limites máximo e mínimo de tamanho mensurável para cada técnica.

Figura 8 – Comparativo entre limites de técnicas de medição de DTP



Fonte: Adaptado de PARTICLE SCIENCES, 2006; TREVIRANUS, 2012

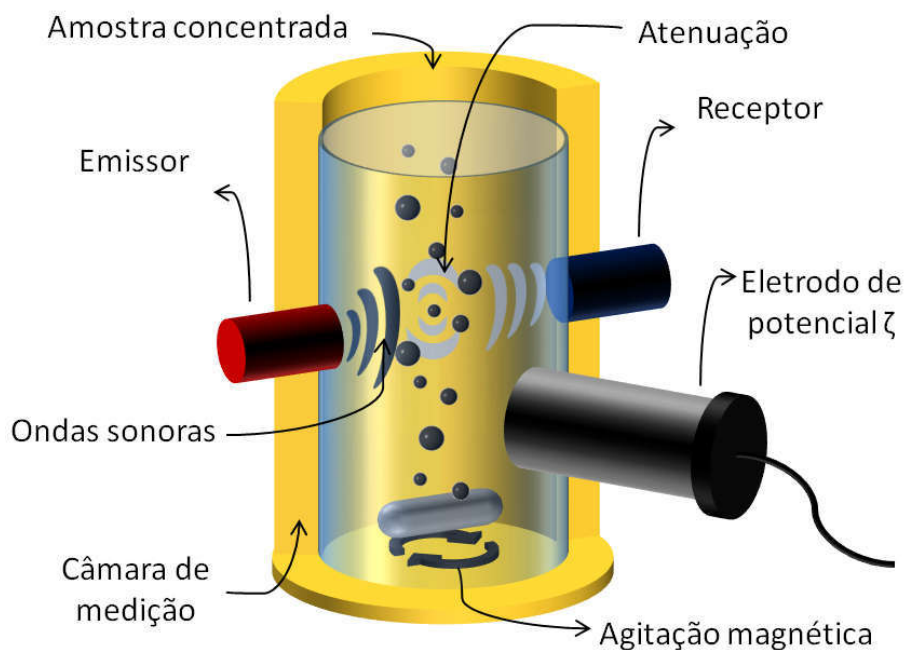
Como são baseadas em teorias distintas, certamente haverá diferenças nos resultados de tamanho médio obtidos por cada técnica (JILLAVENKATESA; DAPKUNAS; LUM, 2001). A comparação entre técnicas deve ser feita com a indicação dos métodos de medição empregados. É imprescindível que cada técnica a ser utilizada seja avaliada quanto às limitações para validação dos resultados (MÜLLER et al., 2004).

2.6.1 Espectroscopia Acústica e Eletroacústica (AES)

As técnicas baseadas na espectroscopia por ultrassom ou eletroacústica, neste trabalho representadas como AES (do inglês *Acoustic and Electroacoustic Spectroscopy*), caracterizam o tamanho de partícula e o potencial ζ de suspensões sem a necessidade de diluição da amostra (DUKHIN et al., 2000).

Os dois métodos de caracterização distintos baseados em ultrassom são o acústico e o eletroacústico (DUKHIN; GOETZ, 2010). Na teoria acústica, como ilustrado na Figura 9, um emissor gera um pulso de ultrassom que interage com partículas dispersas enquanto se propaga através do meio líquido. As partículas movem-se fora de fase em relação ao meio sob a influência de uma onda acústica se as densidades da partícula e do líquido diferem entre si (DUKHIN; GOETZ, 2001). O pulso sonoro emitido atenua, ou seja, perde energia durante o trajeto, e é então detectado por um receptor.

Figura 9 - Configuração dos componentes do espectrômetro DT-1202



Fonte: Autor

A partir das amplitudes das ondas iniciais e finais, um coeficiente de atenuação é registrado e um espectro de atenuação é gerado (RICHTER; BABICK; STINTZ, 2006). O tamanho da partícula é calculado a partir do espectro, assumindo

modelos que descrevem a atenuação do som com base em propriedades do material analisado. Uma análise de erro feita pelo programa do instrumento determina qual DTP (monomodal ou multimodal) melhor se ajusta aos dados experimentais e o resultado final é expresso em base mássica, equivalente à base volumétrica (DUKHIN; GOETZ, 1999).

A teoria acústica desenvolvida por Epstein e Carhart, Allegra e Hawley, denominada "teoria ECAH", leva em consideração os mecanismos de atenuação intrínsecos α_{int} , térmico α_T , viscosos α_{visc} e de espalhamento α_{esp} (DUKHIN et al., 2000). A atenuação do som total é considerada como a soma dos quatro mecanismos independentes (DUKHIN; GOETZ, 2010):

$$\alpha = \alpha_{int} + \alpha_T + \alpha_{visc} + \alpha_{esp} \quad (6)$$

Já a teoria eletroacústica possibilita a determinação do potencial ζ através da corrente vibracional coloidal, CVI. A vibração acústica perturba a dupla camada elétrica das partículas, gerando dipolos. Conseqüentemente um campo elétrico CVP e uma corrente elétrica CVI são originados no meio de propagação (DUKHIN; GOETZ, 1998). A teoria eletroacústica sugere a seguinte expressão para o cálculo da CVI em sistemas polidispersos:

$$CVI = \frac{9\epsilon_m \epsilon_0 \zeta (\rho_s - \rho_m)}{4\rho_s \eta} \frac{\varphi}{1 + 0,5\varphi} \frac{\sum_{i=1}^N \frac{\rho_s \varphi_i h(s)}{j(1-\varphi)sl(s) \left(\rho_p - \rho_m \left(\frac{3H(s)}{2l(s)} + 1 \right) \right)}}{1 - \frac{\rho_p}{1-\varphi} \sum_{i=1}^N \frac{\left(\frac{3H(s)}{2l(s)} + 1 \right) \varphi_i}{\rho_p - \rho_m \left(\frac{3H(s)}{2l(s)} + 1 \right)}} \quad (7)$$

onde ρ_s , ρ_m e ρ_p são as densidades da suspensão, meio líquido e partícula respectivamente, η é a viscosidade dinâmica em Pa·s, j é um número imaginário, φ e φ_i são a fração volumétrica total e de cada fase dispersa respectivamente; h , H e l são equações em função de s , que é definido por $r\sqrt{\omega_0 \rho_m / 2\eta}$, onde r é o raio da partícula em m e ω_0 é a frequência da onda sonora em Hz (DUKHIN; GOETZ, 2010).

A AES deve ser considerada como uma técnica complementar para situações onde ocorram desvantagens de outras técnicas e não como sua

substituta. Segundo Povey (2013), uma combinação de difração de luz e atenuação de ultrassom possibilita a caracterização mais precisa de sistemas dispersos.

A concentração de sólidos C_s é um parâmetro essencial na AES, pois afeta a atenuação em suspensões. É possível caracterizar frações volumétricas de 0,1 %vol até 40 %vol (DUKHIN et al., 2000; O'BRIEN; CANNON; ROWLANDS, 1995). Em baixas concentrações de sólidos o dimensionamento torna-se mais desafiador pela presença de bolhas que dispersam fortemente o som e tendem a dominar o espectro medido (POVEY, 2013). Segundo Hipp (1999), suspensões com C_s acima de 8 %m. podem porém sofrer influência nos resultados por parte de efeitos de múltiplas partículas como dispersão múltipla e interações partícula-partícula, pois a teoria ECAH assume a superposição simples do comportamento de partículas isoladas (HIPPI; STORTI; MORBIDELLI, 1999; INAM, 2010).

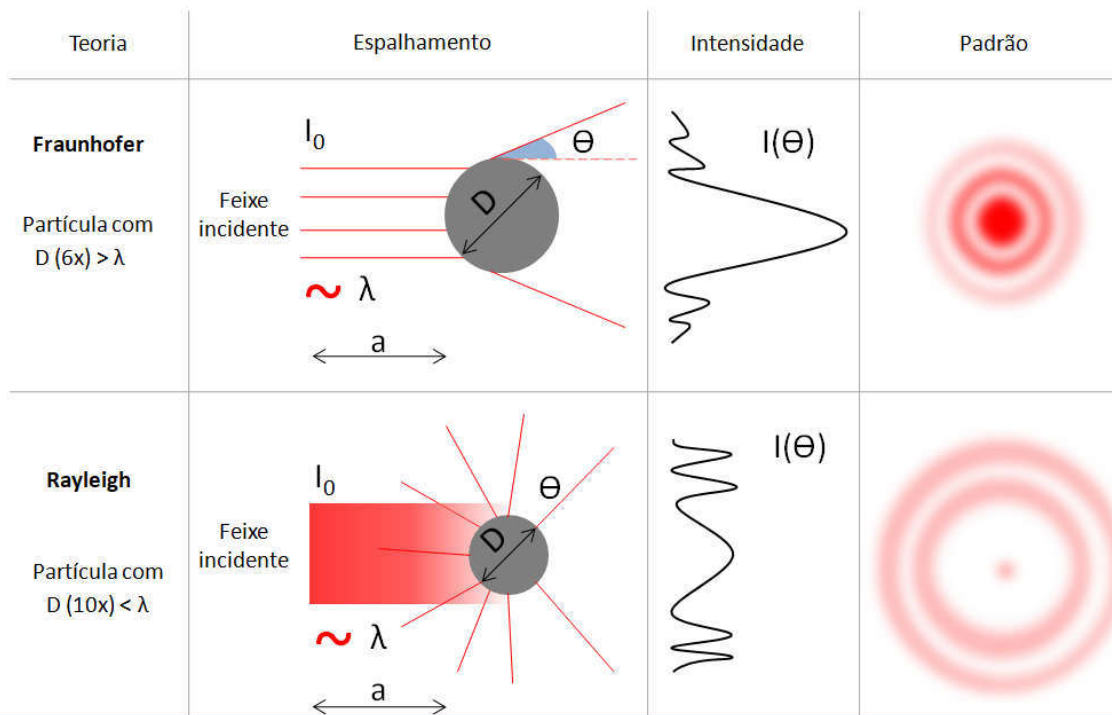
2.6.2 Espalhamento de Luz Estático (SLS)

O espalhamento de luz estático (SLS) é descrito como uma técnica rápida e reprodutível, amplamente utilizada para determinar o tamanho de partícula de materiais particulados (MA et al., 2000).

A interação entre uma partícula e a luz incidente sobre ela dá origem a fenômenos de espalhamento, como difração, refração, reflexão e absorção (JILLAVENKATESA; DAPKUNAS; LUM, 2001). A luz espalhada é coletada por um detector para que uma distribuição de intensidade de espalhamento seja medida e um padrão de espalhamento calculado (ANNAPRAGADA; ADJEI, 1996). O padrão experimental é comparado com padrões teóricos baseados em teorias de difração que melhor se ajustam para conversão em uma DTP (MIMOUNI et al., 2009).

O padrão de espalhamento depende do tamanho da partícula e do comprimento de onda incidente (KECK; MÜLLER, 2008). A Figura 10 apresenta esta dependência. Partículas grandes dispersam a luz em pequenos ângulos com alta intensidade enquanto que partículas pequenas dispersam a luz em ângulos maiores com baixa intensidade (INAM, 2010). O padrão produzido por uma partícula esférica consiste de uma série de bandas concêntricas que diminuem de intensidade com o aumento da posição radial (BLACK; MCQUAY; BONIN, 1996).

Figura 10 – Espalhamento de luz de uma partícula esférica



Fonte: Adaptado de HORIBA, 2012

Quando uma partícula é aproximadamente 5 a 6 vezes maior que o comprimento de onda incidente, a difração Fraunhofer é aplicada. Tal difração é caracterizada por forte dispersão frontal e fraca retrodispersão, motivo pelo qual apenas a difração, dentre os fenômenos de espalhamento, é considerada na teoria Fraunhofer (KECK; MÜLLER, 2008). O padrão da difração Fraunhofer depende somente do tamanho de partícula e independe das propriedades ópticas do material.

A Equação (8) descreve a intensidade I em uma distribuição angular θ , $I(\theta)$, para uma partícula esférica opaca:

$$I(\theta) = I_0 \cdot \frac{(1 + \cos^2 \theta)}{a^2} \cdot \left(\frac{m_p^2 - 1}{m_p^2 + 2} \right)^2 \cdot \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \cdot \left(\frac{D_p}{2} \right)^6 \quad (8)$$

onde I_0 é a intensidade de difração do feixe incidente, λ é o comprimento de onda do laser em m, a é a distância da fonte do laser em relação à partícula em m, e D_p é o diâmetro da partícula em m (BOHREN; HUFFMAN, 1983).

A teoria Rayleigh, assim como a teoria Lorenz-Mie, descreve a distribuição de intensidade da luz espalhada considerando todos os fenômenos de dispersão e

não apenas a difração (JONES, 1999). Partículas 10 vezes menores do que o comprimento de onda da luz incidente mostram espalhamento Rayleigh, e as partículas intermediárias entre as teorias Fraunhofer e Rayleigh apresentam espalhamento Lorentz-Mie (KECK; MÜLLER, 2008).

À medida que partículas abaixo do critério da teoria Fraunhofer são caracterizadas, o índice de refração da partícula torna-se fundamental (HAYAKAWA; NAKAHIRA; TSUBAKI, 1995). Keck e Müller (2008) descreveram a equação de Lorenzt-Mie de uma maneira simplificada:

$$I(\theta) = F \left\{ \underbrace{(k^2 D_p^4 J_1^2 \theta^{-1})}_{\text{Termo Fraunhofer}} + [K_1 \theta]^1 + [K_2 \theta]^3 + [K_3 \theta]^5 + \underbrace{(k^4 D_p^6 (m_p - 1)^2 \theta^6 / 8\pi^2)}_{\text{Termo Rayleigh}} \right\} \quad (9)$$

onde F é o fluxo de luz incidente por área, k e K são constantes da equação, D_p é o diâmetro da partícula em m, θ é o ângulo de espalhamento e m_p é o índice de refração da partícula. As teorias Fraunhofer e Lorenz-Mie podem ser aplicadas em conjunto de modo a elevar a precisão das medidas (SAVEYN et al., 2002).

De acordo com as Equações (8) e (9), a intensidade da difração depende na sexta potência do tamanho das partículas. Em DTPs com elevada fração de tamanhos grossos em relação às partículas menores, a difração Fraunhofer acarreta em alta intensidade em baixos ângulos e induz a superestimação das partículas maiores. Isto compromete a leitura dos demais fenômenos de espalhamento necessários para medir tamanhos finos (BOHREN; HUFFMAN, 1983).

Na medição da DTP por SLS, a concentração de partículas não deve ser excessiva por causa da influência da dispersão múltipla nos resultados. Dispersão múltipla refere-se ao fenômeno onde a luz dispersa de uma partícula interage com outra partícula e se dispersa novamente (JILLAVENKATESA; DAPKUNAS; LUM, 2001). O feixe de laser é obscurecido à medida que partículas são adicionadas ao instrumento. Este método permite dosar o volume de amostra, sendo recomendado um obscurecimento entre 8% e 12% (BLOTT et al., 2004).

A incapacidade da técnica SLS de analisar dispersões concentradas ocorre porque os métodos utilizados assumem dispersão única e altas concentrações levam a dispersões múltiplas que causam uma superestimação de finos (MA et al., 2000). Segundo Inam (2010), a diluição da amostra pode porém causar

aglomeração ou desaglomeração de partículas, fornecendo diâmetros equivalentes incorretos.

É desejável que existam partículas individuais e não sob a forma de aglomerados. Um tratamento ultrassônico pode auxiliar na desaglomeração, embora alguns materiais experimentem o efeito contrário (BLOTT et al., 2004), de modo que a avaliação de cada caso deve ser considerada.

2.6.3 Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

Colóides e nanopartículas espalham fracamente a luz incidente, dificultando a leitura da DTP pela técnica SLS. À medida que o diâmetro de partícula diminui, a intensidade de espalhamento também diminui até que não possa mais ser detectada de forma confiável (SCOTT, 2008).

O espalhamento de luz dinâmico (DLS), comumente referenciado como Espectroscopia de Correlação de Fótons (PCS) quando observado em função do tempo, é uma técnica não-invasiva que permite determinar tamanhos de partículas coloidais e o potencial ζ através da interação da luz com partículas em movimento browniano. Possui teorias bem estabelecidas, rápida resposta e uma demanda quantidade reduzida de amostra (NETZSCH, 2017). Quando a intensidade é observada em termos de variação de frequência, é empregado o método de Espectro de Frequência de Potência (FPS). O sinal de intensidade detectado é transformado matematicamente em um espectro de potência de frequência, o que fornece diretamente uma DTP por minimização iterativa de erro (FREUD, 2014). A teoria DLS foi construída sobre a teoria clássica de dispersão da luz datada por Rayleigh em 1871. Em 1908, Einstein já havia relacionado o coeficiente de difusão com o tamanho das partículas. Com o advento do laser, Pecora (1985) foi pioneiro do espalhamento de luz dependente do tempo no início dos anos 60 (TSCHARNUTER, 2000).

Nanopartículas em suspensão apresentam movimentos aleatórios translacionais e rotacionais devido à constante colisão com as moléculas do solvente e assim difundem-se através do meio líquido (BECKMAN COULTER, 2011). É possível estimar o tamanho de uma partícula através de seu movimento browniano. O coeficiente de difusão D aumenta com a redução do diâmetro

hidrodinâmico da partícula d_h , de acordo com a equação de Stokes-Einstein (PECORA, 1985):

$$D = \frac{k_b \cdot T}{3\pi \cdot d_h \cdot \eta} \quad (10)$$

onde $k_b = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta em K e η é a viscosidade do meio.

O diâmetro hidrodinâmico é composto pela partícula e a pela dupla camada elétrica que esta possui, pois os íons adsorvidos no interior da camada difusa também participam da movimentação browniana. É comum, portanto, que o d_h seja maior que o diâmetro das partículas propriamente ditas (TSCHARNUTER, 2000). O d_h varia dependendo da força iônica. Uma baixa concentração de íons estende a dupla camada, diminui a velocidade de difusão e aparenta maior d_h , enquanto que altas concentrações comprimem a camada iônica e reduzem o d_h (NETZSCH, 2017).

A concentração de sólidos também interfere na medição de tamanho de partícula por DLS. Elevada C_s causa espalhamento múltiplo e o sinal de intensidade de espalhamento coletado superestima tamanhos menores de partículas. A C_s deve ser suficientemente baixa para evitar o espalhamento múltiplo e deve ser suficientemente alta, já que amostras diluídas em excesso não espalham suficientemente a luz (BHATTACHARJEE, 2016; TSCHARNUTER, 2000).

Quando um feixe de luz monocromática interage com partículas, são obtidas intensidades de espalhamento. Este método de leitura depende apenas do espalhamento e é conhecido como homódino (PECORA, 1985). O sinal medido é geralmente processado por um dos dois modos, autocorrelação baseada no domínio do tempo ou espectro no domínio da frequência. Além do espalhamento de luz, a retrodispersão também pode ser coletada e adicionada à luz espalhada como um aprimoramento óptico para detecção da variação de frequência do sinal. Este aproveitamento da retrodispersão é conhecido como sistema heteródino (FREUD, 2014).

Pelo espectro de frequência, FPS (do inglês *Frequency Power Spectrum*), um sinal flutuante é produzido, contendo a distribuição das frequências das intensidades originadas do movimento browniano. É determinado através da transformada de Fourier do sinal captado (MICROTRAC, 2002). Se o método de

detecção é heteródino, o espectro de potência P é calculado a partir da frequência característica ω_0 conforme a Equação (11) (MICROTRAC, 2002).

$$P(\omega_p) = I_r \langle I \rangle \frac{2\omega_i}{\omega_p^2 + (\omega_i^2)} \quad (11)$$

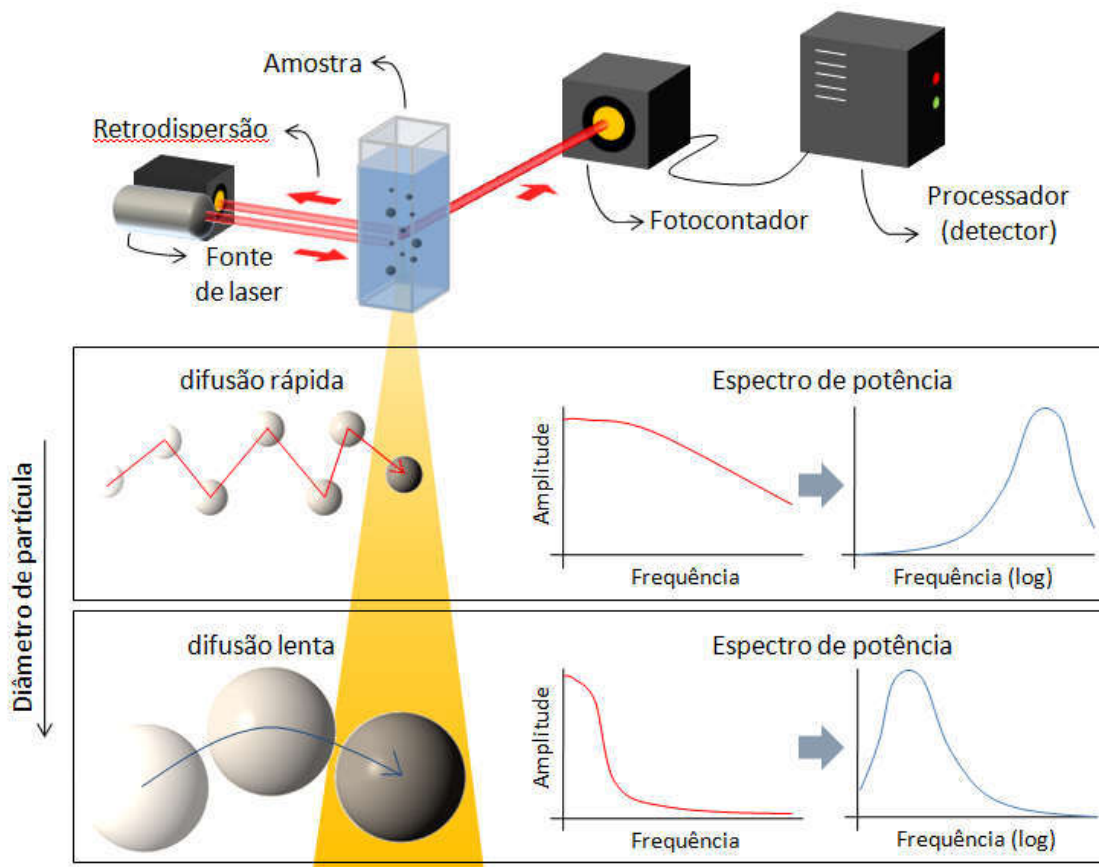
onde ω_p é a frequência do sinal da amostra, I_r é a intensidade da retrodispersão, I é a intensidade da luz espalhada e ω_i é a frequência característica, dependente dos parâmetros da Equação (12):

$$\omega_i = \frac{8\pi}{r} \frac{k_b T}{\eta 3\lambda^2} \text{sen}^2(\theta/2) \quad (12)$$

onde r é o raio da partícula, $k_b = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta em K, η é a viscosidade do meio líquido e λ é o comprimento de onda do laser incidente (FREUD, 2014).

A Figura 11 ilustra o FPS para diferentes tamanhos de partícula. A luz incidente é espalhada em diversos ângulos conforme espalhamento Rayleigh. Devido ao movimento browniano, a distância entre as partículas muda constantemente e isso resulta em um efeito Doppler entre a frequência da luz incidente e a frequência da luz espalhada. Como a distância entre as partículas afeta a sobreposição de fases da luz espalhada, o padrão de espalhamento apresenta flutuações de intensidade à medida que as partículas mudam de posição. Partículas maiores causam brusca queda do sinal em função da frequência, o que evidencia a dependência inversamente proporcional ao raio da partícula, expressa na Equação (12). As curvas lorentzianas à direita na Figura 11 são obtidas após a conversão logarítmica e são utilizadas para relacionar o espectro obtido com a distribuição relativa do tamanho de partícula.

Figura 11 – Fenômenos da intensidade de espalhamento causado pelo movimento browniano no domínio da frequência (FPS)



Fonte: Adaptado de FREUD, 2014

O limite inferior de detecção é menor para a técnica DLS, enquanto o limite superior de detecção é maior na técnica SLS. A técnica DLS é portanto mais confiável para nanopartículas menores do que 50 nm, enquanto que para partículas maiores do que 1 μm a técnica SLS é mais adequada. A teoria Rayleigh, ou seja, a luz espalhada por partículas muito menores do que o comprimento de onda do feixe incidente, é proporcional à sexta potência do diâmetro da partícula (BOHREN; HUFFMAN, 1983). Portanto, uma partícula de 50 nm espalha apenas cerca de 1,5% da quantidade de luz espalhada por uma partícula de 100 nm (BHATTACHARJEE, 2016; SCOTT, 2008). Em DTPs que apresentam mais de uma intensidade em diferentes porções da distribuição, a técnica é sensível a partículas grandes dentre as partículas reduzidas. As DTPs obtidas por DLS apresentam picos bem definidos no valor de tamanho médio de partícula, desejável para suspensões monodispersas (TSCHARNUTER, 2000).

2.6.4 Adsorção Multimolecular de Gás

Segundo Mucsi (2013), sugere-se a utilização da área superficial específica (SSA) como a característica que melhor representa a fineza do pó em suspensão. Isso se deve ao fato de que a fração fina é gerada a partir das frações de tamanho grosso, onde a fração fina constitui o principal agente no aumento da reatividade superficial.

Os estudos de Langmuir em 1916, a partir das conclusões de Lord Rayleigh sobre a interação de água e filmes de óleos polares, trouxeram uma mudança radical na abordagem da ciência da superfície. Langmuir propôs que o fenômeno de adsorção de gases em superfícies líquidas e sólidas envolve normalmente a formação de uma camada monomolecular de gás. Todavia em 1937, Brunauer e Emmett notaram que a adsorção de diferentes gases apresentava características distintas e que nem sempre se restringiam a uma monocamada de gás. Em 1938, a publicação da teoria BET (Brunauer, Emmett e Teller), também conhecida como Teoria da Adsorção Multimolecular, culminou com a identificação do estágio de formação da monocamada gasosa e do estágio no qual se inicia a adsorção por multicamadas na área superficial de um sólido (ROUQUEROL et al., 2013).

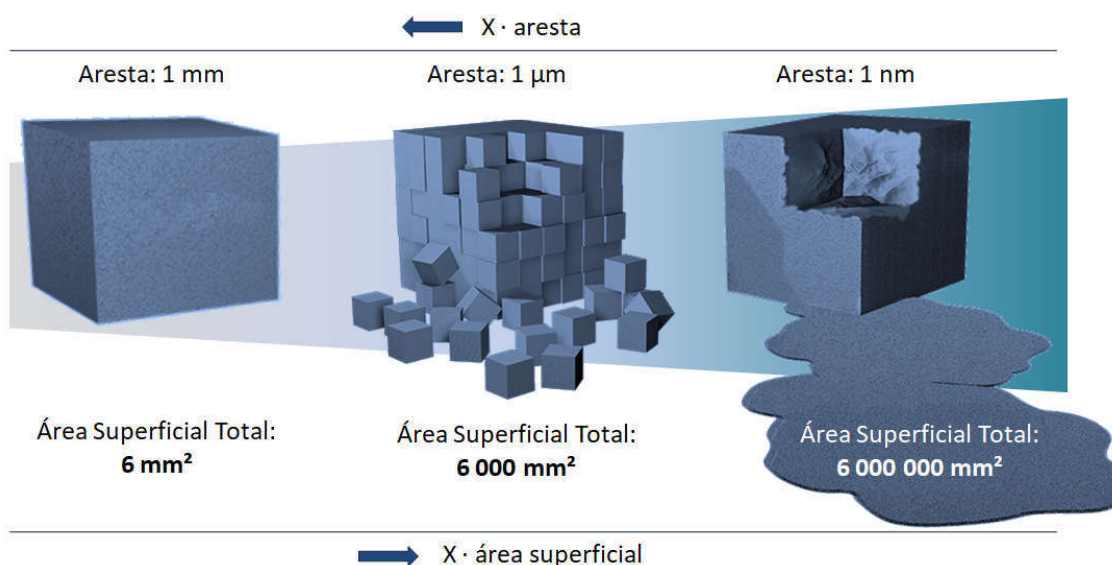
Processos de cominuição reduzem os tamanhos das partículas ao mesmo tempo em que elevam os valores de área superficial do produto moído pela formação de novas regiões interfaciais, como ilustrado na Figura 12.

Se um cubo com aresta de 1 mm e área superficial de 6 mm² é dividido em cubos menores, cada um com 1 µm de aresta, serão formadas novas áreas superficiais equivalentes a 6000 mm². Sempre que ocorre cominuição, há aumento na área superficial devido às novas partículas produzidas; a redução da aresta em mil vezes resulta em aumento da área superficial em mil vezes (LOWELL et al., 2012).

A área de superfície de uma partícula apresenta-se como a interface desta com o ambiente, onde interações de carga iônica de um sólido em meio líquido ocorrem (NADERI, 2015). Os átomos na superfície de um sólido estão incompletamente ligados e apresentam alta reatividade superficial. Devido às forças de van der Waals, ocorre a atração de moléculas do ambiente na superfície do sólido, processo definido como adsorção superficial (MICROMERITICS, 2014).

Adsorção é o acúmulo de material em uma interface entre duas fases, enquanto que a dessorção ocorre durante a subtração deste material. Os termos adsorvente e adsorbato referem-se ao material sólido no qual ocorre adsorção e à substância no estado adsorvido, respectivamente (ROUQUEROL et al., 2013). Na interface gás-sólido, a quantidade de adsorbato é descrita pela curva isotérmica de adsorção, que é uma função da quantidade adsorvida *versus* a pressão parcial à temperatura constante. Assim, sabe-se que a adsorção é dependente da pressão, temperatura e força das interações intermoleculares interfaciais (LOWELL et al., 2012).

Figura 12 – Relação entre redução de tamanho e aumento de área superficial



Fonte: Adaptado de PREEYA; GUPTA, 2019

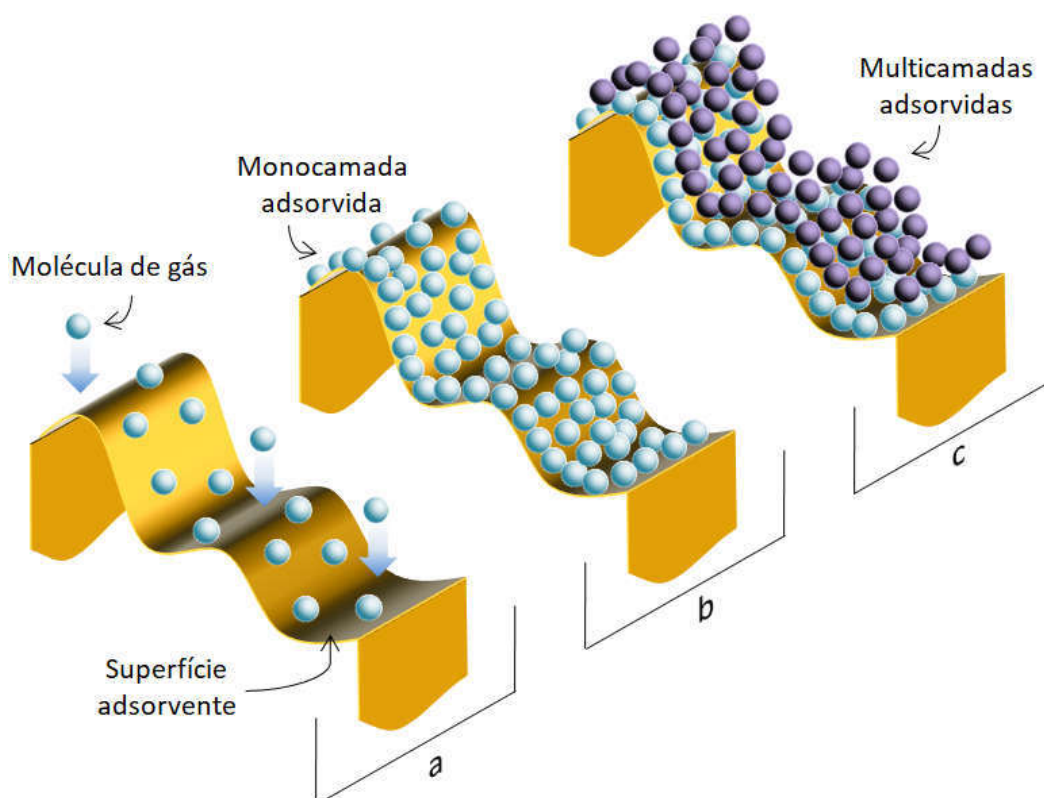
A adsorção superficial pode ocorrer por dois mecanismos: fisissorção e quimissorção. São distintos pela natureza das atrações entre molécula e superfície, sendo o primeiro uma interação física fraca enquanto o segundo interage via ligação química (NADERI, 2015).

Na quimissorção, há um rearranjo substancial da densidade eletrônica relacionada com interações químicas, descrito como um fenômeno dissociativo e irreversível. Além disso, a quimissorção é necessariamente restrita a uma única camada de adsorbato superficial quimicamente ligado (LOWELL et al., 2012).

As forças de van der Waals na fisissorção não acarretam mudanças estruturais do adsorvente, sendo um processo reversível onde a dessorção pode ser induzida pelo aumento da temperatura ou redução da pressão de vapor. Ao contrário

da quimissorção, a fisissorção pode levar à cobertura da superfície por mais de uma camada de adsorbato, conforme ilustrado na Figura 13. Durante a fisissorção, os primeiros locais a serem cobertos (a) são os mais energéticos como poros e bordas de degraus de superfície. À medida que a pressão é aumentada, a superfície adsorvente torna-se revestida com mais moléculas de adsorbato (b). O progressivo aumento da pressão de gás após a formação da monocamada causa o surgimento de multicamadas adsorvidas (c) (LOWELL et al., 2012).

Figura 13 – Fisissorção de moléculas gasosas em adsorvente sólido



Fonte: Adaptado de MICROMERITICS, 2014

A área superficial de um sólido pode portanto ser determinada pela adsorção física de um gás em sua superfície. Para tal, as amostras sólidas devem ser pré-tratadas pela aplicação de calor, vácuo ou fluxo de gás. Do contrário, valores de área superficial podem apresentar-se abaixo do real, pois uma área indeterminada da superfície estará coberta por contaminantes previamente adsorvidos oriundos de exposição atmosférica (NADERI, 2015). Sob vácuo, o sólido analisado é resfriado a uma temperatura criogênica (-195°C). A amostra é então exposta a um adsorbato,

geralmente um gás inerte como o nitrogênio. O gás inicia a condensação à medida que a pressão aumenta até que a saturação seja atingida, momento este em que todos os poros do material são preenchidos com o adsorbato no estado líquido. A pressão do gás é então reduzida controladamente e o adsorbato inicia a evaporação. A quantidade adsorvida a cada pressão e temperatura lidas define uma curva de adsorção, que possibilita determinar a quantidade de gás necessário para formar uma monocamada superficial na amostra (MICROMERITICS, 2014).

Na realidade uma única camada monomolecular perfeita nunca será formada e não existe uma pressão definida para que apenas uma monocamada completa esteja fisicamente adsorvida. A teoria BET permite uma determinação experimental do número de moléculas necessárias para formar uma monocamada de adsorbato. A teoria assume que as moléculas de adsorbato logo acima à monocamada estão em equilíbrio dinâmico com o gás e portanto mostram variações dos locais cobertos, mas o número de moléculas em cada camada permanecerá constante (LOWELL et al., 2012).

A Equação (13) é conhecida como equação BET na forma linear:

$$\frac{1}{V_g(x-1)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{x(c-1)}{V_m \cdot c} \quad (13)$$

onde V_g é o volume de gás adsorvido a uma determinada pressão, V_m é o volume da monocamada e x é a pressão relativa P/P_0 expressa pela razão entre a pressão real do gás P e a pressão de vapor P_0 do adsorbato (WEBB; ORR, 1997). A constante c está relacionada com a força de adsorção adsorbato-adsorvente, ou seja, com o calor da adsorção:

$$c \propto \exp \frac{q_1 - q_L}{RT} \quad (14)$$

onde q_1 é o calor de adsorção da primeira camada, q_L o calor de liquefação da adsorção, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta (WEBB; ORR, 1997).

Um gráfico de $x/V_g(1-x)$ como ordenada e x como abscissa fornece uma linha reta sobre o intervalo $0,05 \leq x \leq 0,35$, onde a inclinação α e o intercepto β podem ser extraídos do gráfico linear resultante.

$$\alpha = \frac{c-1}{V_m \cdot c} \quad (15)$$

$$\beta = \frac{1}{V_m \cdot c} \quad (16)$$

O volume V_m e a constante c podem ser então assim determinados:

$$V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad (17)$$

A área superficial específica SSA é então calculada como sendo

$$SSA = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A_t}{V_M \cdot m_s} \quad (18)$$

onde N_A é o número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), A_t é a área de seção transversal efetiva de uma molécula adsorvida, V_M é o volume molar de uma molécula adsorvida e m_s é a massa do adsorvente (LOWELL et al., 2012; NADERI, 2015).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

De modo a facilitar o entendimento da metodologia empregada, a Figura 14 apresenta um fluxograma que resume os tópicos abordados neste capítulo.

3.1 MATÉRIA-PRIMA

A sílica (α -SiO₂) utilizada neste trabalho possui 99,7% de pureza e densidade aparente de 0,75 a 0,95 g/cm³ (BRASILMINAS, 2007). Segundo o fabricante, o produto foi submetido à moagem primária, micronização, moagem a seco em moinho de jatos e peneirado em malha 25 μ m (#500 mesh), com 0,1 %m. retido.

Todas as suspensões de sílica foram formuladas em base mássica e preparadas com água milli-Q (modelo Direct-Q, Merck, Alemanha) que apresenta condutividade elétrica de $0,05 \pm 0,01 \mu\text{S/cm}$ a 25 °C.

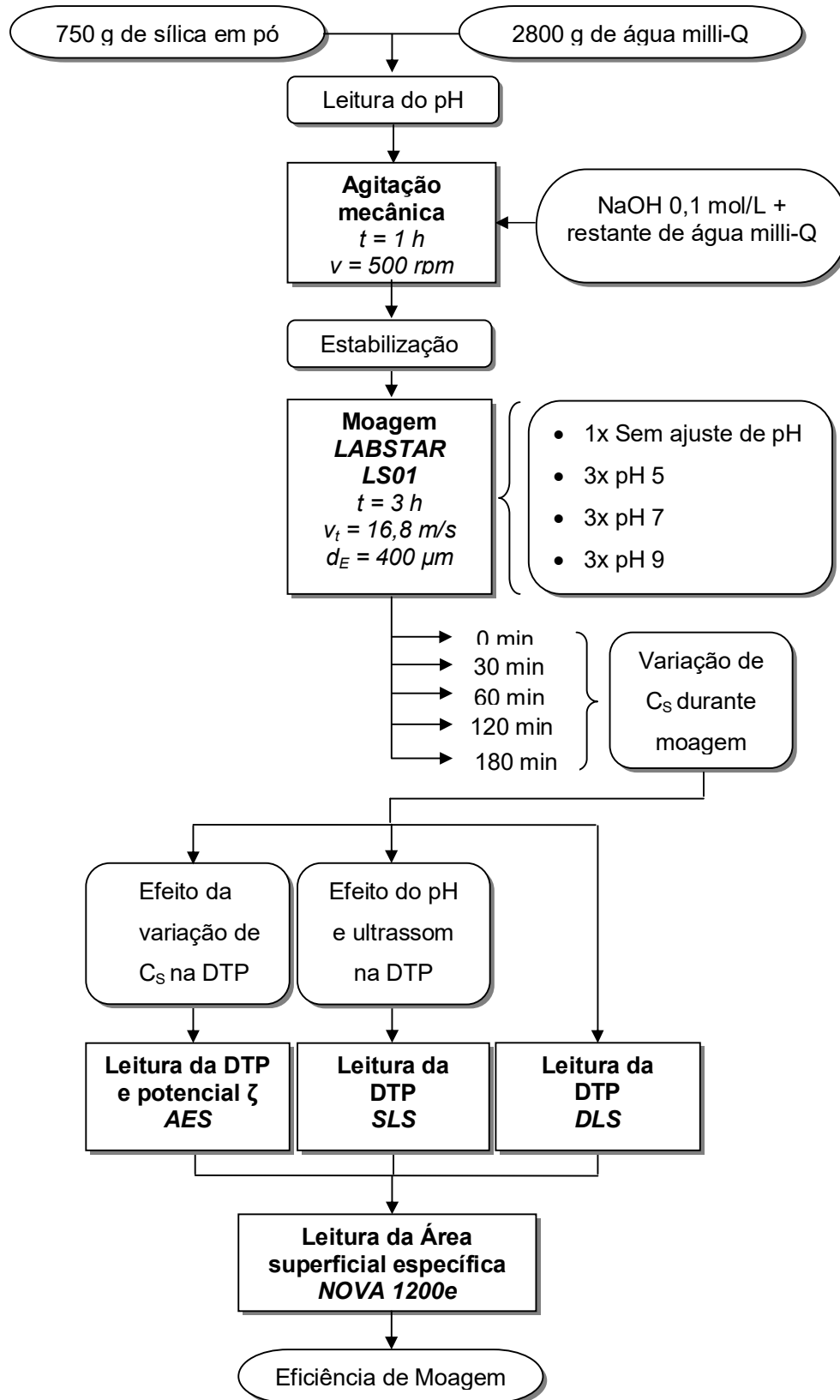
3.2 PROCESSO DE MOAGEM

3.2.1 Preparo das Suspensões

Para uma concentração de sólidos de 20 %m., suspensões com aproximadamente 750 g de sílica em pó e 3000 g de água foram utilizadas em cada moagem. As pesagens do pó de sílica e da água foram realizadas em balança digital, com capacidade de leitura de 5200 g e resolução de 0,01 g (M5202, Bel Engineering, Itália).

Para avaliar o efeito da estabilização eletrostática da suspensão durante a moagem, foram selecionados valores de pH com base nos potenciais ζ da SiO₂ (partículas) e da ZrO₂+Y₂O₃ (esferas). De acordo com a Figura 5, em pH 9, há repulsão entre as partículas e as esferas, pois ambas apresentam potencial ζ negativo. Em torno de pH 7, as forças entre as partículas e as esferas são apenas levemente repulsivas. Já em pH 5, com o potencial ζ negativo para a SiO₂ e positivo para a ZrO₂+Y₂O₃, as forças de atração predominam. Foi necessário ajustar o pH inicial das suspensões para que os pHs em $t = 180$ min estabilizassem próximos de 5, 7 e 9.

Figura 14 – Fluxograma da metodologia



Inicialmente, 750 g de sílica foram adicionadas a 2800 g de água milli-Q sob agitação mecânica a 500 rpm por haste agitadora com hélice de três pás modelo R1381 (RW20, IKA, Alemanha). Após agitação por aproximadamente 1 h para estabilização do pH da suspensão, ocorreu ajuste do pH para o valor desejado por meio da adição de NaOH 1 mol/L. O controle do pH foi realizado com pHmetro de bancada (InoLab pH 720, WTW, Alemanha) com sonda de temperatura embutida.

As quantidades de NaOH para cada pH estão descritas na Tabela 1. De acordo com cada quantidade de solução necessária para estabilização do pH, água milli-Q foi adicionada para obter uma $C_S = 20$ %m., conforme tabela. Permitiu-se novamente a estabilização do pH da suspensão após 1 h de agitação mecânica.

Tabela 1 – Solução e água milli-Q adicionadas às suspensões

pH final	pH inicial	Solução [g]	Água milli-Q adicionada [g]
Sem ajuste	7,75	-	-
5	9,18	1 (NaOH 1 mol/L)	199
7	11,62	22 (NaOH 1 mol/L)	178
9	12,45	135,75 (NaOH 1 mol/L)	65,25

Fonte: Autor

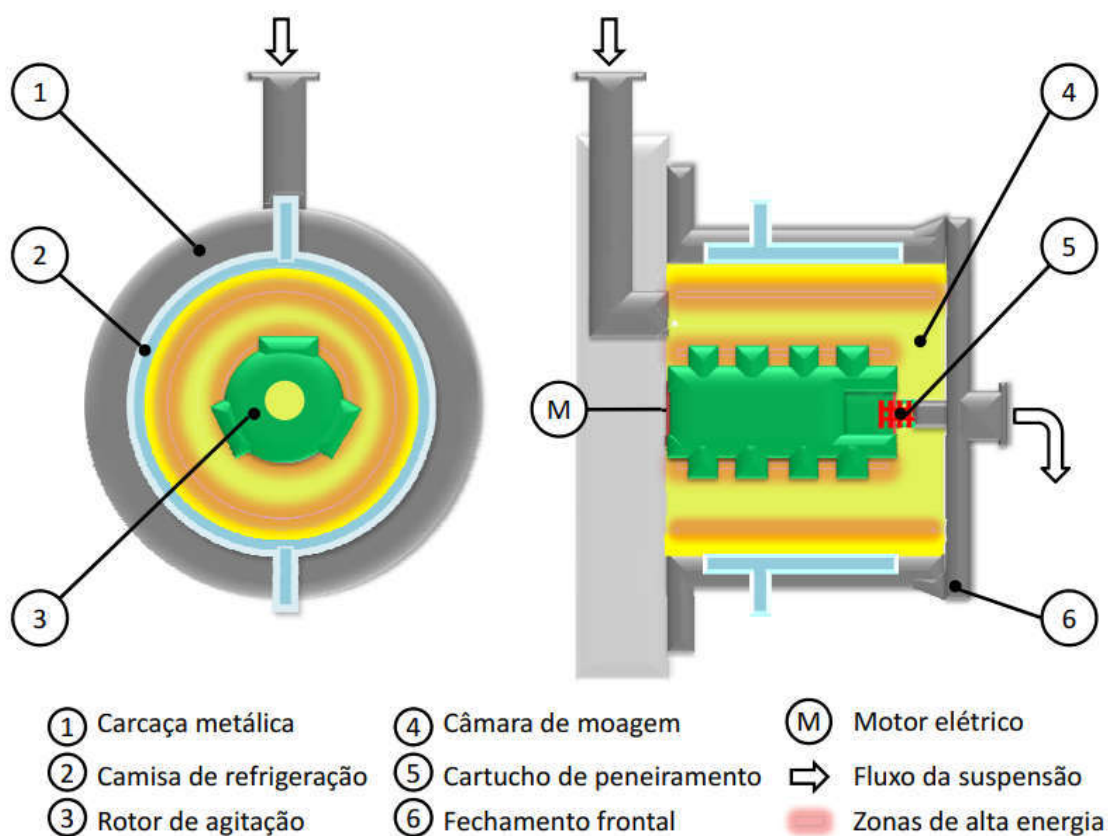
3.2.2 Moagem em Moinho Agitador de Esferas

A moagem foi realizada em moinho agitador de esferas modelo Labstar LS01 (Netzsch, Brasil). Conforme ilustra a Figura 15, o moinho é composto por uma unidade de moagem com motor elétrico de 3 kW e velocidade de rotação ajustável entre 1000 e 4500 rpm. A câmara de moagem cilíndrica, com capacidade de 0,55 L, é revestida internamente com material à base de zircônia. Um tanque de 6,8 L com agitador mecânico e uma bomba pneumática de diafragma circulam a suspensão pela câmara de moagem. A câmara de moagem e o tanque são providos de compartimento para líquido refrigerante, possibilitando o controle de temperatura da suspensão durante a moagem.

Como meio de moagem foram utilizadas esferas de zircônia (ZrO_2) estabilizada com 5 %m. de ítria (Y_2O_3) fornecidas pela empresa Netzsch. As esferas de moagem possuem densidade de $3,7$ g/cm³ (NETZSCH, 2010).

Os parâmetros de moagem adotados foram aqueles utilizados por Brunatto (2017), considerados adequados para a produção de sílica submicrométrica em moinho agitador de esferas Labstar LS01. Foram utilizadas esferas de moagem com diâmetro $d_E = 400 \mu\text{m}$, velocidade de rotação $v_t = 4000 \text{ rpm}$ e tempo de moagem $t = 3 \text{ h}$ (BRUNATTO, 2017).

Figura 15 – Principais componentes do moinho agitador de esferas



Fonte: Autor

As suspensões neste trabalho foram preparadas imediatamente antes do início da moagem. Para fins comparativos, uma moagem sem ajuste de pH foi realizada com os mesmos parâmetros utilizados nas moagens em pH 5, 7 e 9. As moagens com controle de pH foram realizadas em duplicata, ordenadas de forma aleatória.

Amostras de aproximadamente 150 mL de suspensão foram coletadas nos tempos de moagem de 0, 30, 60, 120 e 180 min, seguidas por análises de pH, DTP e potencial ζ . As análises em $t = 0 \text{ min}$ foram realizadas logo após as suspensões

estarem devidamente homogêneas para moagem, anteriormente ao início do processo de moagem.

Após a moagem, tanto os periféricos quanto os componentes dos equipamentos utilizados foram devidamente lavados com água corrente para evitar contaminação das suspensões subsequentes. Posteriormente à montagem dos componentes do moinho é necessário um enxaguamento com água milli-Q para garantir a retirada de resíduos presentes em partes não desmontáveis e que não se tem acesso direto. Como não é possível retirar toda água do enxaguamento uma parcela variável permanece retida no equipamento, o que causa redução da C_s da suspensão.

3.2.3 Variação da Concentração de Sólidos na Moagem

Além da variação de C_s causada pela água de enxaguamento, durante a moagem pode ocorrer aumento da C_s pela evaporação da água da suspensão, que poderia influenciar o resultado de tamanho de partícula obtido por AES. O controle da variação da concentração de sólidos foi realizado em triplicata para cada tempo descrito (0, 30, 60, 120 e 180 min), resultando em 15 amostras por moagem.

Recipientes confeccionados em papel alumínio foram pesados vazios (m_{VAZIO}) e com as amostras de suspensão coletadas (m_{TOTAL}). A secagem foi realizada a 110 °C por 24 h em estufa com circulação de ar (TE-394/2, Tecnal, Brasil). Após a secagem, os recipientes foram transferidos da estufa para um dessecador, permanecendo por 30 min em laboratório com temperatura controlada a 23 °C. Os recipientes com as amostras secas foram pesados (m_{SECA}) e o valor de C_s foi calculado por meio da Equação (19):

$$C_s (\%m) = \frac{m_{SECA} - m_{VAZIO}}{m_{TOTAL} - m_{VAZIO}} \cdot 100 \quad (19)$$

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As amostras de suspensão de sílica coletadas em diferentes tempos de moagem e diferentes condições de pH foram submetidas à análise de potencial ζ por

AES. A análise de DTP de cada amostra foi realizada por AES, SLS e DLS. Na sequência, a área superficial específica do pó moído foi avaliada pela técnica de adsorção de gás (método BET).

3.3.1 Análise da DTP e Potencial ζ por Espectroscopia Eletroacústica

Análises de DTP e potencial ζ das amostras coletadas durante as moagens foram realizadas em um espectrômetro eletroacústico, modelo DT-1202 (Dispersion Technology Inc., Estados Unidos). O instrumento, como apresentado na Figura 9, consiste em uma câmara cilíndrica de material polimérico com capacidade para 150 mL, a qual suporta um emissor móvel e um receptor fixo. O sensor de potencial ζ é inserido através de uma abertura frontal rosqueada. Na base da câmara localiza-se o agitador magnético. Os sensores estão ligados ao computador que registra e processa as informações coletadas, fornecendo as curvas de DTP relativa e cumulativa e o potencial ζ . O intervalo de tamanhos de partícula medidos é limitada pela frequência utilizada. Faixas de 0,3 a 11 MHz permitem medir dimensões entre 0,005 a 1000 μm . O DT-1202 é capaz de medir atenuações com precisão de 0,01 dB/cm/MHz (DUKHIN; GOETZ, 1999).

Aproximadamente 100 mL de amostra foram inseridos pela abertura superior da câmara de análise, sendo mantida sob agitação magnética contínua. O ensaio iniciou-se após a inserção dos valores das densidades do líquido (água: 0,9975 g/cm³ a 23 °C) e do material particulado (sílica: 2,65 g/cm³), e a concentração de sólidos da suspensão (20 %m.).

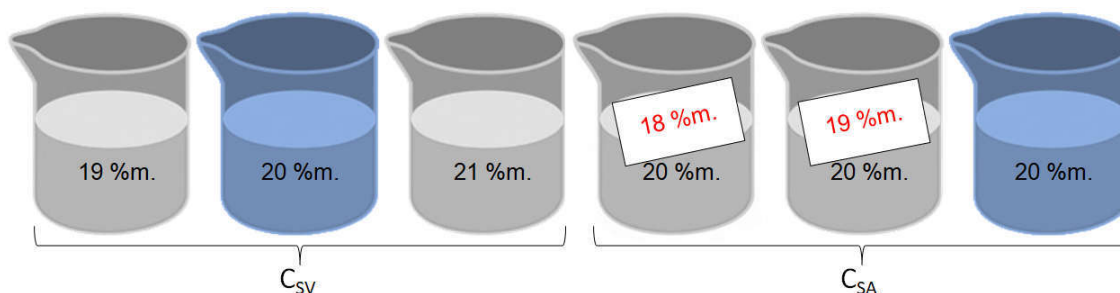
3.3.1.1 Efeito da Concentração de Sólidos na DTP

Sendo a concentração de sólidos C_S um parâmetro fundamental para a operação do DT-1202, foi necessário um estudo de sua influência nos resultados de DTP obtidos. Foram elaboradas amostras conforme a Figura 16.

A influência da variação da C_S foi investigada inicialmente para 100 mL de uma suspensão de sílica produzida com $C_S = 20$ %m, ilustrada em cores azuladas na Figura 16. As pesagens da sílica e água foram feitas em balança analítica, com capacidade de leitura de 220 g e resolução de 0,0001 g (AUX220D, Shimadzu,

Japão). O valor inserido para a análise foi a C_S verdadeira (C_{SV}) da amostra. A leitura da DTP foi realizada cinco vezes, sendo a amostra retirada da câmara de medição após cada leitura e dispersa por ponteira cônica de ultrassom (UP400S, Hielscher, Alemanha) por 5 min, com ciclo de 70% e amplitude de 70%.

Figura 16 – Amostras para avaliação do efeito da C_S na DTP do DT-1202



Fonte: Autor

Suspensões com C_S de 19 e 21 %m. foram elaboradas e analisadas do mesmo modo que a suspensão com 20 %m. de sílica, para observar se a variação de 1 %m. para mais e para menos é capaz de causar diferenças significativas na DTP lida pelo espectrômetro. Posteriormente, duas amostras com C_S de 20 %m. foram produzidas e analisadas, porém a concentração de sólidos inserida foi 18 %m. e 19 %m., propositadamente. Estas amostras, com concentração de sólidos alterada, receberam o nome de C_{SA} . O objetivo de elaborar amostras C_{SA} é verificar a sensibilidade do espectrômetro eletroacústico, para suspensões mais concentradas que 20 %m., quanto às variações de C_S decorrente do inserido. Como o cálculo de C_S durante a moagem depende de secagem da amostra, não é possível inserir a C_S instantaneamente. Deste modo, optou-se por observar se uma diferença em até 2 %m. na concentração de sólidos é suficiente para apresentar alterações na DTP.

Tal análise considera a comparação dentro dos grupos C_{SV} e C_{SA} por meio de análise de variância (ANOVA) e entre grupos C_{SV} e C_{SA} na concentração de sólidos de 19 %m. por meio do teste t de Student. Ambos os programas estão descritos no Apêndice A. A Tabela 2 apresenta as variáveis utilizadas na análise.

A ANOVA compara grupos (V_1 , V_2 , V_3 ou A_1 , A_2 , A_3) de um mesmo conjunto (C_{SV} ou C_{SA}) e parte da hipótese nula de que as médias de tamanho de partícula não são diferentes independente da C_S . Para um dado nível de

significância, geralmente 95%, uma probabilidade p indica se há ou não diferença significativa entre as médias de cada conjunto; um valor abaixo de 1 indica validação da hipótese nula. O valor p é definido como o menor nível de significância que levaria à rejeição da hipótese nula. O teste t independente compara dois grupos de conjuntos diferentes onde um valor de t próximo de zero (distante das caudas da distribuição normal) indica que as médias podem ser consideradas iguais. Em ambos os testes, as amostras devem ser retiradas de populações independentes que sejam descritas por uma distribuição normal (MONTGOMERY, 2001).

Tabela 2 – Relação das variáveis utilizadas na ANOVA e teste t de Student

Conjunto	Grupo	C_s
CSV	V1	19 %m.
	V2	20 %m.
	V3	21 %m.
CSA	A1	18 %m.
	A2	19 %m.
	A3	20 %m.

Fonte: Autor

3.3.2 Análise da DTP por Difração de Luz

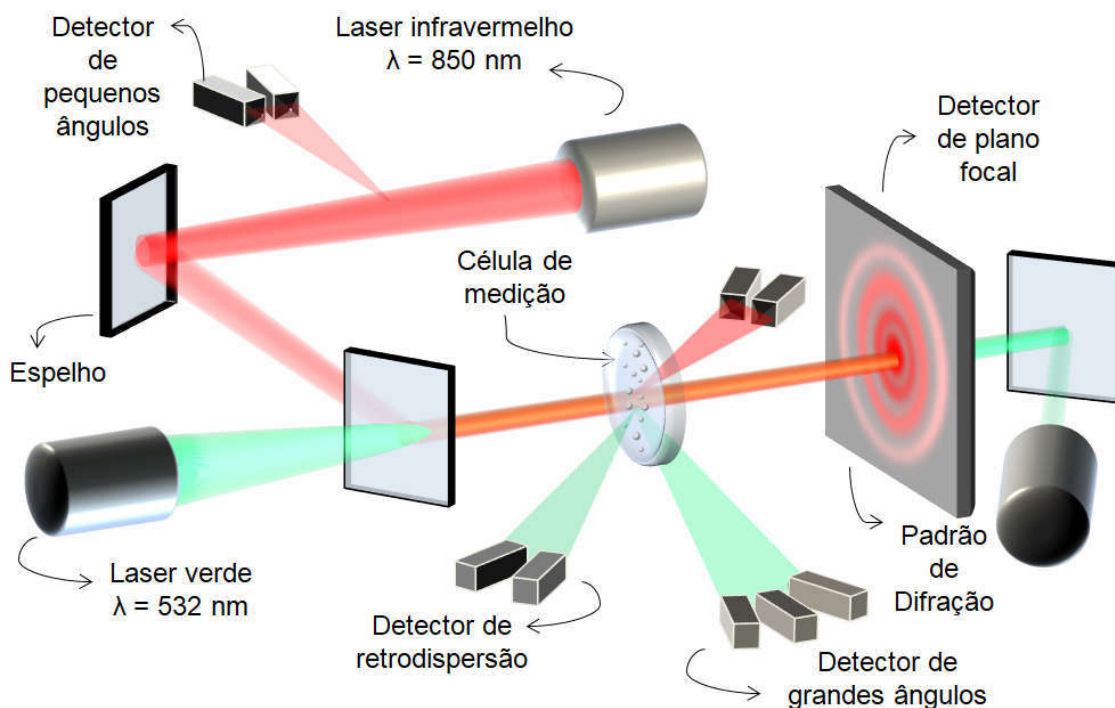
A DTP das amostras coletadas durante as moagens também foi determinada pela técnica de difração de luz estática em um analisador Analysette 22 NanoTecplus (FRITSCH, Alemanha). O instrumento consiste em uma unidade de medição com emissores de laser, espelhos, detectores e célula de medição, conforme esquema ilustrado na Figura 17. A unidade de dispersão por agitação mecânica e ultrassom utiliza água milli-Q para diluir as amostras. Há ainda um sistema de circulação da amostra por bombeamento. A intensidade do ultrassom e a velocidade da bomba foram ajustadas (FRITSCH, 2010).

Este instrumento é capaz de medir tamanhos de partícula em uma faixa de 0,010 a 2000 μm (FRITSCH, 2010). Para análise de partículas menores que 100 nm, o laser verde com comprimento de onda λ de 532 nm é posicionado a uma distância curta da célula de medição, medindo grandes ângulos de dispersão. Para análise de partículas acima de 100 nm, a fonte do laser infravermelho com $\lambda = 850$ nm é posicionado a uma distância maior da célula de medição, medindo pequenos

ângulos de dispersão. Ainda, há a opção de um segundo laser verde emitido por detrás do detector, que mede a retrodispersão de partículas em escala nanométrica (FRITSCH, 2010), utilizado quando a aplicação da teoria Lorentz-Mie se fez necessária.

As alíquotas das amostras diluídas na câmara de dispersão foram analisadas por difração Fraunhofer para tempos de moagem de 0, 30 e 60 min e por difração Lorentz-Mie para tempos de moagem de 120 e 180 min. Esta estratégia foi a escolhida, pois a teoria Fraunhofer não caracteriza adequadamente frações finas de partículas após 120 min de moagem. O índice de refração de 1,53 para a sílica foi utilizado e inserido ao software de análise.

Figura 17 – Configuração dos componentes do analisador Analysette 22



Fonte: Adaptado de FRITSCH, 2010

3.3.2.1 Efeito do pH e Ultrassom na DTP no Analysette 22

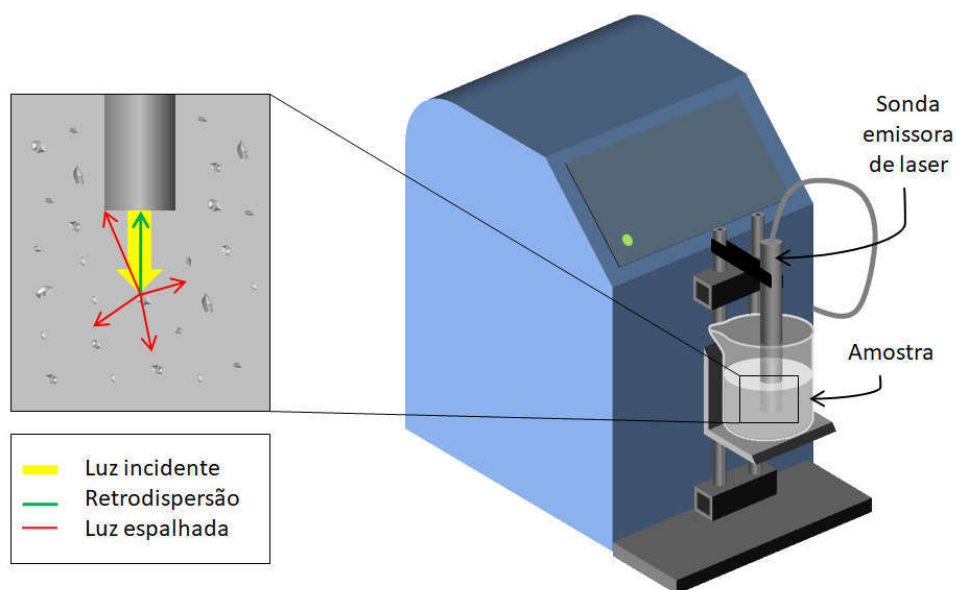
Para avaliar a influência do pH do meio nos resultados de tamanho de partícula obtidos no Analysette 22, a água utilizada para diluição das amostras na unidade de dispersão foi previamente ajustada para pH 4 e 10. Estes valores de pH foram selecionados por abrangerem todo o intervalo de pH da moagem.

Foram elaborados 100 mL de uma suspensão com 20 %m. de sílica como recebida. Para análise nas diferentes condições de pH, alíquotas desta suspensão foram adicionadas à unidade de dispersão. Para cada condição, foram realizadas cinco medidas. Para avaliar a influência da dispersão ultrassônica, a mesma suspensão com 20 %m. de sílica foi analisada, com e sem a aplicação de ultrassom.

3.3.3 Análise da DTP por Espectro de Frequência

O analisador Nanotrak Flex (Microtrac, EUA) mede o tamanho das partículas suspensas na faixa de 0,8 nm a 6500 nm através do método FPS por efeito Doppler. Necessita de um volume mínimo de amostra de 5 μ L e permite concentrações de sólidos de até 40 %m, segundo o fabricante. As amostras devem ser suficientemente diluídas para garantir que fenômenos de sedimentação e múltiplo espalhamento não ocorram, para que as intensidades medidas sejam oriundas apenas de movimento browniano. O instrumento é equipado com uma sonda externa que emite o feixe de laser ($\lambda = 780$ nm, 5 mW) diretamente na interface entre a superfície plana da extremidade da sonda e a amostra, onde são coletados os espalhamento de luz e retrodispersão por um sistema heteródino (MICROTRAC, 2002). A configuração utilizada do Nanotrak Flex está ilustrada na Figura 18.

Figura 18 – Configuração dos componentes do Nanotrak Flex



Fonte: Adaptado de FREUD, 2014; MICROTRAC, 2002 .

Anteriormente às análises de tamanho de partícula por DLS, as amostras de suspensão moídas em $t = 60, 120$ e 180 min foram diluídas a partir da concentração de sólidos original ($20\% \text{m.}$) até uma $C_S = 0,02\% \text{m.}$ O limite máximo de leitura de tamanho de partícula no Nanotrak Flex é de $6,5\ \mu\text{m}$, portanto as amostras em $t = 0$ min e 30 min não foram medidas já que apresentam quantidade elevada de partículas grossas.

Para diluição da suspensão foi utilizado o líquido sobrenadante da própria amostra após processo de centrifugação, a fim de manter a força iônica do meio e o potencial ζ das amostras durante as análises por DLS. O sobrenadante foi obtido com auxílio da centrífuga Optima L-XP (Beckman Coulter, EUA), rotor modelo SW28, com rotação de $15000\ \text{rpm}$ por 20 min a $23\ ^\circ\text{C}$.

A equação (20) descreve a metodologia de diluição, onde C e V referem-se à concentração de sólidos e ao volume de amostra, respectivamente. Os índices 1 e 2 referem-se aos parâmetros de partida e finais, respectivamente. A diluição se deu em dois passos. Inicialmente uma alíquota de $3\ \text{mL}$ do sobrenadante foi utilizada para diluir $0,1\ \text{mL}$ de amostra original com $C_S = 20\% \text{m.}$, o que resultou em uma $C_S = 0,667\% \text{m.}$ Numa segunda diluição, $10\ \text{mL}$ de sobrenadante foram utilizados para diluir $0,3\ \text{mL}$ da diluição anterior, o que resultou em uma $C_S = 0,02\% \text{m.}$

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (20)$$

3.3.4 Análise da Área Superficial Específica por Adsorção de Gás

Foi utilizado o analisador NOVA 1200e (Quantachrome Instruments, EUA), o qual é capaz de determinar áreas de superfície específica de sólidos tão baixas quanto $0,01\ \text{m}^2/\text{g}$ (QUANTACHROME, 2018).

As amostras para o ensaio pelo método BET, isto é, os pós de sílica moídos em pH 5, 7 e 9 e após moagem em $t = 180$ min, foram secas em estufa a $110\ ^\circ\text{C}$ e desaglomerados em moinho micronizador McCrone (Glen Creston, Reino Unido) por 60 segundos. A análise BET utiliza aproximadamente $0,1\ \text{g}$ de amostra pó.

As amostras de sílica em pó são inseridas em um tubo e desgaseificadas a vácuo para retirada de água residual adsorvida e eventuais substâncias orgânicas que possam interferir nas medidas de área superficial. A desgaseificação foi a $110\ ^\circ\text{C}$ durante $8\ \text{h}$, tomando como base parâmetros da literatura para análise BET de

sílica amorfa (PABISCH et al., 2012). A amostra é então protegida em atmosfera de gás hélio dentro do tubo de medição para evitar adsorção da umidade do ambiente. A amostra teve sua massa medida rapidamente e então, o tubo com amostra foi mergulhado em nitrogênio líquido simultaneamente à aplicação de vácuo. O tubo foi então insuflado com gás nitrogênio em pressões crescentes para leitura do volume de gás adsorvido em função da pressão relativa.

O diâmetro equivalente em relação à área de superfície específica pelo método BET foi calculado como sendo:

$$DEA_{BET} = \frac{6}{\rho_p \cdot SSA} \quad (21)$$

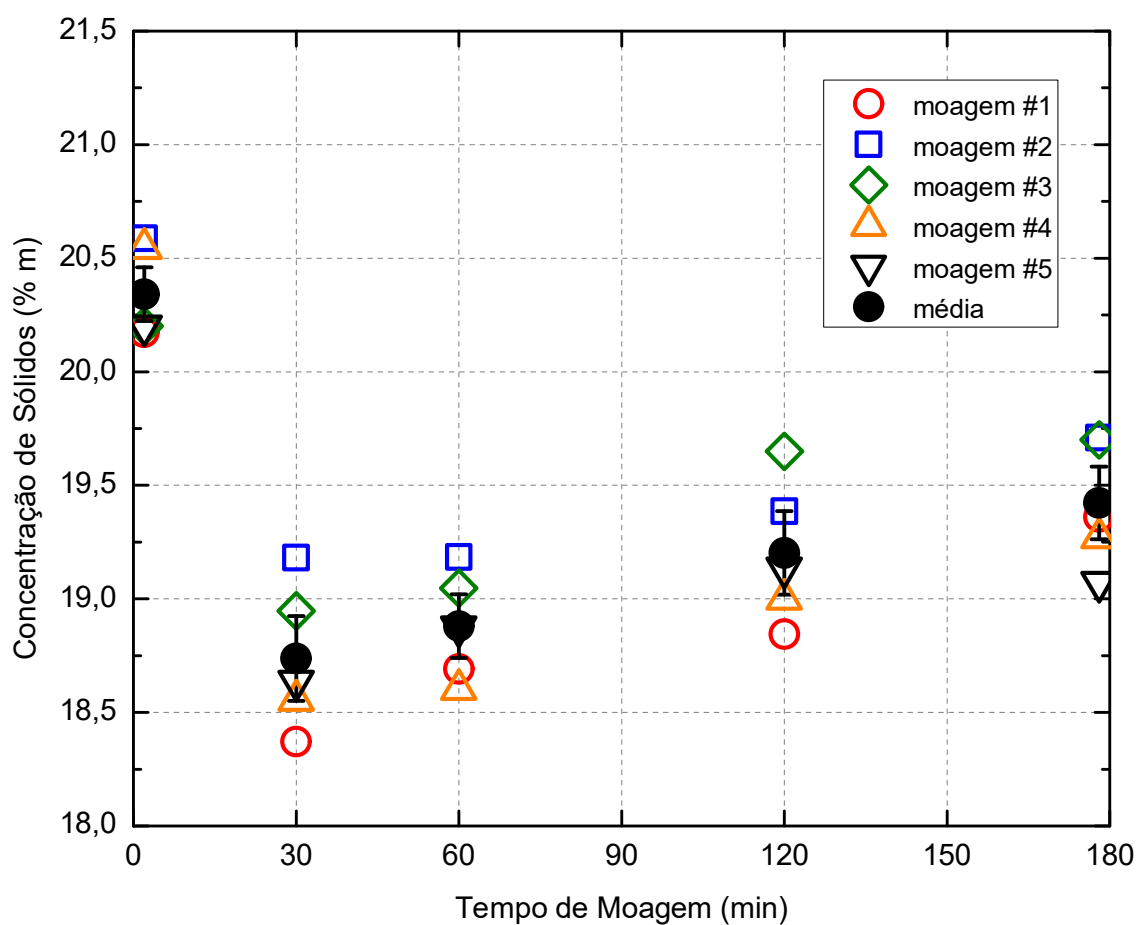
onde DEA_{BET} é o diâmetro equivalente em área à SSA, ρ_p é a densidade do produto moído e SSA é a área superficial específica do pó (WANG; FORSSBERG, 2006).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 VARIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NA MOAGEM

A variação da concentração de sólidos (C_s) com a evolução do tempo para cinco moagens distintas está apresentada na Figura 19, assim como a média dos resultados.

Figura 19 - Variação da concentração de sólidos (C_s) durante a moagem



O valor médio da C_s inicial é $20,3 \pm 0,1$ %m., com redução para $18,7 \pm 0,2$ %m. em $t = 30$ min pela diluição da suspensão com a água milli-Q residual oriunda da etapa de limpeza. A maior dispersão dos dados após início da moagem dá-se pelo fato de que o volume de água de limpeza presente no sistema varia a cada processamento, o que também evidencia a dificuldade em padronizar tal volume.

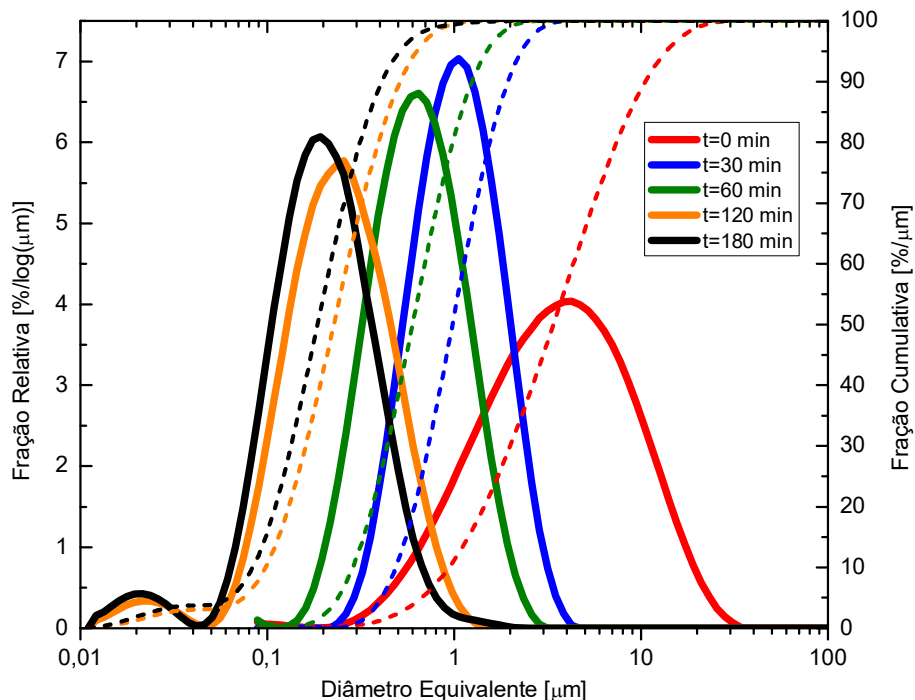
Com a continuidade do processo a C_S média aumenta gradativamente para valores de $18,8 \pm 0,1$ %m., $19,2 \pm 0,2$ %m. e $19,4 \pm 0,2$ %m., devido à evaporação da água da suspensão durante a moagem. A temperatura da suspensão variou, em média, de aproximadamente de 20 °C ($t = 0$ min) até 40 °C ($t = 180$ min) para todas as moagens. Foi possível observar que a redução da C_S foi de até 2% e a C_S máxima não ultrapassou os 20 %m. iniciais no tempo de moagem adotado.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS

A distribuição do tamanho das partículas obtidas pela moagem úmida de alta energia está apresentada na Figura 20 para tempos de até 180 min. Essas curvas se baseiam na média das distribuições obtidas tanto por SLS como por AES. A distribuição mostrada é característica para todos os pHs analisados. Neste trabalho, as distribuições dos tamanhos foram expressas de modo equivalente com base no volume, área ou número das partículas. Portanto, para cada uma dessas grandezas, a abcissa representa o diâmetro equivalente em volume (DEV), diâmetro equivalente em área (DEA) ou o diâmetro equivalente em número (DEN).

Na Figura 20, para o tempo de moagem de 30 min, pode-se observar a brusca redução nos tamanhos x10, x50 e x90 devido à aparente facilidade de cominuição da fração grossa das partículas e quando submetida à alta energia cinética fornecida pelo moinho. O ganho na redução dos tamanhos tende a diminuir para tempos de moagem maiores devido à dificuldade em cominuir partículas cada vez mais finas, dada a exigência de maiores energias para prosseguir com a redução de tamanho ou ao se aproximar do limite de moagem desse material e do equipamento (KWADE; SCHWEDES, 2007). As curvas de distribuição cumulativas se deslocam para valores menores à medida que o tempo de moagem avança, com a contínua redução da fração grossa x90 e do tamanho médio x50. As distribuições cumulativas também apresentam aumento do ângulo de inclinação, o que de maneira concordante está relacionado com o estreitamento das curvas de distribuição relativas. Ainda, é possível perceber a formação de uma nova classe de partículas na região abaixo de $\cong 0,05$ μm , ou 50 nm, a qual representa a obtenção de uma fração nanométrica de pó de quartzo.

Figura 20 – Fração relativa e cumulativa das DTPs obtidas pela moagem úmida de alta energia em função dos DEV para tempos de moagem de 0, 30, 60, 120 e 180 min e sem ajuste do pH obtidos por SLS.



Fonte: Autor

4.2.1 Caracterização por Espectroscopia Eletroacústica (AES)

4.2.1.1 DTP e Potencial ζ medidas por AES no DT-1202

Inicialmente fez-se a análise do pH, potencial ζ e tamanho de partícula da suspensão de quartzo antes da moagem ($t = 0$ min). Tais valores obtidos pela espectroscopia eletroacústica no DT-1202 estão apresentados na Tabela 3. Estes valores representam a média das medidas em triplicata.

Com o aumento do pH se verificou o aumento da intensidade do potencial ζ durante a adição de NaOH na suspensão. A diferença entre os tamanhos x90 indica desaglomeração e dispersão das partículas em suspensões com potenciais ζ cada vez mais repulsivos (-51,91, -77,13 e -73,92 mV), em comparação com a suspensão com menor intensidade do potencial ζ (-38,44 mV) (COSGROVE, 2010). No entanto, para aquelas suspensões com potenciais ζ mais repulsivos, percebeu-se estreitamento da DTP pelo aumento no tamanho x10 e x50. Este comportamento

pode estar relacionado com os modelos matemáticos empregados pelos instrumentos de medição, os quais procuram aproximar os resultados a curvas teóricas de distribuição (DUKHIN; GOETZ, 1999).

Tabela 3 - Valores de potencial ζ , x10, x50 e x90 obtidos no DT-1202 para t = 0 min em diferentes valores de pH

	pH inicial	Potencial ζ [mV]	x10 [μm]	x50 [μm]	x90 [μm]
s/ ajuste	7,75	-38,44	0,740	3,780	19,300
pH 5	9,18	-51,91	1,042	3,969	15,126
pH 7	11,62	-77,13	1,214	4,141	14,121
pH 9	12,45	-73,92	1,394	4,384	13,805

Fonte: Autor

Os resultados das análises de potencial ζ e DTP obtidos no DT-1202 das suspensões moídas em pH 5, 7 e 9 e sem ajuste de pH para os demais tempos de moagem são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Média das triplicatas de potencial ζ , x10, x50 e x90 obtidos por moagem no DT-1202 em tempos de moagem distintos e diferentes valores de pH

	t [min]	pH	Potencial ζ [mV]	x10 [μm]	x50 [μm]	x90 [μm]	Redução de tamanho x50
sem ajuste de pH	30	5,98	-39,88	0,202	0,712	2,510	81,2%
	60	5,42	-26,58	0,094	0,278	0,823	61,0%
	120	5,05	-26,69	0,069	0,171	0,424	38,5%
	180	4,90	-22,70	0,061	0,142	0,331	17,0%
pH 5	30	6,75	-36,44	0,192	0,698	2,545	82,4%
	60	6,03	-28,27	0,095	0,309	1,007	55,7%
	120	5,44	-25,32	0,064	0,171	0,458	44,7%
	180	4,91	-24,35	0,056	0,140	0,350	18,1%
pH 7	30	8,58	-56,17	0,199	0,662	2,268	84,0%
	60	7,48	-47,96	0,088	0,270	0,832	59,2%
	120	6,84	-47,53	0,063	0,167	0,441	38,1%
	180	6,58	-44,95	0,052	0,134	0,361	19,8%
pH 9	30	10,39	-55,16	0,206	0,725	2,701	83,5%
	60	9,99	-48,04	0,072	0,288	0,916	60,3%
	120	9,23	-44,68	0,060	0,170	0,481	41,0%
	180	8,88	-43,69	0,050	0,129	0,350	24,1%

Fonte: Autor

É evidente a diminuição do pH e do potencial ζ para todos os ensaios de moagem. A redução do tamanho de partícula resulta em aumento de sítios superficiais na sílica, os quais em meio aquoso, particularmente para os valores de $\text{pH} > \text{PIE}$ causam a redução da quantidade de hidroxilas livres no líquido, pela ligação destas com os H^+ da superfície da sílica. Esta compensação iônica in-situ diminui o pH do meio em direção ao PIE da sílica ($\text{pH}_{\text{PIE}} = 2 \text{ a } 3$) (FRANKS; HEALY; JAILANI, 2008). A redução do pH contribui diretamente para a redução da intensidade do potencial ζ pela diminuição da concentração iônica de OH^- , já que não houve reposição de NaOH durante a moagem. Esta diminuição no potencial ζ também pode ser atribuída à eventual presença de íons como Zr^{4+} e Y^{3+} , os quais podem ser adsorvidos pela superfície do produto moído. Estes cátions contaminantes são provenientes do desgaste e da solubilização parcial dos meios de moagem e revestimento da câmara de moagem. Este efeito foi observado na literatura para suspensões de alumina moídas em pH ácido (GREENWOOD; KENDALL, 2000; STENGER et al., 2004).

Nos primeiros 30 minutos de moagem, percebe-se uma redução ligeiramente maior dos tamanhos x90 e x50 em pH 7, enquanto os tamanhos x10 permanecem próximos, o que acarreta em maior estreitamento da DTP neste pH.

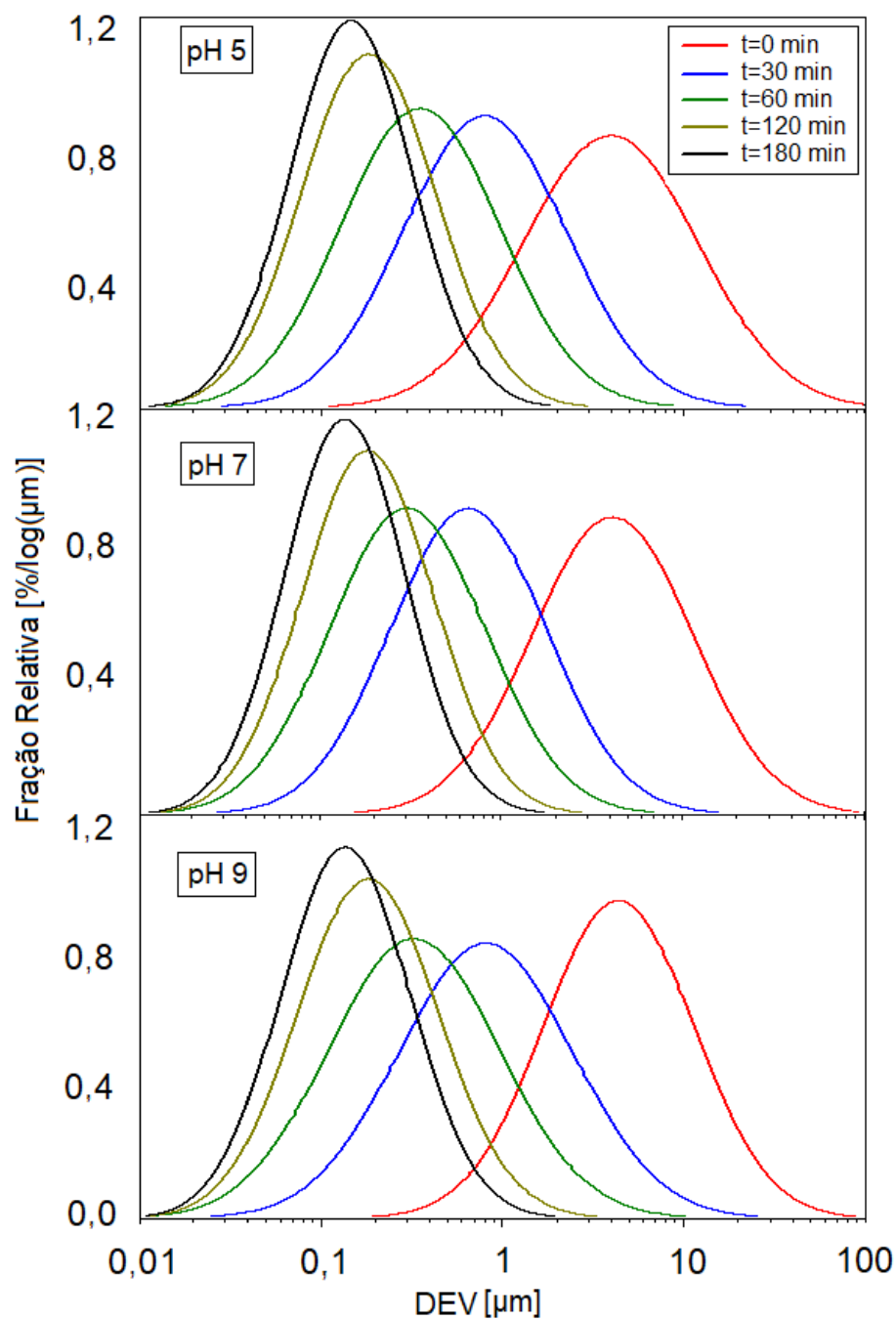
Para $t = 60$ min, os tamanhos obtidos no DT-1202 em pH 7 e 9 distanciam-se dos obtidos em pH 5. Os menores tamanhos são verificados para pH 7, porém a fração fina x10 apresentou valores menores em pH 9.

Percebe-se um equilíbrio dos valores para tempos maiores do que 60 min, o que pode estar relacionado com uma paridade do fenômeno de cominuição, independente do pH, para esta escala de partículas, ou mesmo estar relacionado com limitações da capacidade do equipamento. A similaridade dos resultados persiste até $t = 180$ min. Os tamanhos menores foram obtidos para moagens em pH 9, onde também ocorreu a maior taxa de redução do tamanho médio x50.

A Figura 21 apresenta as curvas de DTP relativas volumétricas obtidas no DT-1202 em função dos tempos de moagem para cada pH. Percebe-se elevada similaridade entre as DTPs na escala avaliada, isto é, de 0,01 a 100 μm . Após $t = 180$ min a totalidade das partículas são menores do que 2 μm . Os tamanhos médios são próximos como pode ser observado pela posição relativa das curvas, como mostrado na Tabela 4. Portanto, as diferenças entre as frações finas das partículas para cada pH não fica evidente à medida que o limite da moagem se aproxima.

Aparentemente, não é possível inferir sobre a eficiência da moagem com base nas DTPs obtidas com os resultados medidos por AES e expressas em DEV.

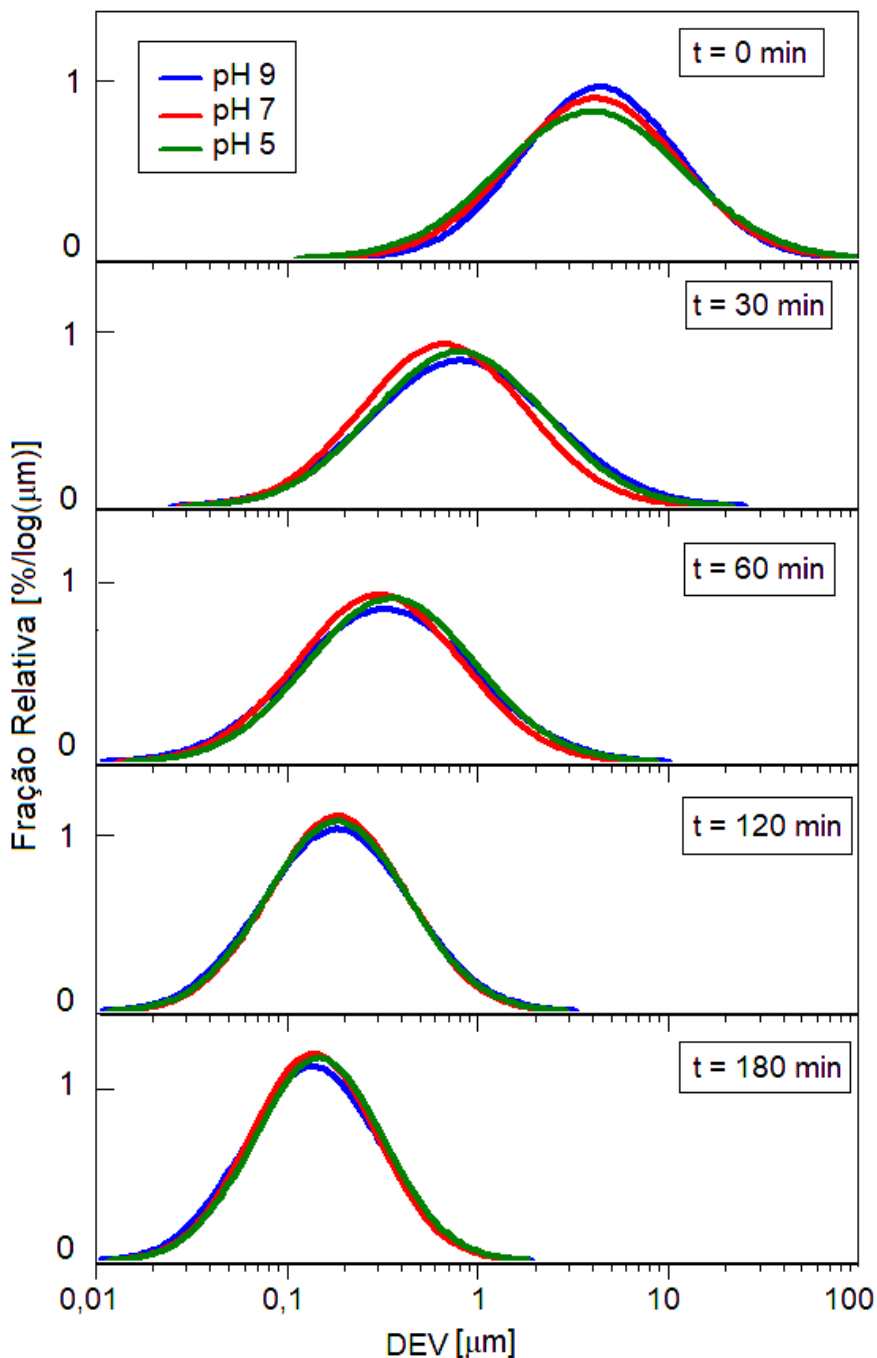
Figura 21 – Fração relativa das DTPs em função dos DEV para pH 5, 7 e 9 e tempos de moagem de 0, 30, 60, 120 e 180 min obtidos por AES.



Fonte: Autor

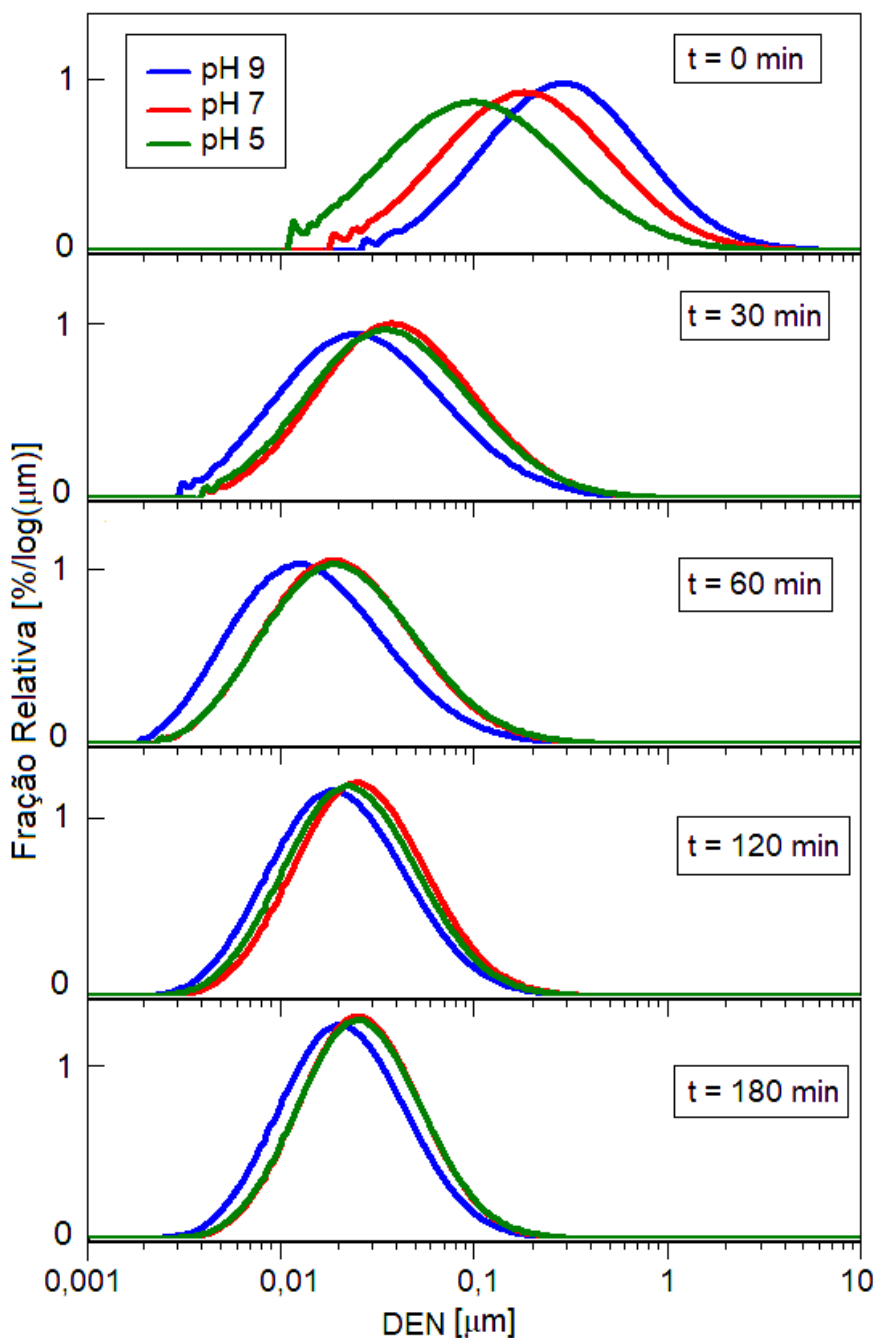
A Figura 22 e a Figura 23 apresentam as DTPs na base volumétrica e numérica respectivamente. Nesta representação, a análise da DTP é comparada em função dos pHs para cada tempo de moagem.

Figura 22 – Fração relativa das DTPs em função dos DEVs para os tempos de moagem de 0, 30, 60, 120 e 180 e pH 5, 7 e 9 obtidos por AES



Fonte: Autor

Figura 23 – Fração relativa das DTPs em função dos DENs para os tempos de moagem de 0, 30, 60, 120 e 180 e pH 5, 7 e 9 obtidos por AES



Fonte: Autor

Pode ser observado que o DEN é menor do que o DEV e que, novamente, uma similaridade entre as DTPs para os diferentes pHs pode ser notada. Para o pó como recebido, os menores tamanhos foram verificados para o pH 5 e após 180

minutos de moagem para pH 9. Porém, pode ser observado que o tamanho médio varia, em alguns casos, para valores maiores mesmo para tempos de moagem mais longos. Isto pode estar relacionado com a limitação do instrumento em detectar grandes quantidades de partículas na escala nanométrica e expressá-las em uma base numérica. Segundo Dukhin e Goetz (1999), o instrumento oferece a possibilidade de diferenciar uma única partícula de 1 μm entre 100.000 partículas de 100 nm (DUKHIN; GOETZ, 1999). Porém, vale lembrar que o espectro de atenuação gerado por AES no DT-1202 está geralmente associado a distribuições mássicas e volumétricas e um erro atribuído à conversão numérica é provável que ocorra.

Brunatto (2017), utilizando as mesmas esferas de moagem com diâmetro $d_E = 400 \mu\text{m}$ e mesma velocidade de rotação, $v_t = 4000 \text{ rpm}$, obteve por AES um tamanho volumétrico $x50 = 133 \text{ nm}$, para 270 minutos de moagem sem o ajuste de pH. Ainda segundo Brunatto (2017), para os parâmetros de moagem definidos, há um limite aparente de moagem para $t = 270 \text{ min}$, pois não houve redução significativa no tamanho médio de partícula $x50$ para tempos maiores de moagem.

4.2.1.2 Efeito da Concentração de Sólidos no DT-1202

Os tamanhos de partícula $x10$, $x50$ e $x90$ resultantes da variação da concentração de sólidos no DT-1202 são apresentados na Figura 24. Observa-se que os tamanhos abaixo de $x50$ obtidos no DT-1202 apresentam dispersão similar dentre as C_S analisadas, inclusive com algumas sobreposições em escala linear. A faixa acima de $15 \mu\text{m}$ ($x90$) apresenta maior dispersão de tamanhos quando comparado a $x10$ e $x50$. Nos ensaios realizados com C_{SA} de 18 %m., a amostra #3 apresentou valores discrepantes e foi desconsiderada.

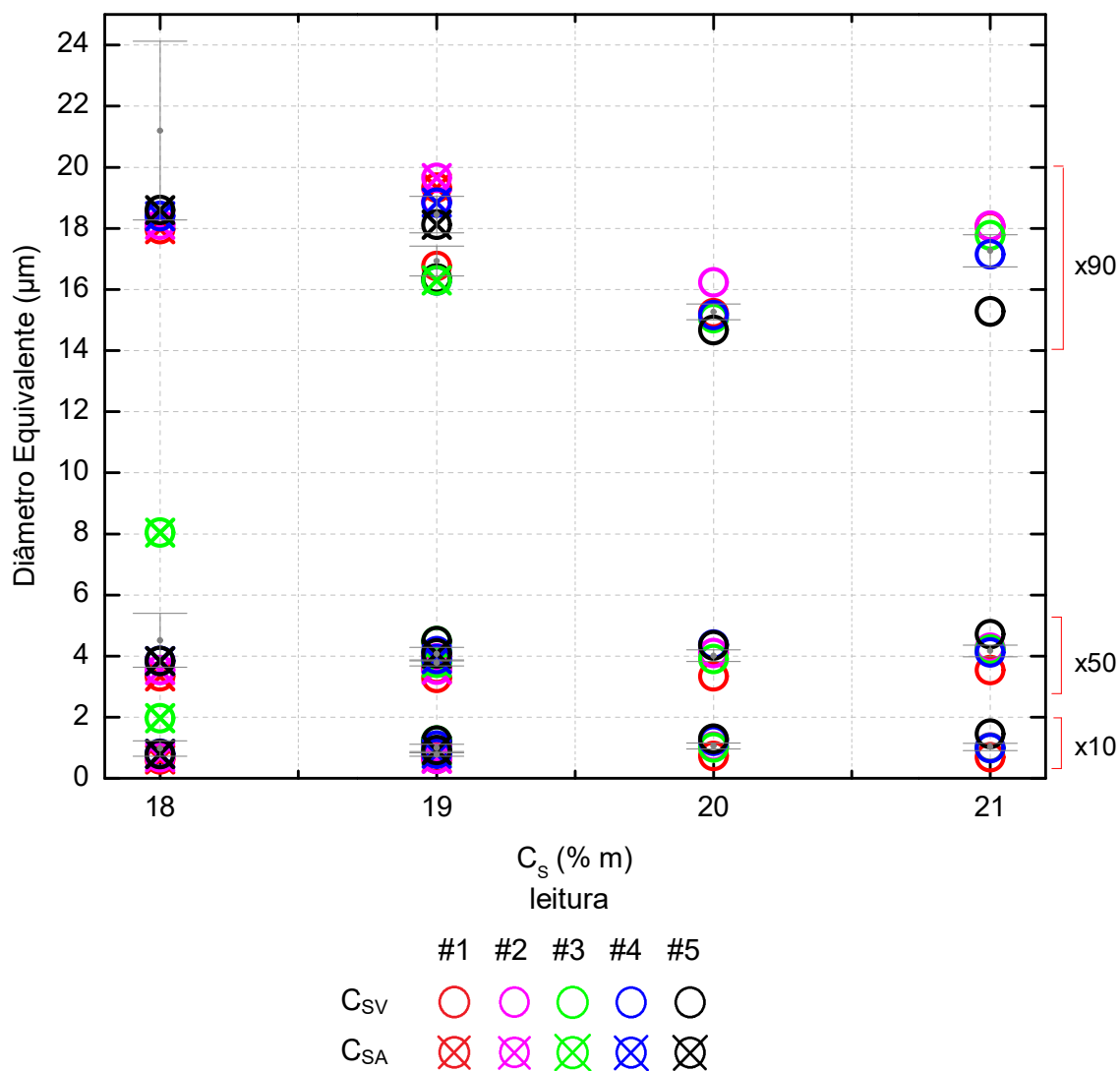
Entre as amostras C_{SV} percebe-se similaridade nas dispersões dos tamanhos $x10$ e $x50$. As maiores dispersões em tamanhos $x90$ indicam certa limitação do equipamento na identificação da fração grossa da suspensão.

Para $C_S = 19 \text{ %m.}$ pode-se avaliar a relação entre C_{SV} e C_{SA} . Do mesmo modo, a fração fina da DTP não apresenta dispersão elevada enquanto que valores $x90$ tenderam a maior dispersão dos resultados.

Anteriormente às análises estatísticas, os grupos de C_S foram testados quanto à normalidade da distribuição pelo método Kolmogorov-Smirnov, cujo

resultado foi positivo para todos os grupos. Conforme análises realizadas no software MATLAB® (Apêndice A) e assumindo uma significância de 0,05, é possível afirmar que as médias do tamanho x50 em cada valor de C_{SV} , assim como de C_{SA} , não apresentam diferença significativa. Portanto, os resultados obtidos no DT-1202 não são dependentes da variação de C_S identificadas durante o processo de moagem, conforme foi abordado no item 3.2.3.

Figura 24 – Efeito da C_S sobre o tamanho de partícula no DT-1202



4.2.2 Caracterização por Espalhamento de Luz Estático (SLS)

4.2.2.1 DTPs por SLS medidas no Analysette 22

Os resultados de x10, x50 e x90 obtidos por SLS em $t = 0$ min estão apresentados na Tabela 5 e representam uma média das triplicatas coletadas, com exceção da moagem sem ajuste de pH.

Tabela 5 - Valores de x10, x50 e x90 obtidos por SLS em $t = 0$ min para suspensões preparadas em diferentes valores de pH

	x10 [μm]	x50 [μm]	x90 [μm]
s/ ajuste	1,012	4,025	11,438
pH 5	0,971	3,877	12,269
pH 7	0,928	3,968	11,377
pH 9	0,849	3,609	9,825

Fonte: Autor

Em comparação com a espectroscopia eletroacústica, os resultados obtidos por espalhamento de luz estático apresentam redução de ambos os tamanhos x90 e x10 com o aumento do pH, com valores x50 próximos.

Os tamanhos de partícula obtidos a partir de $t = 30$ min estão mostrados na Tabela 6. Assim como para as análises por AES, os tamanhos de partícula diminuem com o aumento do pH. Os valores finais obtidos para o pH 5 são maiores, enquanto que os tamanhos menores foram observados no pH 9. Isto demonstra que, salvos o tempo de moagem e o intervalo de tamanho de partícula considerado, a eficiência de moagem é dependente do potencial de repulsão das partículas em suspensão, uma vez que no pH 9 foi verificado um tamanho de partícula menor que no pH 5 através de duas técnicas distintas.

Um tamanho médio x50 abaixo de 200 nm foi medido por SLS em todos os valores de pH após $t = 180$ min, mostrando-se ligeiramente maiores que aqueles obtidos por AES. Como já abordado, é possível que diferentes técnicas apresentem resultados distintos, já que se baseiam em diferentes propriedades do material (JILLAVENKATESA; DAPKUNAS; LUM, 2001).

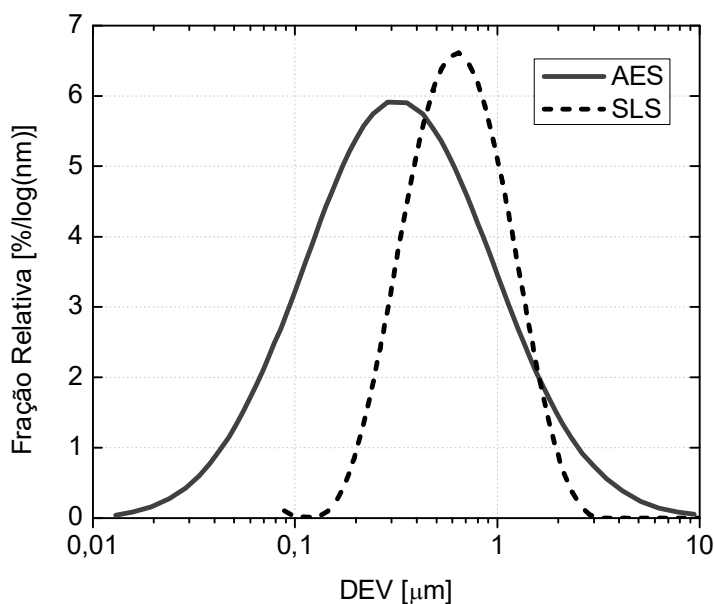
Tabela 6 - Valores medidos por SLS em tempos distintos de moagem para as suspensões preparadas em diferentes valores de pH

	t [min]	pH	x10 [μm]	x50 [μm]	x90 [μm]	Redução de tamanho x50
sem ajuste de pH	30	5,98	0,475	0,965	1,927	76,0%
	60	5,42	0,142	0,339	0,796	64,9%
	120	5,05	0,100	0,224	0,497	34,0%
	180	4,90	0,090	0,193	0,413	13,5%
pH 5	30	6,75	0,472	0,952	1,896	75,4%
	60	6,03	0,293	0,596	1,214	37,4%
	120	5,44	0,097	0,223	0,496	62,7%
	180	4,91	0,086	0,191	0,425	14,2%
pH 7	30	8,58	0,493	1,001	1,956	74,8%
	60	7,48	0,214	0,468	0,983	53,3%
	120	6,84	0,100	0,226	0,501	51,7%
	180	6,58	0,083	0,184	0,412	18,7%
pH 9	30	10,39	0,451	0,968	1,885	73,2%
	60	9,99	0,257	0,538	1,098	44,4%
	120	9,23	0,096	0,208	0,484	61,4%
	180	8,88	0,084	0,182	0,404	12,4%

Fonte: Autor

As DTPs obtidas por SLS são mais estreitas do que as obtidas por AES, conforme Figura 25.

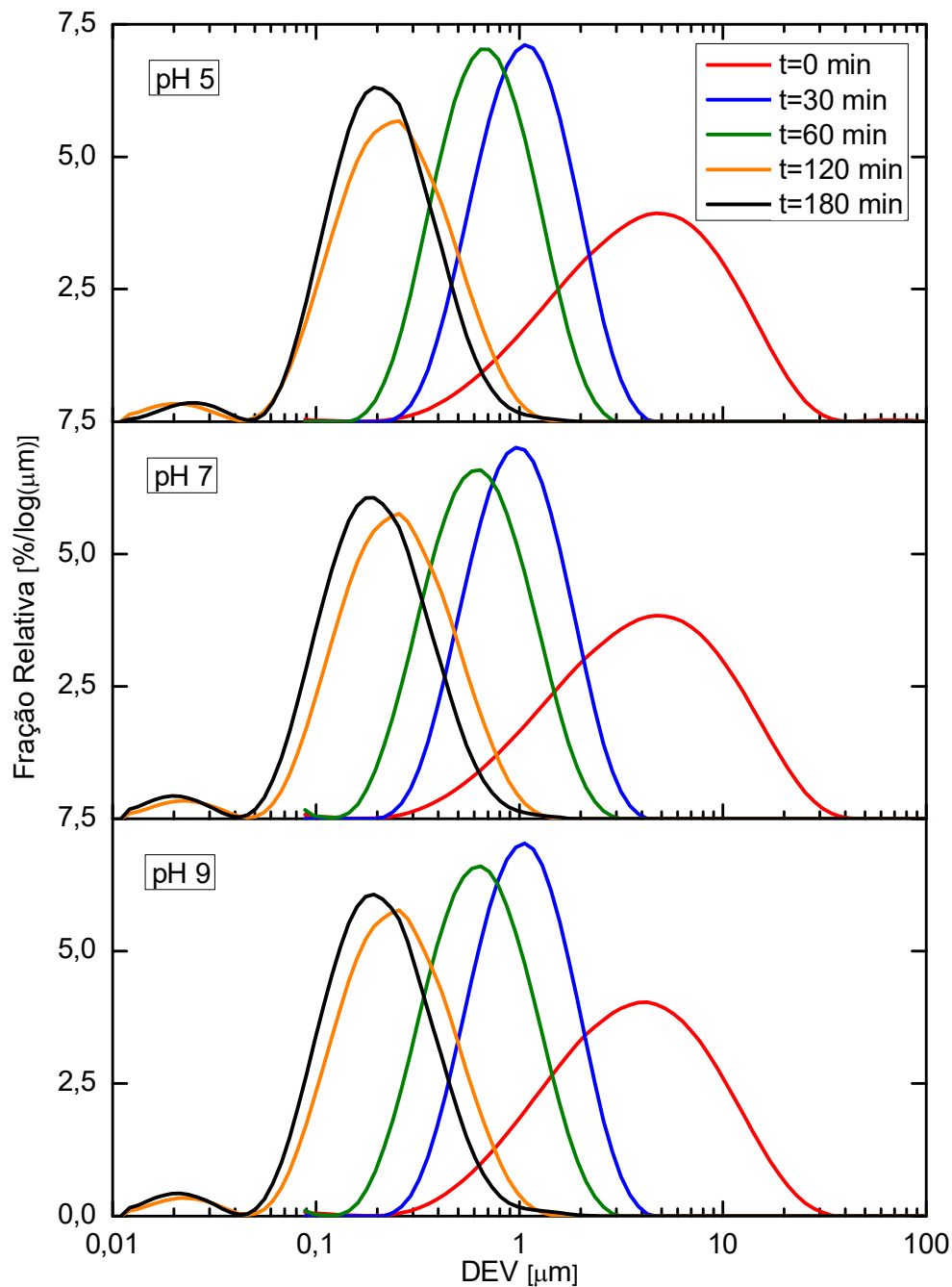
Figura 25 - Comparativo da fração relativa das DTPs por AES e SLS para t = 60 min



Fonte: Autor

A Figura 26 apresenta as curvas de DTPs relativas volumétricas obtidas por SLS para os valores de pH avaliados em todos os tempos de moagem.

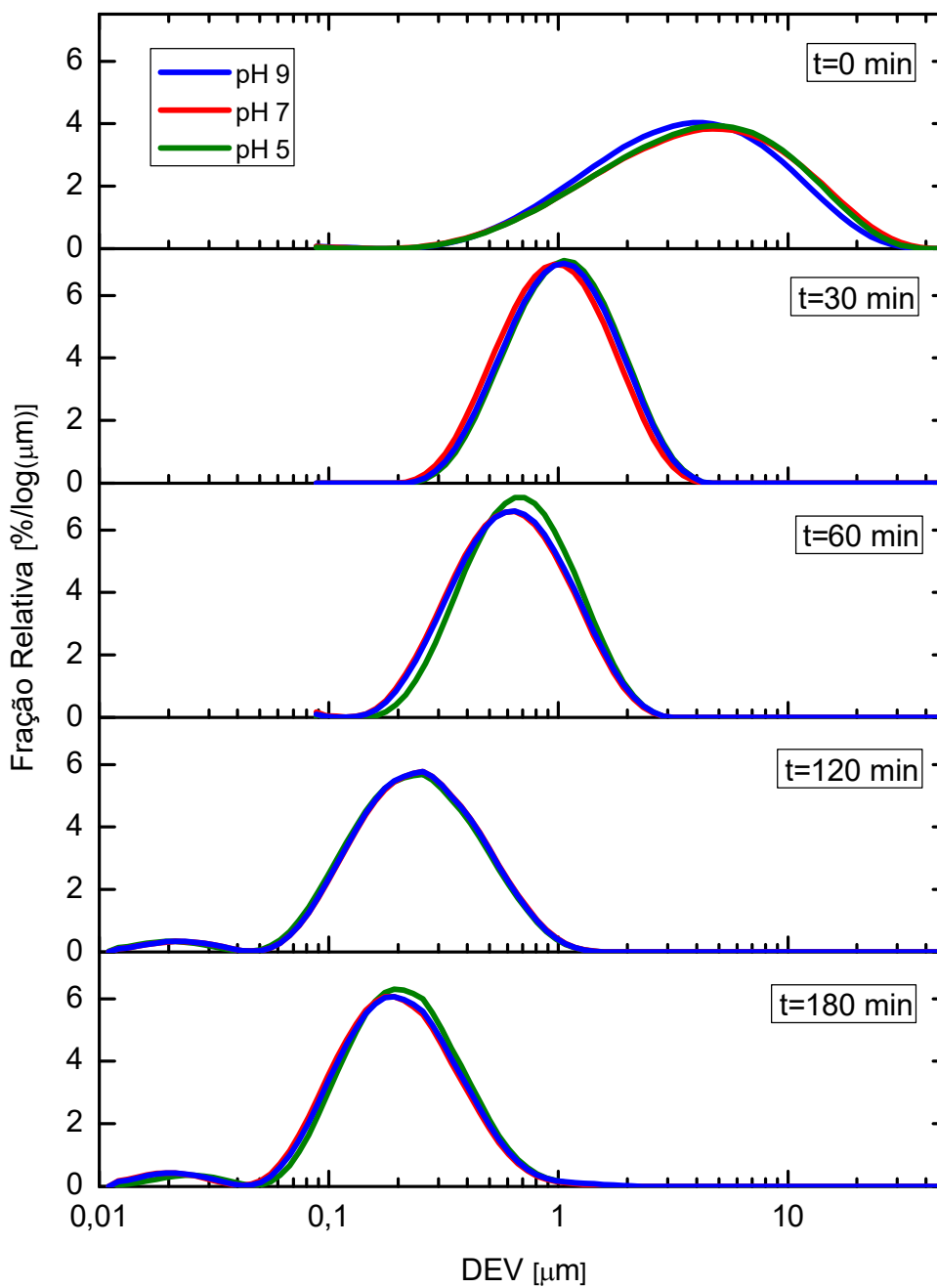
Figura 26 – Fração relativa das DTPs em função dos DEVs para os tempos de moagem de 0, 30, 60, 120 e 180 e pH 5, 7 e 9 obtidos por SLS



Fonte: Autor

A Figura 27 ressalta o efeito do pH para cada tempo de moagem nas DTPs obtidas por SLS, para pHs 5, 7 e 9.

Figura 27 – Fração relativa das DTPs em função dos DEVs para pH 5, 7 e 9 e tempos de moagem de 0, 30, 60, 120 e 180 min obtidos por SLS

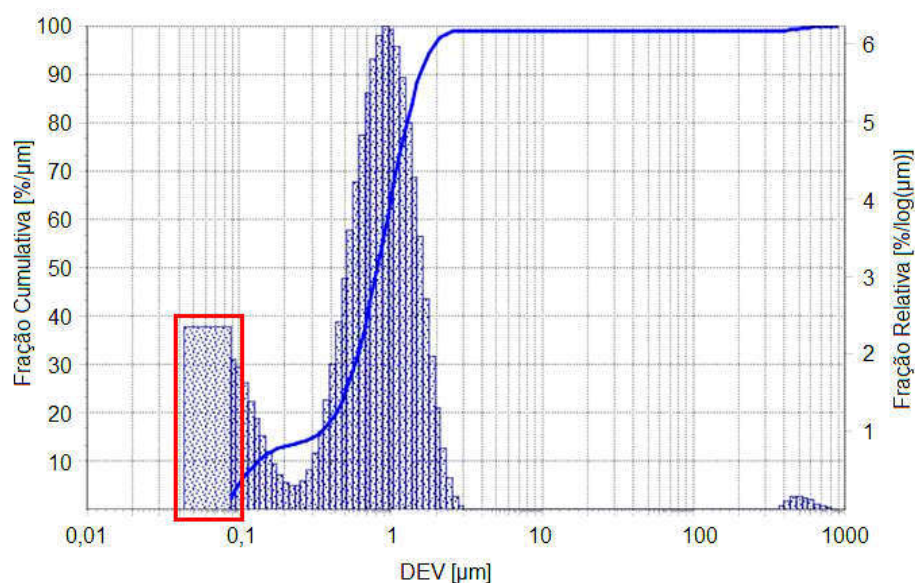


Fonte: Autor

Pela representação em escala logarítmica da Figura 27 observou-se sobreposição das DTPs para todos os tempos de moagem. Portanto, na escala adotada não foi possível observar dependência dos tamanhos das partículas para diferentes valores de pH. Faz-se necessário, portanto, uma avaliação mais rigorosa e minuciosa das técnicas de caracterização através da análise dos diferentes resultados de medição para as frações grossas e das finas das amostras.

Por um lado, ao se empregar a teoria de Fraunhofer, as intensidades das frações de partículas finas não se tornam evidentes dada a limitação do modelo em si mesmo. Uma partícula pequena que esteja próxima de uma partícula maior terá sua intensidade de espalhamento sobreposta pela partícula maior, o que conduz a um mascaramento da fração real das partículas finas. Quando uma suspensão coloidal é analisada pela teoria Fraunhofer, a fração fina da DTP fica sob interferência das intensidades citadas, o que pode ser identificado na curva de distribuição como um artefato do método de análise e que não representa a real distribuição dos tamanhos das partículas naquela faixa. Um exemplo desse artefato pode ser observado na Figura 28, onde a DTP é desconfigurada para tamanhos de partícula menores do que 0,1 μm para o caso de uma suspensão moída em $t = 180$ min. É possível observar que o sinal obtido não condiz com a DTP cumulativa.

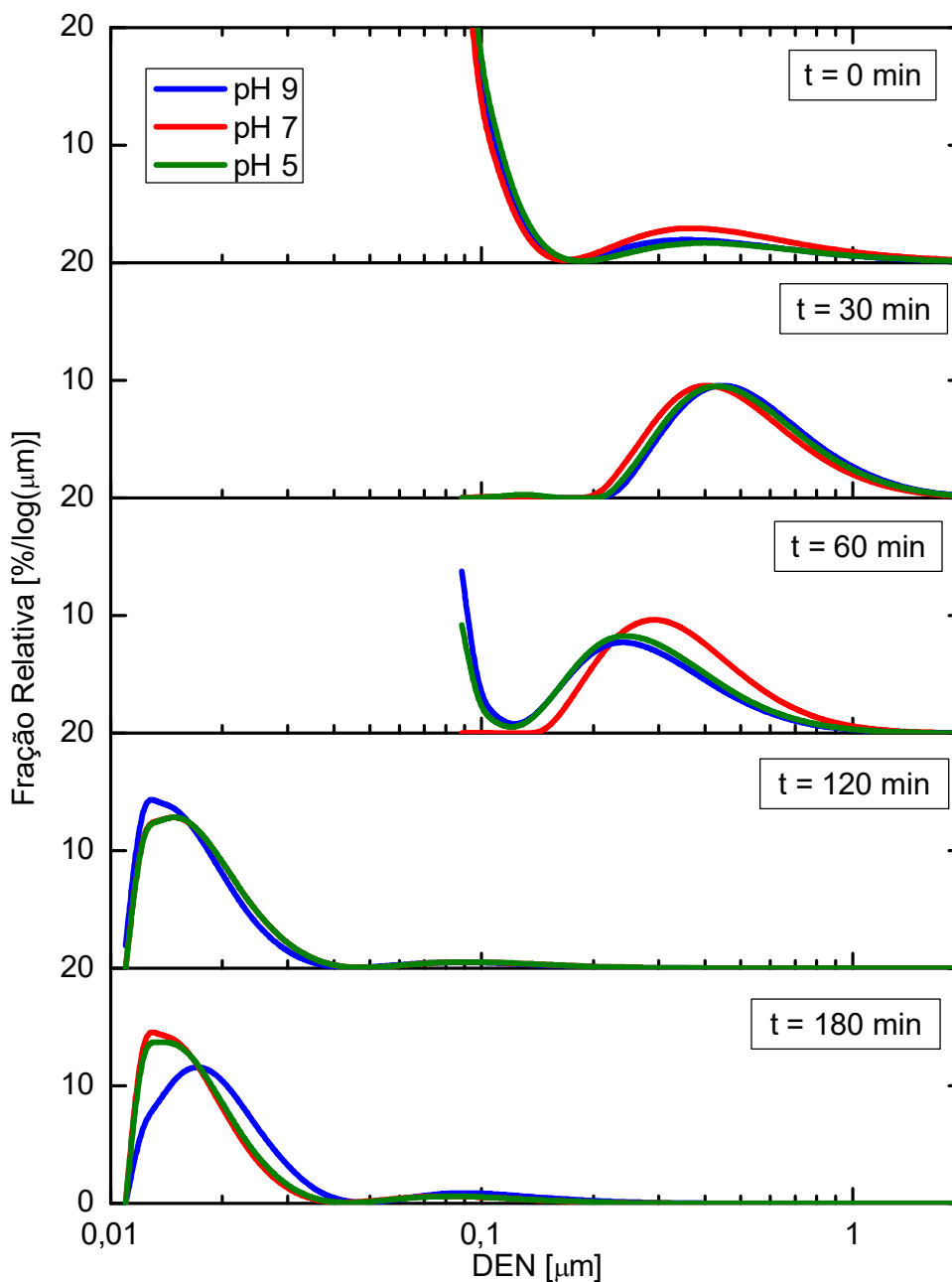
Figura 28 – Artefato presente na DTP de uma suspensão de sílica coloidal obtida por SLS pela teoria Fraunhofer



Fonte: Autor

Por outro lado, a teoria Lorentz-Mie permite observar a fração fina da amostra, o que resulta numa alteração acentuada do tamanho médio com base no DEN ao se comparar os dois modelos, Fraunhofer e Lorentz-Mie. É o que se observa na Figura 29, que apresenta as DTPs relativas ao DEN obtidas através da conversão dos resultados medidos por SLS.

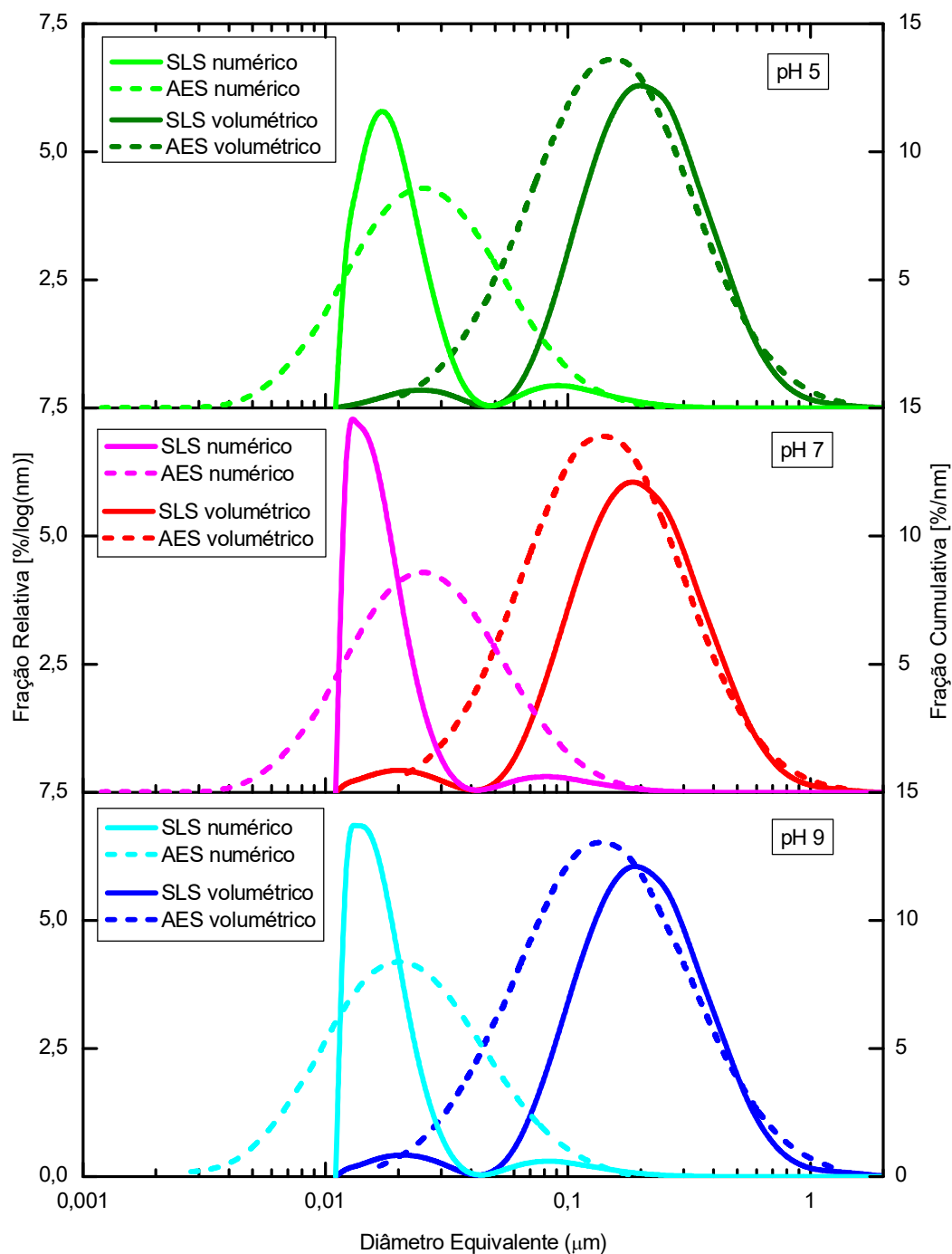
Figura 29 – Fração relativa das DTPs em função dos DEN para pH 5 ,7 e 9 e tempos de moagem de 0, 30, 60, 120 e 180 min obtidos por SLS



Fonte: Autor

Pode-se elaborar um comparativo entre os resultados obtidos por AES e SLS em bases volumétricas e numéricas para um mesmo tempo de moagem, como ilustrada na Figura 30.

Figura 30 – DTPs relativas volumétricas e numéricas obtidas por AES e SLS em $t = 180$ min para valores de pH 5, 7 e 9



Fonte: Autor

Os valores de DEV das partículas obtidos por AES se aproximam dos gerados por SLS. Observa-se grande diferença em relação às DTPs em base numérica obtidas por AES. Há também diferença das DTPs entre si, especialmente quando o modelo utilizado de Fraunhofer ($t < 120$ min) é substituído pelo modelo de Lorentz-Mie ($t > 120$ min).

Como comentado, ao se realizar a conversão dos resultados para a base numérica é possível que um pequeno erro de leitura seja potencializado por causa da presença de partículas grossas entre as partículas finas e da fundamental dependência da intensidade do espalhamento de luz na sexta potência do diâmetro (d^6) das partículas medidas (LAGALY; SCHULZ; ZIMEHL, 2013). Isto explica os resultados da Figura 29 e não torna a técnica robusta para análise de partículas finas, com base nos resultados de DEN.

4.2.2.2 Efeito do pH e ultrassom na DTP

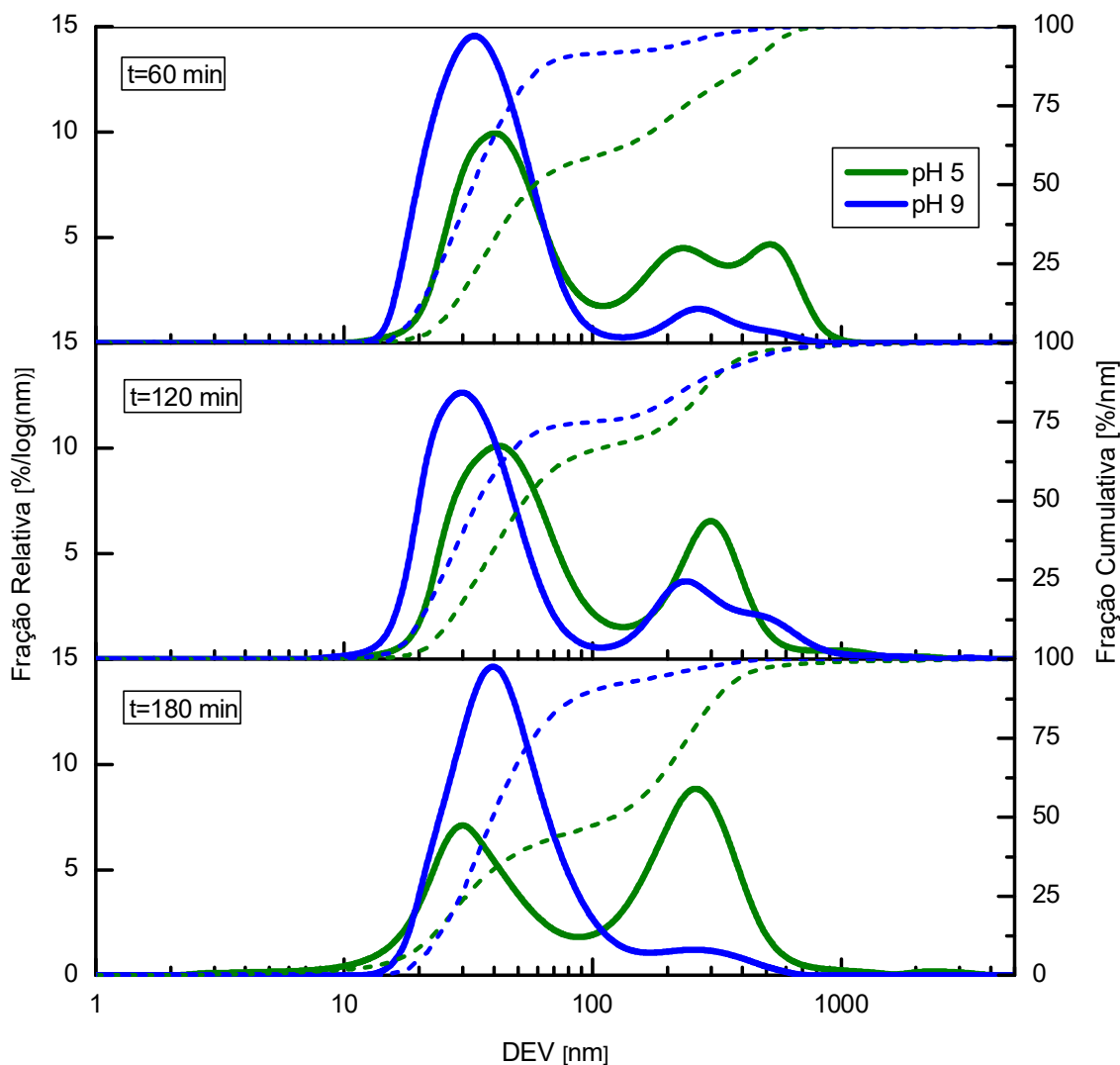
O Apêndice B aborda os efeitos do pH de diluição e da aplicação de ultrassom durante medição de tamanho de partícula no instrumento Analysette 22. Também são ilustradas as curvas relativas volumétricas de DTP obtidas no Analysette 22 para suspensões de sílica em pH 4 e 10, com e sem aplicação de ultrassom.

4.2.3 Caracterização por Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)

Nas discussões que se seguem, e com o intuito de facilitar a interpretação dos resultados, somente as DTPs que resultaram das moagens para pH 5 e 9 são mostrados. As DTPs volumétricas obtidas das amostras para $t = 60, 120$ e 180 min foram analisadas no Nanotrak Flex e estão apresentadas na Figura 31.

Primeiramente pode-se observar que há aumento das frações com maiores frequências relativas, até mesmo trimodais, nas distribuições das partículas quando comparados com os métodos AES e SLS. Com o aumento do tempo de moagem há a tendência de uniformização das DTPs para distribuições bimodais, como pode ser observado para $t = 180$ min.

Figura 31 - Fração relativa e cumulativa das DTPs em função dos DEV para pH 5 e pH 9 e tempos de moagem de 60, 120 e 180 min obtidos por DLS



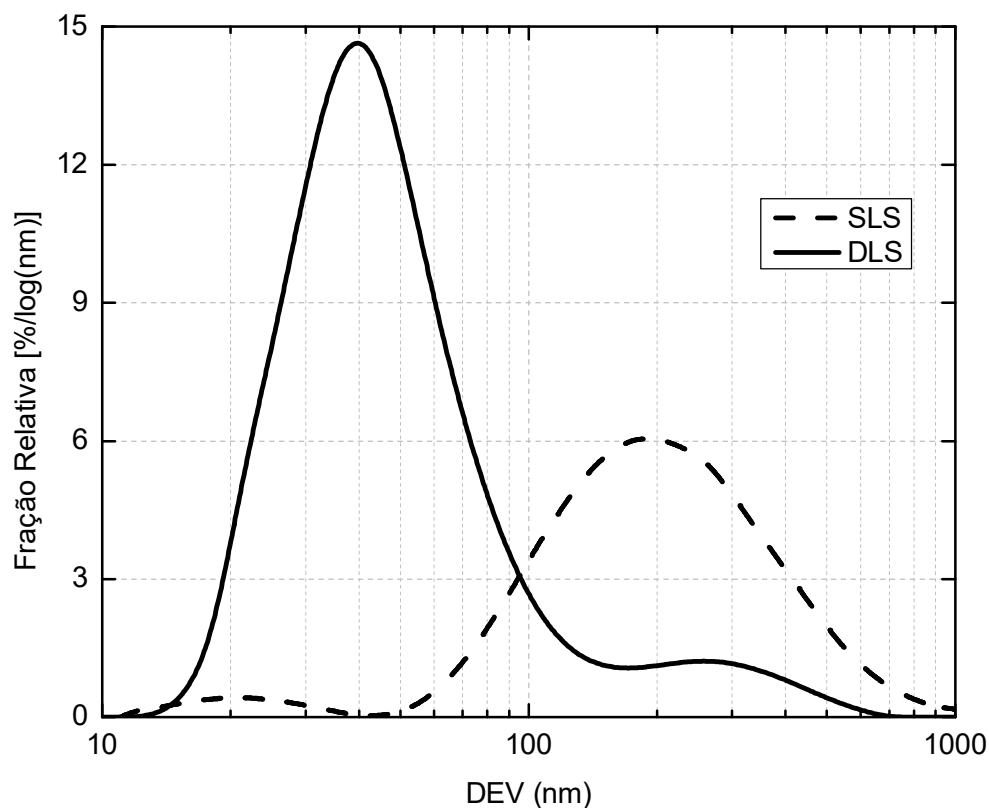
Fonte: Autor

Pelas técnicas AES e SLS foi possível observar a constante redução de tamanho de partícula de $t = 0$ min a $t = 180$ min. Por DLS percebe-se o efeito contrário após $t = 120$ min, onde as curvas cumulativas das distribuições não mostram valores menores, mas sim deslocam-se para valores maiores em ambos os pHs, principalmente para moagem em pH 5, onde esse efeito é maior. Neste pH e tempo de moagem de 180 minutos a frequência relativa das partículas maiores aumenta em detrimento das menores, sugerindo a existência de um tamanho mínimo em função do tempo de moagem, o que não é razoável e muito menos esperado. Portanto, outro fenômeno deve estar agindo nestas suspensões de

partículas coloidais e interferindo nos valores medidos. Averiguando a literatura, Iller (1979) afirma que para pH menores que 7, o aumento da densidade de prótons (H^+) na superfície das partículas de sílica favorece a aglomeração por formação de pontes de hidrogênio. Ao se levar em consideração a ação destas ligações fracas entre partículas pode-se admitir que modificações químicas do meio, como neste caso o pH, possam induzir mudanças dos arranjos espaciais e das interações entre as partículas, favorecendo a formação de géis ou agregados nas suspensões. Por outro lado, as DTPs para sílica moída em pH 9 mostraram aumento da fração fina para o tempo de moagem de 180 minutos, uma vez que este pH está associado a valores maiores do potencial ζ , aparentemente favorecendo a diminuição do volume de partículas grossas ou de aglomerados de partículas em meio alcalino.

A Figura 32 ilustra um comparativo em escala nanométrica dos DEVs obtidos tanto por SLS quanto por DLS.

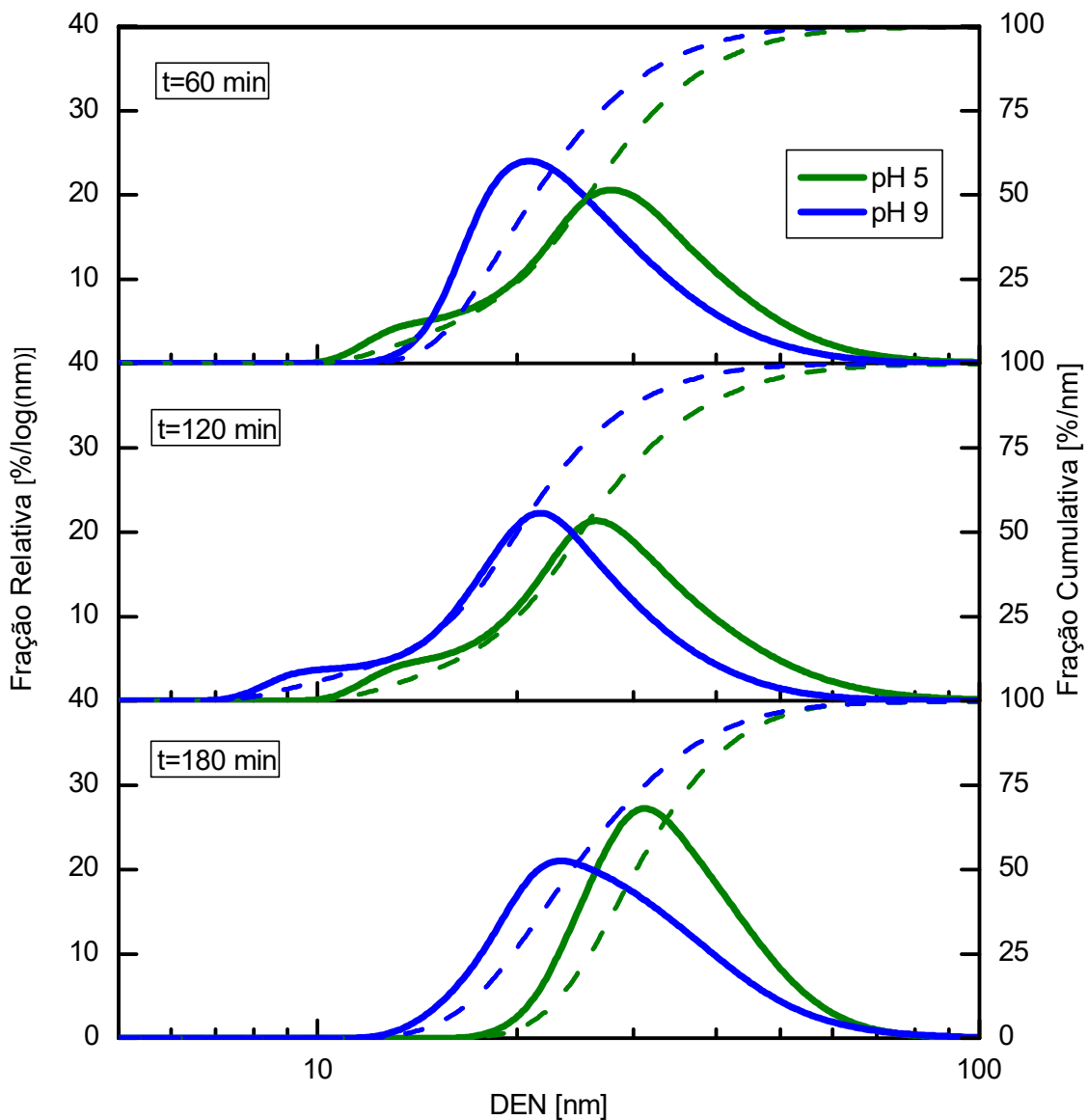
Figura 32 - Fração relativa das DTPs em função dos DEV obtidas por DLS e SLS no pH 9 e t = 180 min



Fonte: Autor

A Figura 33 apresenta as curvas numéricas de DTP obtidas por DLS. Os tamanhos são menores quando comparados aos DEVs, com 100% das partículas menores que 100 nm para todos os casos. Novamente se percebe o maior diâmetro equivalente para ambos os pHs após $t = 120$ min, e uma normalização das distribuições à semelhança do que foi discutido anteriormente para DEV.

Figura 33 - Fração relativa e cumulativa das DTPs em função dos DEN para pH 5 e pH 9 e tempos de moagem de 60, 120 e 180 min obtidos por DLS



Fonte: Autor

Para dar sentido a esses resultados deve-se ter em mente os aspectos coloidais envolvidos neste tipo de moagem intensiva. Por princípio da cominuição, uma vez que a moagem de alta energia gera novas áreas superficiais, é plausível considerar que inúmeras partículas de tamanho extremamente reduzido sejam medidas, conforme pode ser visto na Figura 33. Dada a escala reduzida das novas partículas formadas na moagem, ocorre simultaneamente uma abrupta diminuição da energia potencial total V_T , a qual por efeito causa redução da barreira energética devido à conseqüente queda na intensidade da força repulsiva, como ilustrado na Figura 4. A barreira repulsiva provavelmente se torna insuficiente para contrapor as forças de atração de van der Waals (OLIVEIRA et al., 2000) e causa aglomeração da fração extremamente fina da sílica. No pH 9 este modo de aglomeração poderia explicar o fato das DTPs na base numérica, DEN, apresentarem partículas muito reduzidas em tamanho, ao mesmo tempo que as DTPs na base volumétrica, DEV, ainda apresentam uma pequena fração de partículas maiores que 100 nm. Portanto, o deslocamento das DTPs para tamanhos maiores pode se dar pela constante formação e aglomeração de nanopartículas ao longo da cominuição.

Há ainda que considerar no pH 9 a maior força iônica causada pela maior quantidade de sódio adicionado na titulação da suspensão em quantidade suficiente para se atingir o equilíbrio neste pH alcalino. Sabe-se que quanto maior a força iônica, maior o efeito de compressão da dupla camada elétrica (OLIVEIRA et al., 2000). A redução da espessura da dupla camada elétrica torna dominante o efeito das energias atrativas devido à redução da distância entre as partículas, o que também facilita a ação dos fenômenos de aglomeração nesta escala nanométrica. Isto é especialmente verificado quando se avalia a fração das partículas finas menores do que 15 nm, a qual aumenta para moagens até $t = 120$ min e não são detectáveis nas DTPs para moagens em $t = 180$ min, para o pH 9 e pH 5, como mostrado na Figura 33.

Portanto, há a possibilidade que as nanopartículas suspensas com tamanhos menores do que aproximadamente 15 nm sejam mais facilmente afetadas por alterações do potencial ζ e da força iônica do meio. De um modo distinto em relação às partículas submicrométricas estas frações de partículas nanométricas se revelaram mais facilmente instáveis. Assim, para este grupo de partículas, as forças

de repulsão não seriam suficientemente elevadas para mantê-las adequadamente dispersas, como nos induz a concluir os resultados apresentados.

As medidas por DLS fornecem claros indícios de um processo de aglomeração das nanopartículas, o qual pode ser ocasionado tanto pela diminuição do potencial repulsivo causado simultaneamente pela neutralização parcial das cargas elétricas negativas nas superfícies das partículas de sílica, dada a maior quantidade de contra-íons como o Na^+ no pH 9 ou pela formação de pontes de hidrogênio no pH 5, quanto pela redução da espessura da camada elétrica. Estes efeitos contribuem para a diminuição da força repulsiva global das partículas nanométricas que é então superada pelas forças atrativas, mesmo em ambiente de cargas predominantemente repulsivas. Isso corrobora para se afirmar que um potencial ζ elevado é necessário para promover a estabilidade de partículas coloidais, mas não será suficiente para mantê-la se o alcance dos efeitos da dupla camada elétrica formada não atingir distâncias longas o necessário entre partículas, para que durante a moagem as partículas de diferentes tamanhos se mantenham afastadas e estáveis em suspensão. O conceito de estabilidade das partículas é mantido somente por um tempo definido, isto é, é cinético, no qual as partículas não coagulam ou formam aglomerados.

4.3 CARACTERIZAÇÃO POR ADSORÇÃO DE GÁS - BET

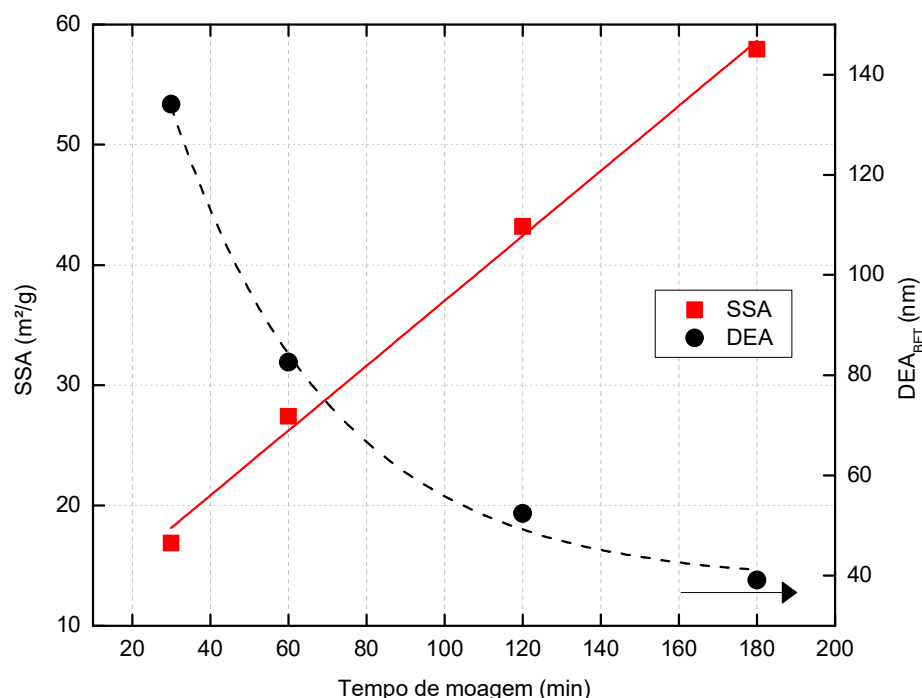
As áreas superficiais específicas, obtidas pelo método BET com degaseificação a vácuo em 110 °C por 8 h, das amostras moídas após $t = 180$ min foram 43,2 m²/g, 39,0 m²/g e 34,8 m²/g para os valores de pH 5, 7 e 9 respectivamente.

Estes valores indicam o aumento da SSA com a redução do pH de moagem. Ao contrário do que se poderia esperar tendo como base a avaliação dos resultados obtidos pela caracterização das DTPs, a distribuição aparentemente mais fina medida para o pH 9 não resultou em uma maior SSA dentre os valores de pH estudados, ou seja, o aumento do pH da suspensão, e conseqüentemente da repulsão entre partículas e esfera de moagem, não se traduziu em maiores SSAs.

A Figura 34 relaciona os valores de SSA obtidas pelo método BET com degaseificação a vácuo a 380 °C por 20 h para pH 5 em função do tempo de moagem com seus respectivos diâmetros equivalentes por área (DEA_{BET}). Pode se

observar um aumento linear da SSA com o aumento do tempo de moagem e, conseqüentemente, uma diminuição do DEA_{BET} , o qual atinge 39 nm para $t = 180$ min.

Figura 34 – Área superficial específica, SSA, e diâmetro equivalente em área, DEA_{BET} , para pH 5 em função do tempo de moagem



Fonte: Autor

A total discordância entre os resultados de SSA e seus DEA_{BET} com as DTPs obtidas pelas técnicas de caracterização de tamanho de partícula força a uma análise minuciosa deste conjunto de resultados. Em princípio, o moinho agitador de esferas utilizado neste trabalho submete as partículas a intensas energias de cominuição, o que geralmente está associado à elevada redução do tamanho de partícula e eventual indução de imperfeições superficiais e amorfização parcial da fração antes cristalina (STENGER et al., 2004; WANG; FORSSBERG, 2006). Portanto pode-se presumir a possível existência de nanopartículas amorfas em suspensão. Há possibilidade ainda da superfície da sílica cristalina coloidal ser recoberta por um filme de sílica amorfa (ILER, 1979), que por consequência causaria alterações nas áreas avaliadas por BET assim como demonstrado nas análises de tamanho de partícula por DLS.

A presença de partículas muito finas ou de espécies solúveis da sílica pode permanecer não detectada pela presença e mesmo interferência das partículas maiores, facilitando a aglomeração das partículas menores em suas superfícies, o que resultou no deslocamento das curvas da distribuição em base volumétrica para valores maiores e culminou em resultados inconclusivos de DTP. Outro possível fenômeno em menor escala surge da interação entre as possíveis espécies coloidais amorfas citadas, as quais para valores de pH ácido e potencial ζ menores se aglomeram ou coagulam, o que poderia justificar a SSA medida mais elevada. Segundo Iler (1979), a sílica coloidal poderia formar em meio aquoso, especialmente em pH baixo, uma camada porosa correspondente aos espaços entre as nanopartículas aglomeradas. Na ausência de íons floculantes, em solução neutra ou alcalina, uma partícula coloidal de sílica pura possui uma carga negativa, assim como a superfície da partícula de sílica. Há mútua repulsão entre ambos, de modo que a taxa de colisão e aglomeração é baixa. No entanto, nesta faixa de pH, íons que porventura estejam presentes na suspensão podem ser adsorvidos pela superfícies da sílica, o que favorece a adesão dos colóides. Portanto, até a presença de poros entre estas partículas que se aglomeram, podendo até formar uma camada sobre as partículas maiores após secagem, podem eventualmente estar corroborando para estas diferenças entre SSAs.

O elevado DEN obtido por DLS em pH 5 pode ser causado pelo elevado raio hidrodinâmico oriundo destas aglomerações. Possivelmente ao se titular estes pós para condições alcalinas, resultariam numa desaglomeração e em tamanhos menores de partícula, como visto para os resultados da moagem em pH 9.

Além disso, é importante salientar que a técnica de adsorção de gás demanda secagem e degaseificação da amostra sob vácuo. Esta etapa da preparação da amostra de pó tem por função remover moléculas adsorvidas na superfície das partículas de sílica. Como as partículas de sílica são hidrofílicas e esta propriedade depende do pH da amostra, é provável que as medidas de SSAs em diferentes temperaturas e tempos de degaseificação tenham revelado que somente uma parcela de água de hidratação tenha sido removida a 110 °C / 8 h. Essa condição deve ainda ser avaliada, mas é uma hipótese que pode revelar também a existência de microporos na superfície das partículas. Ao se comprovar a existência da formação de estruturas gelificadas ou aglomeradas de nanopartículas de sílica, uma fração desta superfície porosa poderia resultar numa maior SSA

medida. Essa diferença maior na SSA deve falsamente indicar a existência de partículas ainda menores que a correspondente à superfície verdadeira das partículas individuais (STENGER et al., 2004). A remoção de água pela secagem pode fazer com que a fração de sílica coloidal, eventualmente amorfa, antes dispersa na suspensão, se individualize das demais e amplie consideravelmente a área superficial total, tanto pela sua própria superfície específica elevada quanto pelos poros deixados durante a secagem na superfície da sílica cristalina moída.

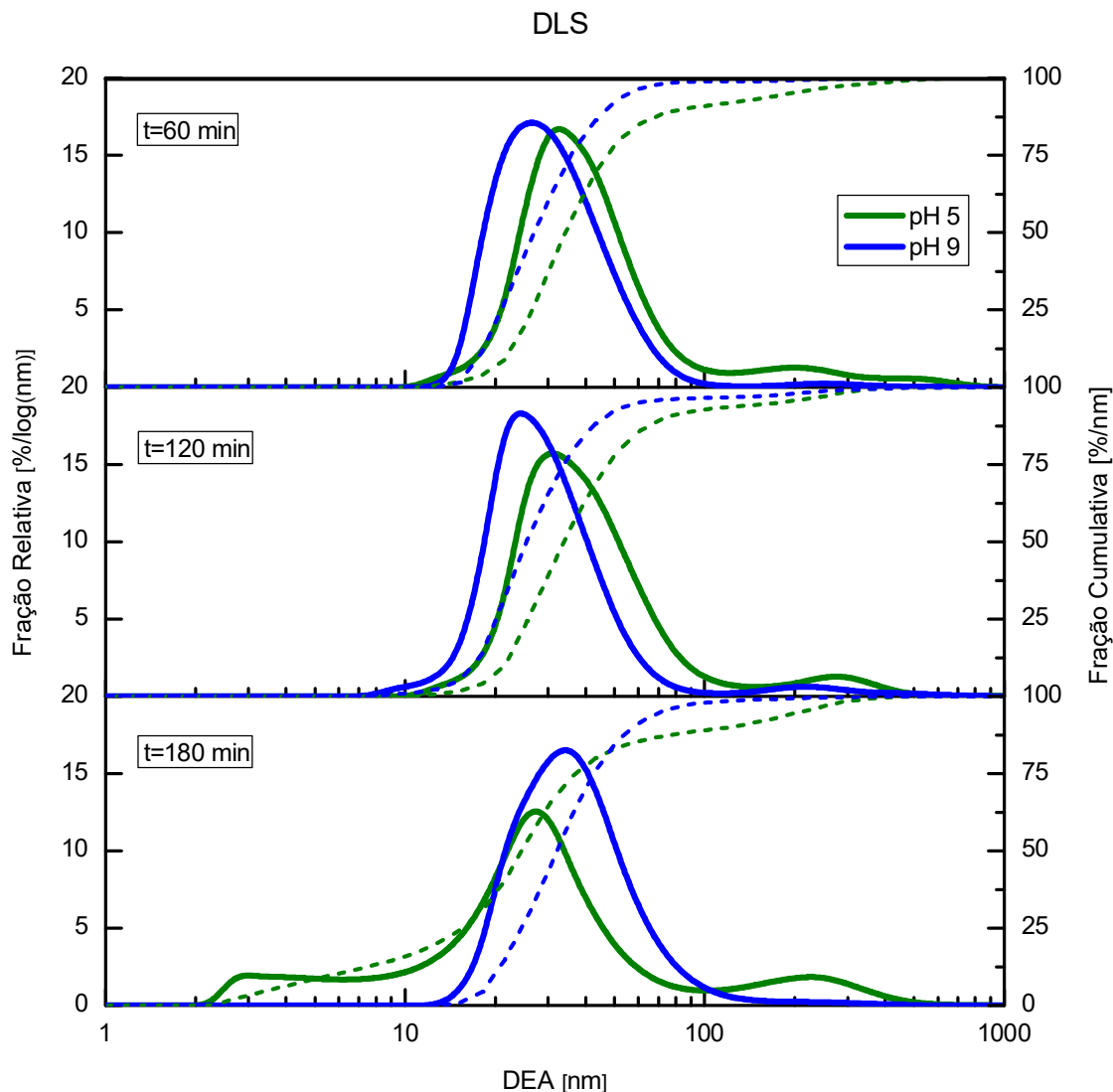
Portanto, ao se considerar possível a existência dessa fração de partículas nanométricas, sejam cristalinas ou amorfas, pode-se justificar os altos valores encontrados para essa fração nas curvas de DTP por DLS para o pH 5, concordante com as medidas obtidas pelo método BET que apresentou valores elevados de área superficial específica para a mesma amostra em diferentes tempos de moagem.

4.4 COMPARATIVO ENTRE SSA POR BET E DTP POR DLS

Para a comparação direta entre a área superficial específica, SSA, e a distribuição do tamanho das partículas, as DTPs obtidas por DLS foram convertidas para a base em área, DEA, apresentadas na Figura 35.

O DEA manteve-se constante em aproximadamente 25 e 31 nm para o pH 9 e pH 5, respectivamente, para tempos de moagem de 60 e 120 min. Para $t = 180$ min ocorre uma inversão dos valores, com o DEA se deslocando para aproximadamente 31 e 25 nm para pH 9 e pH 5, respectivamente. Também no pH 5 percebeu-se o surgimento de uma fração relativa para partículas menores que 10 nm. Este aumento da fração fina corrobora parcialmente com a maior SSA encontrada por BET no pH ácido. Portanto, existe aparentemente uma eficiência maior na moagem neste pH que aumenta a área superficial específica das nanopartículas ao mesmo tempo que favorece a formação parcial de aglomerados.

Figura 35 - Fração relativa e cumulativa das DTPs em função dos DEA obtidos por



Fonte: Autor

Os diâmetros equivalentes em área, DEA_{BET} para os resultados de SSA foram calculados de acordo com a Equação (21), conforme Tabela 7. Como mostrado na Figura 34, o DEA é inversamente proporcional à SSA. As partículas moídas em pH 5 após 180 minutos e desgaseificadas a 380 °C por 20 h resultaram em um DEA de aproximadamente 39 nm. Verifica-se que a conversão das SSAs resulta em tamanhos de DEA_{BET} maiores do que os tamanhos médios cumulativos das partículas obtidos por DLS, conforme Figura 35, cujos valores são menores que 40 nm.

Tabela 7 - Valores de DEA obtidos a partir da SSA

Desgaseificação	Condição	SSA (m ² /g)	DEA (nm)
110 °C 8 h	pH 9 - 180 min	34,84	64,99
	pH 7 - 180 min	39,05	57,99
	pH 5 - 180 min	43,21	52,40
380 °C 20 h	pH 5 - 30 min	16,88	134,11
	pH 5 - 60 min	27,40	82,62
	pH 5 - 120 min	43,19	52,43
	pH 5 - 180 min	57,93	39,08

Fonte: Autor

Com o objetivo de avaliar o estado de aglomeração e dispersão das partículas que apresentam a maior SSA em $t = 180$ min, ou seja, em pH 5, titulou-se tal amostra para o pH 9 e comparou-se com as amostras moídas em pH 9 e moídas em pH 5. Os resultados de DEV, DEN e DEA estão apresentados na Figura 36, Figura 37 e Figura 38 respectivamente.

A amostra titulada para o pH 9 apresentou os menores DEV e DEN em comparação aquela moída em pH 5. De fato, a dispersão é resultado da maior repulsão entre as partículas proporcionada pelo maior potencial ζ em pH alcalino. Quando a moagem é realizada em pH 9, e portanto alcalino, DEV e DEN são menores ainda. As observações indicam que de fato a intensidade do potencial ζ repulsivo em pH 9 é capaz de revelar menores tamanhos de partícula em bases volumétricas e numéricas.

Chama muito a atenção também para a amostra titulada em pH 9, o surgimento de uma fração grossa em aproximadamente 300 nm (Figura 38). Essa fração aparente de partículas grossas pode se formar dada a instabilidade causada pela titulação no pH 9, o suficiente para aglomerar as frações muito finas das partículas, menores que 10 nm, que se mantinham estáveis no pH 5 mas que após titulação somam suas áreas junto às das partículas mais grossas. A amostra moída em pH 5 após 180 minutos apresenta maior fração fina do que as amostras em meio alcalino, assim como pelo método BET. Porém, apresenta valor $x50$ próximo de 20 nm, abaixo dos 40 nm calculados. Pode-se inferir que a DTP da suspensão moída em pH 5 é um conjunto resultante de frações que refletem um equilíbrio eletrostático entre partículas extremamente finas abaixo de 10 nm mantidas dispersas, partículas de tamanho médio entre 20 e 30 nm e partículas grossas acima de 100 nm.

Figura 36 – Fração relativa e cumulativa das DTPs em função dos DEVs das amostras moídas para $t = 180$ min no pH 9, no pH 5 e moídas para $t = 180$ min no pH 5 e tituladas para o pH 9

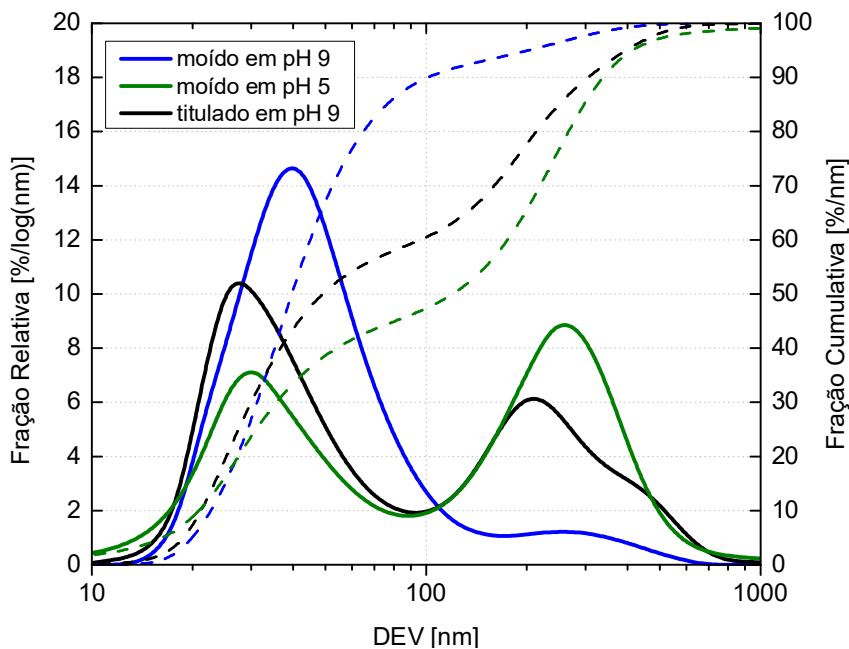


Figura 37 – Fração relativa e cumulativa das DTPs em função dos DENs das amostras moídas para $t = 180$ min no pH 9, no pH 5 e moídas para $t = 180$ min no pH 5 e tituladas para o pH 9

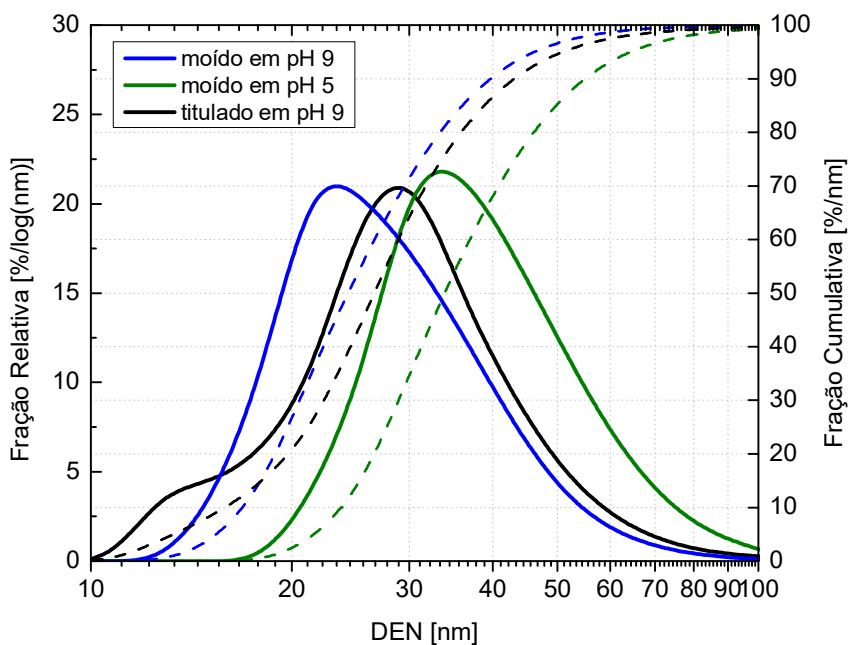
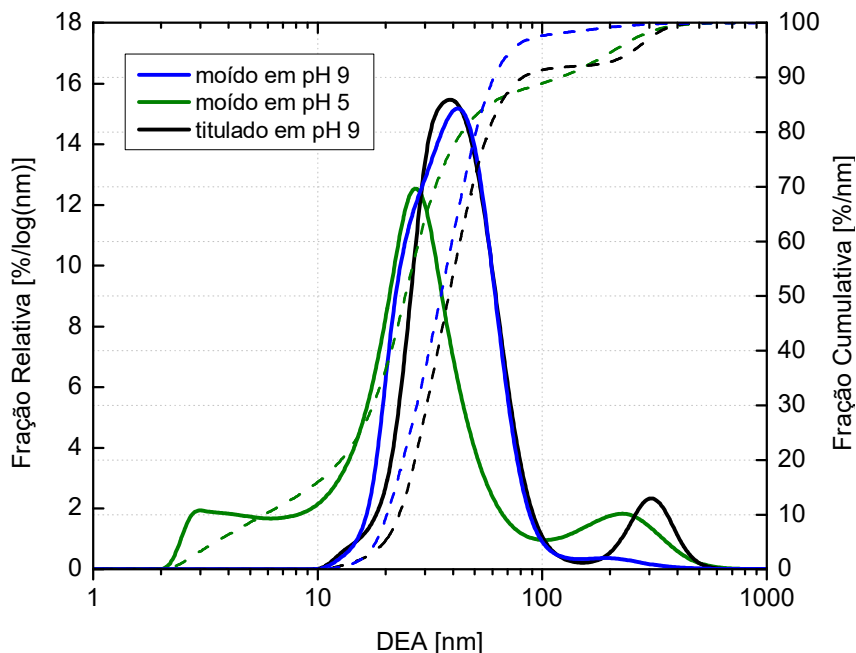


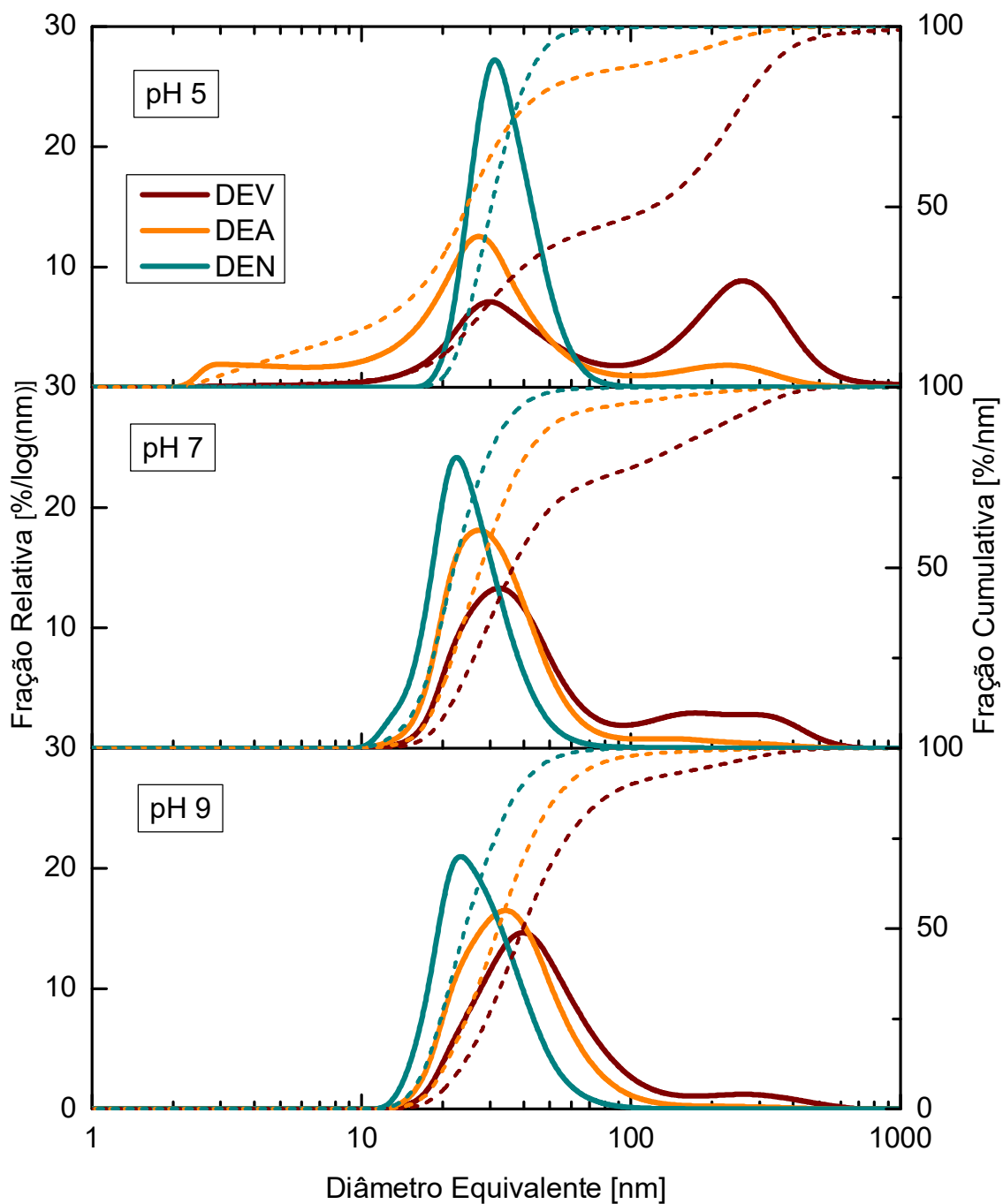
Figura 38 – Fração relativa e cumulativa das DTPs em função dos DEAs das amostras moídas para $t = 180$ min no pH 9, no pH 5 e moídas para $t = 180$ min no pH 5 e tituladas para o pH 9



Fonte: Autor

Para a amostra moída em pH 9 o DEA obtido por DLS é cerca de 86% maior que o obtido por SSA (aproximadamente 35 nm e 65 nm para o DEA_{DLS} e DEA_{BET} , respectivamente). Isso se deve possivelmente a um ciclo mais curto de degaseificação e de temperatura menor. Por fim, um comparativo entre diferentes bases de distribuição pode ser feito, conforme Figura 39. Observa-se uma ordem decrescente de tamanho: DEV - DEA - DEN. As alterações da DTP visualizadas para DEV e DEA no pH 5, em relação aos pHs 7 e 9, são justificadas pelos fenômenos mecanoquímicos abordados.

Figura 39 – Fração relativa e cumulativa das DTPs em função dos DEV, DEA e DEN para $t = 180$ min em pH 5, 7 e 9



Fonte: Autor

5 CONCLUSÕES

A eficiência de moagem em moinho agitador de esferas pode ser constatada já para o início da moagem. Há redução significativa, de aproximadamente 80%, dos tamanhos de partícula observada nos primeiros 30 min de moagem, com progressivo estreitamento da DTP e deslocamento das frequências relativas em direção a tamanhos menores. As DTPs analisadas no DT-1202 (AES) e no Analysette 22 (SLS) são apresentadas de forma geral na base volumétrica devido às propriedades do material que são consideradas nas medidas e que são específicas (atenuação sonora ou intensidade de espalhamento de luz) para cada técnica empregada. Ambos os instrumentos mediram valores de DEV e DEN muito próximos, o que resultaria na classificação dos comportamentos de cominuição indistintamente como muito similares, mesmo com todas as diferentes condições a que foram submetidas as suspensões de sílica. Distribuições com base na intensidade de espalhamento foram convertidas dos resultados medidos pelo Nanotrak Flex (DLS) para as demais bases. A diluição da amostra permitiu que a fração fina pudesse ser avaliada adequadamente sem a interferência das partículas mais grossas ($> 1 \mu\text{m}$), ao contrário do que foi observado pelas técnicas AES e SLS.

A variação da concentração de sólidos, C_s , máxima durante a moagem foi de aproximadamente 2%. Esta variação não é relevante e não contribui para os desvios das medidas no DT-1202 de acordo com os testes estatísticos. Deste modo é possível afirmar que os resultados obtidos são estatisticamente válidos e que não há influência das concentrações de sólidos informadas para o intervalo de variação analisado.

Por SLS, observou-se o surgimento de uma fração de tamanho típica de artefato na curva da DTP, a qual pode ser atribuída à formação de bolhas. Portanto, a aplicação de ultrassom durante a caracterização deve ser evitada para suspensões de sílica em meio aquoso nas escalas de tamanho analisadas neste trabalho.

Devido à predominância da fração nanométrica nas suspensões, a efetiva disponibilização da energia cinética das esferas para cominuição fica comprometida se não forem controladas as variáveis como o pH e potencial ζ .

Além do efeito desejado da modificação do pH, a titulação alcalina da suspensão também contribuiu para o aumento do potencial ζ . Com o aumento do tempo da moagem o pH diminuiu para valores mais ácidos devido ao surgimento de novas áreas superficiais na suspensão. Isso se justifica pois para $\text{pH} > \text{PCZ}$ propicia a neutralização iônica de hidroxilas livres pela dessorção de H^+ da superfície da sílica. A intensidade do potencial ζ também é diminuída pela menor desprotonação ao longo do processo de moagem devido à redução de hidroxilas livres, o que causa a permanência de íons H^+ na superfície da sílica e decréscimo do caráter negativo. Além disso, é possível que na suspensão haja a presença de íons Zr^{4+} e Y^{3+} oriundos de desgaste do material das esferas e dos revestimentos de moagem, os quais podem contribuir para diminuir o potencial ζ negativo das partículas pela adsorção específica destas cargas positivas. Desta forma, através da variação do pH é possível observar a relação entre tamanhos das partículas e potencial ζ . Pelos valores de potencial ζ medidos, considera-se que as suspensões permaneceram relativamente estabilizadas eletrostaticamente do início ao final do processo de moagem, embora tenha ocorrido progressiva redução do caráter repulsivo das partículas, seja pelo aumento da força iônica necessário para a titulação das suspensões, seja pela presença de contra-íons oriundas da solubilização parcial dos corpos de moagem e do material que reveste o moinho.

Os diâmetros equivalentes volumétricos fornecidos por AES confirmaram os resultados obtidos por SLS. A pequena diferença encontrada em $\times 50$ entre as técnicas é considerada estatisticamente sem relevância. Todavia quando foi necessário caracterizar a fração grossa das partículas em suspensões polidispersas, evidenciam-se limitações da técnica de espectroscopia eletroacústica, as quais são observadas pela maior dispersão de dados em tamanhos $\times 90$. Outra limitação observada é a dificuldade de caracterização da fração fina de suspensões polidispersas por espalhamento de luz estático, uma vez que as intensidades de espalhamento são sensíveis ao tamanho das partículas na sexta potência (d^6). Recomenda-se que a análise da fração coloidal ($< 1\mu\text{m}$) das partículas suspensas seja realizada, após a separação da fração grossa, pela análise por DLS.

As análises por DLS evidenciaram diâmetros equivalentes não detectados por AES ou SLS. Para uma análise adequada e robusta da DTPs, a necessária diluição para se medir as amostras por DLS deve ser feita com o líquido

sobrenadante da suspensão, a fim de evitar espalhamentos múltiplos e também para preservar a força iônica do meio.

A conversão das DTPs para sua base em número e em área é necessária ao avaliar-se com maior exatidão a contribuição da fração fina da suspensão no aumento da área superficial total do particulado. Todavia, as conversões realizadas por AES e SLS não apresentaram o mesmo grau de conformidade entre si, indicativo de que estas técnicas possuem melhor eficácia na análise de distribuições monodispersas em relação ao seu volume. Como parâmetro de controle da eficiência de moagem, as técnicas AES e SLS devem ser evitadas nas situações de polidispersidade de tamanhos, principalmente nos casos onde a contagem do número de partículas com um determinado diâmetro equivalente seja fundamental como indicador de desempenho.

As relações feitas entre os diferentes métodos de caracterização de uma mesma amostra indicam que não é possível basear-se apenas em um conjunto limitado de técnicas para se definir de fato o tamanho médio de partícula de uma suspensão, muito menos definir acuradamente propriedades como, por exemplo, a reatividade superficial da fração fina com base na SSA ou mesmo a eficiência de moagem pelo menor tamanho de partícula obtível. É de suma importância a avaliação da propriedade das suspensões sob diferentes técnicas de caracterização, assim como é imperativo o domínio dos métodos abordados para uma correta interpretação das medidas que cada instrumento fornece.

Uma menor SSA em pH 9 reflete uma menor eficiência de moagem que um sistema repulsivo proporciona, onde as partículas tendem a desviar das colisões com o meio de moagem devido à alta repulsão eletrostática, o que reduz a frequência de contato.

As DTPs obtidas por AES e SLS mostraram diâmetros equivalentes menores em pH 9, assim como o DEV e DEN por DLS, enquanto que o DEA por DLS e a SSA pelo método BET indicaram melhor eficiência de moagem para as suspensões tituladas no pH 5. A SSA da suspensão de sílica moída em $t = 180$ min, obtida pelo método BET, foi de $57,9 \text{ m}^2/\text{g}$ que corresponde a um DEA de $39,1 \text{ nm}$. A reatividade superficial do pó moído depende diretamente da SSA. Deste modo, a definição da eficiência de moagem de alta energia necessita da adequada caracterização da área

superficial específica do produto de moagem, e complementarmente, da conversão para um DEA.

Os resultados das SSAs e DTPs, principalmente por DLS, mostraram que, além da caracterização dos tamanhos das partículas, se faz necessário incluir na avaliação dos resultados os aspectos coloidais presentes nas mudanças mecanoquímicas envolvidas no processo de moagem. É fundamental mostrar a existência e influência dos fenômenos de adsorção, dessorção, aglomeração e eventualmente gelificação e mesmo estruturação das partículas nanométricas, fenômenos estes que não são explicitamente medidos pelas técnicas utilizadas neste estudo. Esse conhecimento da físico-química das partículas de sílica e da sua interação com a fase líquida é que pode evitar que interpretações errôneas das análises causem avaliações inconsistentes dos resultados.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a obtenção de tamanhos de partícula menores do que os obtidos neste trabalho (moagem de alta energia com esferas de moagem de 400 μm) sugere-se o uso de esferas de menor diâmetro, 200 μm ou até mesmo 100 μm , em conjunto com a estabilização eletrostática da suspensão. Desta forma é possível realizar a análise do limite real de moagem para a sílica.

Avaliar a moagem com esferas que possuam composição química diferentes para validar o comportamento da sílica coloidal produzida e sua susceptibilidade aos possíveis efeitos químicos causados pelos cátions que foram introduzidos, seja pela titulação da suspensão quanto pela solubilização parcial das esferas de moagem.

Sugere-se uma avaliação mais minuciosa dos efeitos dos parâmetros de preparo de amostra no método BET, onde se explore a temperatura e tempo de degaseificação de modo a verificar possíveis variações de área superficial específica com o aumento destes parâmetros.

7 BIBLIOGRAFIA

ALLEN, T. **Powder Sampling and Particle Size Determination**. 1^a ed. Amsterdam: Elsevier, 2003.

ANNAPRAGADA, A.; ADJEI, A. An Analysis of Fraunhofer Diffraction for PSD analysis and its application on aerosolized sprays. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 127, p. 219–227, 1996.

ASKELAND, D.; FULAY, P.; WRIGHT, W. **The Science and Engineering of Materials**. 6^a ed. Stamford: Cengage Learning, 2010.

BABICK, F.; HINZE, F.; RIPPERGER, S. Dependence of ultrasonic attenuation on the material properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 172, n. 1–3, p. 33–46, 2000.

BECKER, M.; SCHWEDES, J. Comminution of ceramics in stirred media mills and wear of grinding beads.pdf. **Powder Technology**, v. 105, p. 374–381, 1999.

BECKMAN COULTER. **DelsaNano Submicron: Particle Size and Zeta Potential**. Manual de Instruções, p. 256, 2011.

BEL FADHEL, H.; FRANCES, C. Wet batch grinding of alumina hydrate in a stirred bead mill. **Powder Technology**, v. 119, n. 2–3, p. 257–268, 2001.

BHATTACHARJEE, S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? **Journal of Controlled Release**, v. 235, p. 337–351, 2016.

BLACK, D. L.; MCQUAY, M. Q.; BONIN, M. P. Laser-based techniques for particle-size measurement: A review of sizing methods and their industrial applications. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 22, n. 3, p. 267–306, 1996.

BLOTT, S. J.; CROFT, D.J.A; PYE, K.A B; SAYE, S.E.A; WILSON, H.E.B. Particle size analysis by laser diffraction. **Geological Society Special Publication**, v. 232, p. 63–73, 2004.

BOHREN, C. F.; HUFFMAN, D. R. **Absorption and Scattering of Light by Small Particles**. Toronto: John Wiley & Sons Ltd, 1983.

BRASILMINAS. **Especificação de Produto Acabado**. Relatório, São Paulo, 2007.

BROWN JR., GORDON E.; HENRICH, V.; CASEY, W.; CLARK, D.; EGGLESTON, C.; FELMY, A.; GOODMAN, D. W.; GRAETZEL, M.; MACIEL, G.; MCCARTHY, M. NEALSON, K.; SVERJENSKY, D.; TONEY, M.; ZACHARA, J. Metal Oxide Surfaces and Their Interactions with Aqueous Solutions and Microbial Organisms. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 1, p. 77–174, 1999.

BRUNATTO, M. **Eficiência da Moagem de Pó Cerâmico em Moinho Agitador de Esferas**. Dissertação, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2017.

CHOI, H.; LEE, J.; HONG, H.; GU, J.; LEE, J.; YOON, H.; CHOI, J.; JEONG, Y.; SONG, J.; KIM, M.; OCHIRKHUYAG, B. New evaluation method for the kinetic analysis of the grinding rate constant via the uniformity of particle size distribution during a grinding process. **Powder Technology**, v. 247, p. 44–46, 2013.

COSGROVE, T. **Colloid Science: Principles, Methods and Applications**. 2^a ed. Wiltshire: John Wiley & Sons Ltd, p.399, 2010.

DUKHIN, A. S.; GOETZ, P. J.; WINES, T. H.; SOMASUNDARAN, P. Acoustic and electroacoustic spectroscopy. **Colloids and Surfaces**, v. 173, p. 127–158, 2000.

DUKHIN, A. S.; GOETZ, P. J. Characterization of aggregation phenomena by means of acoustic and electroacoustic spectroscopy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 144, n. 1–3, p. 49–58, 1998.

DUKHIN, A. S.; GOETZ, P. J. Characterization of chemical polishing materials (monomodal and bimodal) by means of acoustic spectroscopy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 158, n. 3, p. 343–354, 1999.

DUKHIN, A. S.; GOETZ, P. J. New developments in acoustic and electroacoustic spectroscopy for characterizing concentrated dispersions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 192, n. 1–3, p. 267–306, 2001.

DUKHIN, A. S.; GOETZ, P. J. **Characterization of Liquids, Nano and Microparticulates, and Porous Bodies Using Ultrasound**. 2^a ed. [s.l.] Elsevier, 2010.

FRANKS, G. V.; GAN, Y. Charging behavior at the alumina-water interface and implications for ceramic processing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 11, p. 3373–3388, 2007.

FRANKS, G. V.; HEALY, T. W.; JAILANI, S. Zeta Potential of Nanoparticle Suspensions : Effect of Electrolyte. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 1147, p. 1141–1147, 2008.

FREUD, P. J. **Nanoparticle Sizing : Dynamic Light Scattering Analysis in the Frequency Spectrum Mode**. Notas de Aplicação. Microtrac Inc., p. 5, 2014.

FRITSCH. **Laser Particle Sizer**. Manual de Instruções. Fritsch GmbH, p. 31, 2010.

GREENWOOD, R.; KENDALL, K. Acoustophoretic studies of aqueous suspensions of alumina and 8 mol% yttria stabilised zirconia powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 1, p. 77–84, 2000.

HAYAKAWA, O.; NAKAHIRA, K.; TSUBAKI, J. I. Estimation of the optimum refractive index by laser diffraction and scattering method.pdf. **Advanced Powder Technology**, v. 6, n. 1, p. 47–61, 1995.

HIPP, A. K.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M. On multiple-particle effects in the acoustic characterization of colloidal dispersions. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 32, n. 5, p. 568–576, 1999.

HORIBA. **Horiba scientific - A Guidebook to Particle Size Analysis**. Horiba Scientific, Irvine, 2012.

ILER, R. K. **The Chemistry of Silica**. New York, John Wiley & Sons Ltd, p. 980, 1979.

INAM, M. A. **Particle Sizing and Product Quality in Production of Fine and Nano Particles by Means of Wet Grinding Process**. Tese. Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse, p. 207, 2010.

JILLAVENKATESA, A.; DAPKUNAS, S. J.; LUM, L.-S. H. **Particle Size Characterization**. Washington, NIST, 2001.

JONES, A. R. Light scattering for particle characterization. **Prog. Energy Combust. Sci.**, v. 25, p. 1–53, 1999.

KECK, C. M.; MÜLLER, R. H. Size analysis of submicron particles by laser diffractometry-90% of the published measurements are false. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 355, n. 1–2, p. 150–163, 2008.

KIM, K.; KIM, H.; LEE, W.; LEE, C.; KIM, T.; LEE, J.; JEONG, J.; PAEK, S.; OH, J. Surface treatment of silica nanoparticles for stable and charge-controlled colloidal silica. **International Journal of Nanomedicine**, v. 9, p. 29–40, 2014.

KNIEKE, C.; STEINBORN, C.; ROMEIS, S.; PEUKERT, W.; BREITUNG-FAES, S.; KWADE, A. Nanoparticle production with stirred-media mills: Opportunities and limits. **Chemical Engineering and Technology**, v. 33, n. 9, p. 1401–1411, 2010.

KWADE, A.; SCHWEDES, J. Breaking characteristics of different materials and their effect on stress intensity and stress number in stirred media mills. **Powder Technology**, v. 122, n. 2–3, p. 109–121, 2002.

KWADE, A.; SCHWEDES, J. Chapter 6 Wet Grinding in Stirred Media Mills. In: **Handbook of Powder Technology**. [s.l.: s.n.]. v. 12p. 251–382.

LAGALY, G.; SCHULZ, O.; ZIMEHL, R. **Dispersionen und Emulsionen: eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale**. Darmstadt: Springer-Verlag, 2013.

LEWIS, J. Colloidal processing of ceramics and composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 10, p. 2341–2359, 2000.

LOWELL, S.; SHIELDS, J.; THOMAS, M.; THOMMES, M. **Characterization of Porous Solids and Powders : Surface Area , Pore Size and Density**. 16. ed. Dordrech: Springer Science & Business Media, 2012.

- MA, Z.; MERKUS, H.; DE SMET, J.; HEFFELS, C.; SCARLETT, B. New developments in particle characterization by laser diffraction: Size and shape. **Powder Technology**, v. 111, n. 1–2, p. 66–78, 2000.
- MALVERN INSTRUMENTS. **Zetasizer Nano Series**. Manual de Instruções, p. 270, 2004.
- MENDE, S.; STENGER, F.; PEUKERT, W.; SCHWEDES, J. Mechanical production and stabilization of submicron particles in stirred media mills. **Powder Technology**, v. 132, n. 1, p. 64–73, 2003.
- MICROMERITICS. **Gas Adsorption Theory**. Nota técnica. Micromeritics Instrument Corporation, , 2014.
- MICROTRAC. **Dynamic Light Scattering: Nanoparticle Size, Charge & Molecular Weight**. Nota técnica. 2002.
- MIMOUNI, A.; DEETH, H. C.; WHITTAKER, A. K.; GIDLEY, M. J.; BHANDARI, B. R. Rehydration process of milk protein concentrate powder monitored by static light scattering. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1958–1965, 2009.
- MOLOY, E.; DAVILA, L.; SHACKELFORD, J.; NAVROTSKY, A. High-silica zeolites a relationship between energetics and internal surface areas.pdf. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 54, p. 13, 2002.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 5^a ed. New York: John Wiley & Sons Ltd, 2001.
- MORENO, R. Colloidal Processing of Ceramic-Ceramic and Ceramic-Metal Composites. **Processing and Properties of Advanced Ceramics and Composites III**, v. 111, n. 5, p. 246–253, 2012.
- MUCSI, G. Grindability of quartz in stirred media mill. **Particulate Science and Technology**, v. 31, n. 4, p. 399–406, 2013.
- MÜLLER, F.; PEUKERT, W.; POLKE, R.; STENGER, F. Dispersing nanoparticles in liquids. **International Journal of Mineral Processing**, v. 74, n. SUPPL., p. 31–41, 2004.
- NADERI, M. Surface Area : Brunauer – Emmett – Teller (BET). In: **Progress in Filtration and Separation**. Elsevier, 2015. p. 585–608.
- NAVROTSKY, A. Energetics of nanoparticle oxides: Interplay between surface energy and polymorphism. **Geochemical Transactions**, v. 4, n. 6, p. 34–37, 2003.
- NETZSCH. **Netzsch Beads**. Catálogo de produto, 2010.
- NETZSCH. **NETZSCH Compendium - Grinding & Characterization of Particles**. Compendio, Netzsch, 2017

O'BRIEN, R. W.; CANNON, D.; ROWLANDS, W. Electroacoustic Determination of Particle Size and Zeta Potential. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 173, p. 406–418, 1995.

OLIVEIRA, I.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. [s.l.] Fazenda Arte, 2000.

PABISCH, S.; FEICHTENSCHLAGER, B.; KICKELBICK, G.; PETERLIK, H. Effect of interparticle interactions on size determination of zirconia and silica based systems - A comparison of SAXS, DLS, BET, XRD and TEM. **Chemical Physics Letters**, v. 521, p. 91–97, 2012.

PARTICLE SCIENCES. **Considerations in Particle Sizing**. Disponível em: <<https://www.particlesciences.com/news/technical-briefs/2009/considerations-in-particle-sizing-1.html>>. Acesso em: 25 jan. 2019.

PECORA, R. **Dynamic Light Scattering - Applications of Photon Correlation Spectroscopy**. 1st. ed. New York: Plenum Press, 1985.

POVEY, M. Ultrasound particle sizing: A review. **Particuology**, v. 11, n. 2, p. 135–147, 2013.

PREEYA, K.; GUPTA, M. **Artificial Tears, Simplified**. Disponível em: <<https://collaborativeeye.com/articles/systane-complete-and-dry-eye-disease-a-dry-eye-drop-designed-to-provide-symptom-relief-for-every-major-type-of-dry-eye/artificial-tears-simplified/>>. Acesso em: 5 mar. 2019.

QUANTACHROME. **NOVAe Series**. Catálogo de produto, Florida, 2018.

RICHTER, A.; BABICK, F.; STINTZ, M. Polydisperse particle size characterization by ultrasonic attenuation spectroscopy in the micrometer range. **Ultrasonics**, v. 44, n. SUPPL., 2006.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. 2^a ed. Oxford, Academic Press, 2013.

SAVARMAND, S.; CARREAU, P.; BERTRAND, F.; VIDAL, D.; MOAN, M. Rheological properties of concentrated aqueous silica suspensions: Effects of pH and ions content. **Journal of Rheology**, v. 47, n. 5, p. 1133, 2003.

SAVEYN, H.; MERMUYS, D.; THAS, O.; VAN DER MEEREN, P. Determination of the refractive index of water-dispersible granules for use in laser diffraction experiments. **Particle & particle systems characterization**, v. 19, n. 6, p. 426–432, 2002.

SCOTT, D. M. **Industrial Process Sensors**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2008.

SOMMER, M.; STENGER, F.; PEUKERT, W.; WAGNER, N.J. Agglomeration and Breakage in Stirred Media Mills.pdf. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 14, 2006.

STENGER, F.; GÖTZINGER, M.; JAKOB, P.; PEUKERT, W. Mechano-chemical changes of nano sized α -Al₂O₃ during wet dispersion in stirred ball mills. **Particle and Particle Systems Characterization**, v. 21, n. 1, p. 31–38, 2004.

STENGER, F.; MENDE, S.; SCHWEDES, J.; PEUKERT, W. Nanomilling in stirred media mills. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 16, p. 4557–4565, 2005.

STEVENS, S. J.; HAND, R. J.; SHARP, J. H. Polymorphism of silica. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 11, p. 2929–2935, 1997.

TREVIRANUS, I. **How to Find the Right Particle Technology for Your Application**. Disponível em:

<http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/PSA/Webinar_Slides/TE006.pdf>. Acesso em: 25 jan. 2019.

TSCHARNUTER, W. **Photon Correlation Spectroscopy in Particle Sizing**. Nota técnica. John Wiley & Sons Ltd, , 2000.

TSE, J. S.; KLUG, D. D. The structure and dynamics of silica polymorphs using a two-body effective potential model. **The Journal of Chemical Physics**, v. 95, n. 12, p. 9176–9185, 1991.

WANG, Y.; FORSSBERG, E. Production of carbonate and silica nano-particles in stirred bead milling. **International Journal of Mineral Processing**, v. 81, n. 1, p. 1–14, 2006.

WEBB, P.; ORR, C. Surface Area and Pore Structure by Gas Adsorption. In: **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. Seção de livro. Micromeritics Instrument Corp, 1997. p. 53–153.

WEI, W.-C. J.; WANG, S.-C.; HO, F.-Y. Electrokinetic Properties of Colloidal Zirconia Powders in Aqueous Suspension. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p. 3385–3392, 1999.

APÊNDICE A – ANOVA E TESTE t DE STUDENT

```
% ANÁLISE DE VARIÂNCIA (ANOVA)

% Valores médios de tamanho de partícula x50 para CSV:
% 19%
V1 = [3.285; 3.920; 4.488; 4.162; 4.488];
% 20%
V2 = [3.333; 4.100; 3.900; 4.380; 4.350];
% 21%
V3 = [3.540; 4.274; 4.212; 4.121; 4.710];

% Valores médios de tamanho de partícula x50 para CSA:
% 18%
A1 = [3.333; 3.540; 3.670; 3.840; 3.840];
% 19%
A2 = [3.582; 3.552; 3.780; 3.900; 4.085];
% 20%
A3 = V2;

% Matrizes contendo os vetores:
V = [V1 V2 V3];
A = [A1 A2 A3];

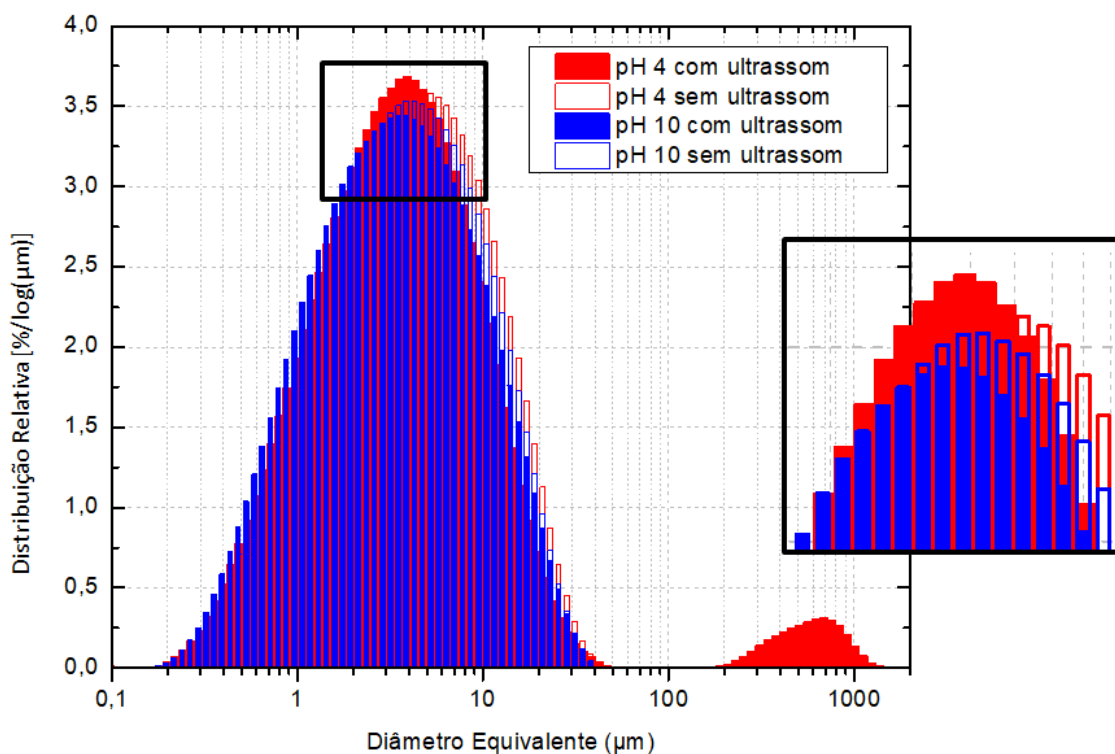
% Valor p de cada matriz considerando significância de 0,05:
pV = anova1(V)
pA = anova1(A)

% TESTE t DE STUDENT DAS AMOSTRAS 19%

[h,p] = ttest(V1,A2)

pV =      0.8539
pA =      0.1971
h =      0
p =      0.1533
```

APÊNDICE B – EFEITO DO PH DA ÁGUA DE DILUIÇÃO E DO ULTRASSOM NAS CURVAS DE DTP OBTIDAS NO ANALYSETTE 22 PARA SUSPENSÕES DE SÍLICA



Fonte: Autor

Em pH 10, a curva de DTP desloca para valores de tamanho de partícula ligeiramente menores quando há aplicação de ultrassom. Possivelmente, ocorre desaglomeração de partículas originada da combinação do meio alcalino repulsivo e do tratamento ultrassônico.

O contrário é observado em pH 4, onde o baixo potencial ζ não é suficiente para repelir as partículas, as quais demonstram certa aglomeração sob aplicação de ultrassom. Embora ocorra deslocamento da curva de DTP para tamanhos de partícula ligeiramente menores, percebe-se uma fração de tamanhos $> 200 \mu\text{m}$ com aplicação de ultrassom em pH 4.

Uma vez que o pó de sílica como recebido é passante em malha $25 \mu\text{m}$ (#500 mesh) é improvável que uma fração de partículas finas estivesse se agregando em flocos maiores neste pH, que é relativamente próximo do ponto isoelétrico teórico da sílica. Mas muito provavelmente a fração próxima a $1000 \mu\text{m}$ observada na DTP indica a presença de bolhas formadas durante uso do ultrassom.