



Ministério da Educação
Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Tecnologia e Geociências
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral
PPGEMinas – UFPE

**APLICAÇÃO DE MODELOS CINÉTICO E ENERGÉTICO PARA ANÁLISE DA
FRAGMENTAÇÃO ULTRAFINA DE PARTÍCULAS DE CALCÁRIO E QUARTZO EM
MOINHO PLANETÁRIO DE BOLAS**

Por
Juliano Barbosa dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo

Recife
2016

JULIANO BARBOSA DOS SANTOS

APLICAÇÃO DE MODELOS CINÉTICO E ENERGÉTICO PARA ANÁLISE DA
FRAGMENTAÇÃO ULTRAFINA DE PARTÍCULAS DE CALCÁRIO E QUARTZO EM
MOINHO PLANETÁRIO DE BOLAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral (PPGEMinas) para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mineral, sob a orientação do Prof. Pedro Luiz Guzzo.

Recife
2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

S237a Santos, Juliano Barbosa dos.
Aplicação de modelos cinético e energético para análise da fragmentação ultrafina de partículas de calcário e quartzo em moinho planetário de bolas / Juliano Barbosa dos Santos. – 2016.
168 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, 2015.
Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Mineral. 2. Moagem ultrafina. 3. Minerais industriais. 4. Modelo do balanço populacional. 5. Aglomeração de ultrafinos. I. Guzzo, Pedro Luiz. (Orientador). II. Título.

UFPE

622.35 CDD (22. ed.)

BCTG/2016-194



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MINERAL
PARECER DA COMISSÃO EXAMINADORA
DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

“APLICAÇÃO DE MODELOS CINÉTICO E ENERGÉTICO PARA ANÁLISE DA
FRAGMENTAÇÃO ULTRAFINA DE PARTÍCULAS DE CALCÁRIO E QUARTZO
EM MOINHO PLANETÁRIO DE BOLAS”
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Minerais Industriais

A comissão examinadora composta pelos professores abaixo, sob a presidência do **Prof. PEDRO LUIZ GUZZO**.

JULIANO BARBOSA DOS SANTOS, Aprovado.

Recife, 12 de maio de 2016

Prof. Dr. PEDRO LUIZ GUZZO – UFPE

- Orientador (UFPE)

Prof. Dr. CLAUDIO LUIZ SCHNEIDER

- Examinador externo (CETEM/RJ)

Prof. Dr. ÁUREO OCTÁVIO DEL-VECCHIO MACHADO

- Examinador Interno (UFPE)

A minha família, em especial a minha filha Manuela e esposa Fabiana.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Pedro Luiz Guzzo pela credibilidade, retidão, tempo, paciência e atenção que foram transmitidos de forma generosa ao longo de todas as etapas que envolveram este trabalho.

Ao Dr. Claudio Luiz Schneider do CETEM/MCTI por aceitar o convite em participar como examinador externo.

Ao Professor Dr. Áureo Octávio Del-Vecchio Machado pela ajuda dada ao longo da execução desta dissertação e por aceitar o convite em participar como examinador interno.

Aos bolsistas de iniciação científica do Laboratório de Tecnologia Mineral/UFPE Bruno do Rêgo Soares, Filipe Brito Marinho de Barros e Silas Leonardo Dias Vasconcelos pelos seus trabalhos que foram a base desta dissertação.

Ao técnico Marcelo Francisco Gomes, ao bolsista do PPGEMinas da UFPE Alan Anderson de Arruda Tino e ao bolsista de iniciação científica José Jairo de Melo Filho pelo apoio e colaboração prestados no período em que se desenvolveu esta dissertação.

Ao Dr. João A. Sampaio do CETEM/RJ pelo fornecimento das amostras de quartzo Tanhaçu.

A todas as outras pessoas que fazem parte do Grupo de Tecnologia Mineral da UFPE.

A Superintendência do Departamento Nacional de Produção Mineral do estado do Mato Grosso (DNPM/MT), por autorizar o afastamento para a realização do mestrado.

Ao PPGEMinas da UFPE, pela oportunidade de realizar este trabalho de dissertação.

A FACEPE e CNPq pelo apoio e financiamento de projetos realizados no Laboratório de Tecnologia Mineral da UFPE.

*“O futuro tem muitos nomes.
Para os fracos é o inalcançável.
Para os temerosos, o desconhecido.
Para os corajosos é a oportunidade.”*

Victor Hugo

RESUMO

Minerais industriais em faixas ultrafinas ($< 10 \mu\text{m}$) têm suas propriedades potencializadas em relação ao mesmo mineral com maior granulometria. Os materiais ultrafinos são utilizados em diversos seguimentos industriais; por exemplo: materiais cerâmicos, papel e celulose, fármacos, polímeros e tintas. A produção de ultrafinos ocorre em moinhos de alta energia. Dentre estes, o moinho planetário de bolas destaca-se pelas altas taxas de redução de tamanho e pelo fato de poderem ser alimentados via seco ou via úmido em regime contínuo (escala industrial) ou por batelada. A produção de ultrafinos é limitada pelo consumo de energia e pela necessidade de controle das condições operacionais, tamanho, morfologia e composição das partículas. Para otimização das variáveis do processo, usam-se ferramentas computacionais embasadas em modelos matemáticos, tais como os modelos de balanço populacional (MBP), dada pela equação da moagem por batelada, e modelos energéticos. Este trabalho teve por objetivo estudar modelos cinético e energéticos, sendo o primeiro uma solução analítica da equação da moagem por batelada utilizado para descrever as distribuições de tamanhos de partículas, e o segundo dado pela relação energia-tamanho, que prevê uma taxa de redução de tamanho ilimitada, e pela relação tempo-tamanho, que está fundamentada na taxa de moagem (K_p) e no limite de moagem. Os modelos foram aplicados em duas centenas de curvas granulométricas resultantes de ensaios de moagem executados anteriormente em alíquotas de calcário e quartzo (duas procedências) com massa e granulometria controladas. Os tempos de moagem variaram de 2 a 960 minutos com velocidades de revolução de 100 a 300 rpm. Os ajustes dos modelos cinético e energéticos foram avaliados considerando os seguintes fatores: coeficiente de determinação (R^2), erro padrão (EP), erro de ajuste (ε) e índice de dependência (ID). O modelo cinético apresentou, para a maioria das condições de moagem testadas, grande incerteza associada a alguns de seus parâmetros ($\varepsilon > 10\%$), tornando os ajustes insatisfatórios segundo os critérios utilizados. Os fatores de avaliação para o modelo cinético só foram adequados para o quartzo de uma procedência, na faixa de $38 \times 75 \mu\text{m}$, satisfazendo a condição de compensação estabelecida. No caso dos modelos energéticos, os ajustes obtidos para a relação energia-tamanho foram melhores para aquelas situações em que os diâmetros característicos não apresentaram uma estabilização em seu decrescimento. Por sua vez, a relação tempo-tamanho mostrou ajustes compatíveis com as situações em que foi observado um estado estático de decrescimento dos diâmetros característicos, atingindo o limite de moagem. A partir dos ajustes da relação tempo-tamanho foi possível determinar uma constante k' que caracterizasse a resistência à fragmentação do material em função das condições de moagem estudadas. Os valores dessa constante mostraram que materiais mais resistentes à fragmentação possuem os menores valores de k' , que variaram entre 0,96 e 2,6 g/J para o calcário e entre 0,06 a 0,53 g/J para o quartzo. Concluiu-se, que o modelo cinético foi incompatível com a moagem ultrafina, devida a presença de eventos significativos de aglomeração e interações mecânicas multipartículas, confirmados pela variação do índice de uniformidade (n') com o tempo de moagem. Os modelos energéticos se complementam na descrição dos resultados experimentais. Logo um modelo intermediário que considere uma taxa de redução de tamanho como uma função potência, com um expoente η e um parâmetro (l) que represente o limite de moagem, seja o mais recomendado para a representação dos processos de moagem ultrafina de minerais industriais.

Palavras-chave: Moagem ultrafina. Minerais industriais. Modelo do balanço populacional. Relação energia-tamanho. Limite de moagem. Aglomeração de ultrafinos.

ABSTRACT

Industrial minerals in ultrafine ranges ($< 10 \mu\text{m}$) have their properties potentiated compared to the same mineral with larger particle size. The ultrafine materials are used in several industries; for example, ceramics, paper and cellulose, pharmaceuticals, polymers and paints. The production of ultrafine occurs in high energy mills. Among these mills, the planetary ball mill stand out by high rates and can be fed dry or wet in continuous (industrial scale) or batch operation. The production of ultrafine is limited by the energy consumption and the need to control of the operating conditions, size, morphology and composition of the particles. Computational tools based on mathematical models are used in the optimization and control of process variables, such as the population balance models (MBP), given by equation milling batch, and energetic models. This work has as objective to study kinetic and energetic models, the first is a analytical solution for the batch grinding equation used to describe particle size distributions; the second given by the energy-size relations, which predict a size reduction rate unlimited, and by the time-size relations, which are based on the milling rate (K_p) and grinding limit. The models were applied to two hundred of particle sizes distributions curves resulting from grinding tests performed previously in aliquots of limestone and quartz (two origins) with control of mass and particle size. The milling times range 2 - 960 min with revolution speeds of 100 to 300 rpm. The fits of the kinetic and energetic models were evaluated considering the following factors: coefficient of determination (R^2), standard error (SE), fit error (ε) and dependency index (ID). The kinetic model showed uncertainty associated with some of its parameters ($\varepsilon > 10\%$) for most of the grinding conditions tested, resulting in unsatisfactory fits to the criteria used. The evaluation factors for the kinetic model were only suitable for one quartz, in the range of $38 \times 75 \mu\text{m}$ satisfying the compensation condition. In the case of energetic models, the fits to the energy-size relation were better for those situations where the characteristic diameters did not show a stabilization in its decrease. On the other hand, the size-time relation shown compatible fits with the situation where was observed a decrease static state of the characteristic diameters reaching the grinding limit. From the fits of the time-size relation was possible to determine a constant k' that characterizes the resistance to fragmentation of the material depending on the grinding conditions studied. The values of this constant showed that materials more resistant to fragmentation have the smaller k' values, ranging between 0.96 and 2.6 g/J for the limestone and from 0,06 to 0.53 g/J to quartz. It was concluded that the kinetic model was incompatible with ultrafine grinding, due to the presence of significant events of multi-particle interactions and agglomeration, which was confirmed by variation in the uniformity index (n') in milling time function. Energetic models complemented each other for description of the experimental results. Ready an intermediate model which consider a size reduction rate as a power function with an exponent η and a parameter (l) representing the grinding limit is the most recommended for the representation of the ultrafine grinding processes of industrial minerals.

Keywords: Ultrafine grinding. Industrial minerals. Population balance model. Energy-size relation. Grinding limit. Ultrafine agglomeration.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Representação da aplicação dos esforços de fragmentação na moagem de alta energia. 5
- Figura 2 - Ilustração básica do funcionamento do moinho planetário mostrando os (a) principais componentes, os movimentos de revolução e rotação e (b) trajetórias dos corpos moedores no interior do pote (adaptado de MIO, KANO e SAITO, 2004). 6
- Figura 3 - Ilustração do balanço numérico em um tamanho de partícula (x), considerando as taxas de quebra e aglomeração por morte e nascimento. 11
- Figura 4 - Ilustração da cinética de quebra de primeira ordem dada pelo decaimento relativo da densidade fração volumétrica em função do tempo de moagem para diferentes tamanhos de partículas (x_i), em que $x_1 < x_2 < x_3 < x_4 < x_5$. 16
- Figura 5 - Representação da função de seleção na região de quebra normal (linha tracejada) e quebra anormal (linha cheia). 18
- Figura 6 - Diagramas de NAKAJIMA e TANAKA (1973) propostos para a simplificação do modelo. (a) Curvas $\Gamma\left(\frac{m}{n}, Kx^nt\right)/\Gamma\left(\frac{m}{n}\right)$ em função de Kx^nt para vários valores de m/n , para $x = y$; (b) $\mu^{\nu, \nu}$ e a discrepância máxima entre $\Gamma\left(\frac{m}{n}, Kx^nt\right)/\Gamma\left(\frac{m}{n}\right)$ e $\exp[-(\mu K^nt)^{\nu}]$ em função de m/n . 28
- Figura 7 - Relação entre as áreas superficiais específicas de partículas ultrafinas de quartzo medidas por BET e DLS, moídas entre 0,5 e 64 horas (adaptado de CHO, WATERS e HOGG, 1996). 32

- Figura 8 - Tamanhos característicos medidos por BET e DLS resultantes da moagem via úmida de quartzo em moinho de atrição sem adição de estabilizantes (adaptado de KNIEKE, SOMMER e PEUKERT, 2009). 33
- Figura 9 - Curvas hipotéticas de distribuição de tamanhos de partículas geradas com diferentes energias E ($E_1 < E_2 < \dots$) e caracterizadas por diâmetros x_g . 35
- Figura 10 - Representação do comportamento dos diâmetros característicos com a energia fornecida para fragmentar uma dada população de partículas (relação de redução energia –tamanho). 36
- Figura 11 - Evolução do tamanho médio em função do tempo, resultante de (a) ensaios de moagem da calcita grossa e (b) ensaios realizados em moinho de atrição para diferentes minerais (adaptado de STRAŽIŠAR e RUNOVC, 1996). 42
- Figura 12 - (a) Evolução do tamanho médio normalizado em função do tempo de moagem da gibbissita moída em moinho planetário, e (b) relação entre a taxa de moagem (K_p) e a energia específica de impacto (E_w) para todas as condições de moagem estudadas em moinho planetário (adaptado de MIO, KANO e SAITO, 2004). 45
- Figura 13 - Curva de distribuição granulométrica de alíquotas de calcário preparadas para os ensaios de moagem em moinho planetário. 48
- Figura 14 - Curvas de distribuição granulométrica das alíquotas de quartzo Tanhaçu e Serra Branca nas faixas de 75x150 μm e 38x75 μm . 49
- Figura 15 - Moinho planetário Fritsch P-5 (lado esquerdo); potes e bolas de aço (lado superior direito) e potes e bolas de zircônia (lado inferior direito) utilizados nos ensaios de moagem com calcário e quartzo, respectivamente (adaptado de SOARES, 2013). 50

Figura 16 -	Curvas de distribuição granulométrica resultantes da moagem de (a) calcário e (b) quartzo.	52
Figura 17 -	Fluxograma sintetizando as etapas de ajuste do modelo aos pontos experimentais usando o <i>software OriginPro 8</i> .	54
Figura 18 -	Fluxograma para a verificação dos fatores de avaliação do ajuste de modelos.	59
Figura 19 -	Três modelos ajustados pelo <i>OriginPro 8</i> a pontos simulados pelo <i>MS-Excel 2013</i> .	61
Figura 20 -	Fração retida (% volume) das medidas de reprodutibilidade da série 1 para amostras do quartzo Tanhaçu moída em diferentes tempos.	64
Figura 21 -	Curva de distribuição granulométrica (a) de uma amostra de referência de microesferas de vidro (b) utilizada para verificação da exatidão das medidas.	65
Figura 22 -	Comparação das frações retidas das medidas da série original com as da série 1 para os tempos de (a) 4 min, (b) 60 min e (c) 240 min.	66
Figura 23 -	Fração retida (% volume) das medidas da série 2 de reprodutibilidade para os tempos de 4 e 240 minutos de moagem.	68
Figura 24 -	Comparação entre as frações retidas das medidas da série original com as medidas da série 2 para o quartzo Tanhaçu e Serra Branca.	70
Figura 25 -	Ajuste do modelo cinético às distribuições de tamanhos de calcário moído em diferentes velocidades de revolução e tempos de moagem, normalizadas pela fração retida da alimentação.	75
Figura 26 -	Análise do parâmetro x_{90}/x_{10} e do erro do ajuste (ε) da função K_t para calcário moído em diferentes velocidades de revolução.	81
Figura 27 -	Análise do parâmetro x_{90}/x_{10} e do erro do ajuste (ε) do parâmetro n' para calcário moído a 200 rpm.	81

- Figura 28 - Curvas ajustadas aos pontos determinados para a função K_t em função do tempo de moagem do calcário em diferentes velocidades de revolução. 83
- Figura 29 - Ajuste do modelo cinético às distribuições de tamanhos de quartzo moído a 300 rpm em diferentes tempos de moagem, normalizadas pela fração retida da alimentação, na faixa de 75x150 μm . 84
- Figura 30 - Análise do parâmetro x_{90}/x_{10} e do erro do ajuste (ε) da função K_t e de n' para o quartzo na faixa de 75x150 μm em função do tempo de moagem. 86
- Figura 31 - Curvas ajustadas aos pontos determinados para a função K_t em função do tempo de moagem do (a) quartzo (b) Tanhaçu e Serra Branca. 87
- Figura 32 - Ajuste do modelo cinético às distribuições de tamanhos de quartzo moído a 300 rpm em diferentes tempos de moagem, normalizadas pela fração retida da alimentação, na faixa de 38x75 μm . 88
- Figura 33 - Análise do parâmetro x_{90}/x_{10} e do erro do ajuste (ε) da (a) função K_t e de (b) n' para o quartzo na faixa de 38x75 μm em função do tempo de moagem. 89
- Figura 34 - Curva ajustada aos pontos determinados para a função K_t em função do tempo de moagem do quartzo Serra Branca na faixa de 38x75 μm . 91
- Figura 35 - Variação dos erros associados à função K_t e ao parâmetros n' resultantes dos ajustes do modelo cinético aos resultados dos ensaios de moagem com calcário e quartzo. Análise conjunta em função de x_{90}/x_{10} . 94
- Figura 36 - Ajuste da relação energia-tamanho aos diâmetros característicos em função do tempo de moagem, para calcário moído por diferentes velocidades de revolução. 97

Figura 37 -	Ajustes da relação energia-tamanho aos diâmetros característicos em função do tempo de moagem, para as amostras do quartzo Tanhaçu e Serra Branca moídas a 300 rpm.	100
Figura 38 -	Ajustes da relação de tempo-tamanho da moagem ultrafina aos diâmetros característicos em função do tempo de moagem, para calcário moído por diferentes velocidades de revolução.	105
Figura 39 -	Limite de moagem (l) em função da velocidade de revolução para os ajustes da relação tempo-tamanho aos diâmetros x_{10} , x_{50} e x_{90} .	107
Figura 40 -	Ajustes da relação de tempo-tamanho da moagem ultrafina aos diâmetros característicos em função do tempo de moagem, para os quartzos Tanhaçu e Serra Branca, nas faixas de 75x150 μm e 38x75 μm , moídos a 300 rpm.	108
Figura 41 -	Valores de K_p em função da velocidade de revolução (N_r) ajustados pela equação $K_p = \alpha N_r^d$, para d não fixado (linha cheia) e $d = 3$ (linha tracejada) fixado antes do ajuste; as barras verticais associadas a cada ponto representam o erro padrão (EP).	111
Figura 42 -	Imagens de MEV para (a) calcário e (b) quartzo Serra Branca (38x75 μm).	117
Figura 43 -	Imagens de MEV para (a) calcário, (b) quartzo Serra Branca (75x150 μm) e (c) quartzo Tanhaçu mostrando a existência do efeito de amortecimento e da aglomeração.	117
Figura 44 -	Comparação entre as taxas de redução de x_{50} , do quartzo Serra Branca na faixa de 38x75 μm e 75x150 μm , em função de x_{50} .	118
Figura 45 -	Relação da dureza Vickers (HV) e a tenacidade à fratura (K1c) com os valores da constante k para o calcário e quartzo, com alimentação na faixa de 75x150 μm .	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Especificações técnicas e condições operacionais na moagem ultrafina em moinhos de alta energia em escala industrial e laboratorial.	5
Tabela 2 -	Alternativas para minimizar os erros resultantes das aproximações realizadas por NAKAJIMA e TANAKA (1973) no modelo cinético proposto.	30
Tabela 3 -	Condições de moagem ultrafina utilizadas por STRAŽIŠAR e RUNOVC (1996) em moinhos de alta energia.	41
Tabela 4 -	Tempo característico (τ), tamanho médio inicial ($x_{50}(0)$), tamanho médio limite (l_{50}) e dureza Mohs para os diferentes minerais moídos (adaptado de STRAŽIŠAR e RUNOVC, 1996).	43
Tabela 5 -	Condições de moagem para os ensaios com gibbissita moída em diferentes modelos de moinhos planetários (adaptado de MIO, KANO e SAITO, 2004).	44
Tabela 6 -	Informações técnicas do moinho planetário P-5, potes e corpos moedores.	50
Tabela 7 -	Condições de moagem para os ensaios com calcário.	51
Tabela 8 -	Condições de moagem empregadas nos ensaios realizados com amostras de quartzo Tanhaçu e Serra Branca.	51
Tabela 9 -	Quantidade de curvas de distribuição granulométrica resultantes dos ensaios de moagem ultrafina.	53
Tabela 10 -	Equações dos modelos utilizados nos ajustes aos pontos experimentais realizados no <i>software OriginPro 8</i> .	55
Tabela 11 -	Fatores de avaliação e condições de melhor ajuste.	57

Tabela 12 -	Especificações dos modelos hipotéticos A, B e C.	61
Tabela 13 -	Fatores de avaliação da qualidade do ajuste dos modelos A, B e C e erros de ajustes (ϵ) para todos os parâmetros.	62
Tabela 14 -	Informações das medidas de distribuição granulométrica da série original e da série 1, para o quartzo Tanhaçu.	64
Tabela 15 -	Tamanhos característicos e coeficientes de variação (cv) das distribuições granulométricas da série original e da série 1, para o quartzo Tanhaçu.	64
Tabela 16 -	Diâmetros característicos de referência e medidas de verificação da exatidão para a amostra de referência.	65
Tabela 17 -	Coeficientes de variação dos tamanhos característicos calculados entre as medidas da série original e da série 1.	67
Tabela 18 -	Informações das medidas de distribuição granulométrica da série 2, para o quartzo Tanhaçu e Serra Branca, e as medidas da série original para o quartzo Serra Branca.	68
Tabela 19 -	Tamanhos característicos com seus respectivos coeficientes de variação para as medidas da série 2 e da série original, para 4 e 240 min de moagem.	69
Tabela 20 -	Médias e coeficientes das medidas da série 2, por tempo de moagem para o quartzo Tanhaçu e Serra Branca.	69
Tabela 21 -	Distribuições de frequências acumuladas relativas (%) para os coeficientes de variação de medidas de distribuição granulométrica por diâmetros característico e tempo de moagem.	71
Tabela 22 -	Valores esperados para os coeficientes de variação das medidas de distribuição de tamanhos por diâmetro característico e tempo de moagem.	71

Tabela 23 -	Coeficientes de determinação (R^2) dos ajustes do modelo cinético às distribuições de tamanhos resultantes da moagem do calcário para diferentes velocidades de revolução.	76
Tabela 24 -	Fatores de avaliação do ajuste do modelo cinético para o parâmetro K' .	76
Tabela 25 -	Fatores de avaliação do ajuste do modelo cinético para o parâmetro ν .	77
Tabela 26 -	Fatores de avaliação do ajuste do modelo cinético para o parâmetro n' .	77
Tabela 27 -	Fatores de avaliação para a função K_t do modelo cinético ajustado às distribuições de tamanhos resultantes da moagem do calcário.	79
Tabela 28 -	Fatores de avaliação para a função K_t do modelo cinético, reajustado às distribuições de tamanhos resultantes da moagem do calcário para n' fixo.	82
Tabela 29 -	Fatores de avaliação dos parâmetros K' e ν ajustados aos pontos determinados pelos valores de K_t .	83
Tabela 30 -	Fatores de avaliação para os parâmetros do modelo cinético K_t e n' ajustado às distribuições de tamanhos resultantes da moagem do quartzo na faixa de 75x150 μm .	85
Tabela 31 -	Fatores de avaliação para a função K_t do modelo cinético, reajustado às distribuições de tamanhos resultantes da moagem do quartzo na faixa de 75x150 μm , para n' fixo.	86
Tabela 32 -	Fatores de avaliação dos parâmetros K' e ν ajustados aos pontos determinados pelos valores de K_t para o quartzo Tanhaçu e Serra Branca.	87

Tabela 33 -	Fatores de avaliação para a função K_t e o parâmetro n' do modelo cinético ajustado às distribuições de tamanhos resultantes da moagem do quartzo Serra Branca na faixa de 38x75 μm .	89
Tabela 34 -	Fatores de avaliação para a função K_t do modelo cinético, reajustado às distribuições de tamanhos resultantes da moagem do quartzo na faixa de 38x75 μm , para n' fixo.	90
Tabela 35 -	Fatores de avaliação dos parâmetros K' e ν ajustados aos pontos determinados para a função K_t do quartzo Serra Branca na faixa de 38x75 μm .	91
Tabela 36 -	Impacto de variáveis granulométricas sobre o ajuste do modelo cinético às amostras de calcário e síntese dos fatores de avaliação determinados.	93
Tabela 37 -	Aspectos granulométricos do quartzo de tamanho 75x150 μm e 38x75 μm , favoráveis ou não às limitações do modelo cinético e os fatores de avaliação dos ajustes.	93
Tabela 38 -	Diâmetros característicos resultantes da moagem do calcário para diferentes velocidades de revolução.	96
Tabela 39 -	Fatores de avaliação dos parâmetros A' e η ajustados aos diâmetros característicos em função do tempo de moagem do calcário.	98
Tabela 40 -	Diâmetros característicos para as amostras do quartzo Tanhaçu e Serra Branca moídas a 300 rpm em diferentes tempos.	99
Tabela 41 -	Fatores de avaliação dos parâmetros A' e η ajustados aos diâmetros característicos em função do tempo de moagem.	101
Tabela 42 -	Valores de ε , limite de moagem (l), tempo para se atingir o limite (t_l) e $l/x_g(0)$, utilizados na análise do ajuste da relação energia-tamanho para o calcário e quartzo.	104

Tabela 43 -	Fatores de avaliação da taxa de moagem (K_p) e limite de moagem (l) ajustados aos diâmetros característicos em função do tempo de moagem para o calcário.	106
Tabela 44 -	Fatores de avaliação da taxa de moagem (K_p) e limite de moagem (l) ajustados aos diâmetros característicos em função do tempo de moagem para o quartzo.	109
Tabela 45 -	Resultado do ajuste da equação $K_p = \alpha N_r^d$ aos pontos determinados pelos valores de K_p em função da velocidade de revolução (N_r) para d desconhecido e $d = 3$.	112
Tabela 46 -	Valores de k' acompanhados dos seus respectivos erros e desvio padrão obtidos para o quartzo.	113
Tabela 47 -	Resultados dos ajustes realizados com os modelos energéticos.	116
Tabela 48 -	Síntese da influência da resistência à fragmentação do material e da velocidade de revolução sobre a qualidade do ajuste dos modelos energéticos.	116
Tabela 49 -	Valores da dureza Vickers (HV), tenacidade à fratura (K1c) e da constante k , acompanhados pelos desvios padrão (δp), para cada material testado.	119

LISTA DE SÍMBOLOS

N	Número de partículas que existe no subespaço das variáveis internas Υ_x e para todo o Ω_r	08
ψ	Função de densidade numérica	08
Ω_x	Espaço das variáveis internas	
Ω_r	Espaço das variáveis externas	08
N_0	Número total de partículas no espaço Ω_x e Ω_r	08
x	Variável interna	08
r	Variável externa	08
p	Função de densidade volumétrica	08
V	Volume total das partículas do subespaço das variáveis internas e do espaço das variáveis externas	09
V_0	Volume total das partículas no espaço das variáveis internas e externas	09
p_m	Função de densidade mássica	09
ϑ	Taxa de variação para as variáveis externas	10
H	Termo fonte	10
C_a	Nascimento por aglomeração	10
D_a	Morte por aglomeração	10
C_b	Nascimento por quebra	10
D_b	Morte por quebra	10
J	Taxa de nucleação	10
G_c	Taxa de crescimento (processos de cristalização)	10

S	Função de seleção	12
b^*	Função de quebra (densidade numérica)	13
b	Função de quebra (densidade volumétrica ou mássica)	14
w	Densidade de fração volumétrica	15
P	Fração volumétrica passante (ou fração passante)	15
R	Fração volumétrica retida (ou fração retida)	15
n, χ, K e Λ	Parâmetros da função de seleção	17
B	Função de quebra acumulada	19
Φ, m_1 e m_2	Parâmetros da função de quebra acumulada empírica (Eq. 29)	19
m	Expoente da função de quebra (Eq. 30)	20
R_0	Fração retida para a alimentação	24
μ e ν	Parâmetros da equação de Nakajima e Tanaka	28
c	Tamanho de cristalito	36
E	Energia de fragmentação	36
a e β	Parâmetros da Eq. 54	36
P_{ot}	Potência da máquina de cominuição	38
X	Tamanho característico	39
A e η	Parâmetros da relação energia-tamanho de Walker	39
λ_1	Primeiro momento da distribuição de tamanhos de partícula	40
C	Parâmetro da relação tempo-tamanho de Walker	40
x_{50}	Tamanho médio	41
l_{50}	Tamanho médio limite	41

τ	Tempo característico	41
K_p	Taxa de moagem	43
G	Constante de proporcionalidade entre a energia específica de impacto e as dimensões relacionadas ao moinho, variável com a velocidade de revolução	45
R	Raio de revolução	45
h	Altura do pote	45
d_m	Diâmetro do pote	45
E_w	Energia específica de impacto dos corpos moedores	45
k	Constante de proporcionalidade que depende das propriedades e da granulometria dos materiais	45
X_0	Tamanho característico inicial	46
R^2	Coefficiente de determinação	57
ID	Índice de dependência	57
ε	Erro de ajuste	58
x_{10}	Diâmetro característico pelo qual se passa 10% do volume do material	63
x_{90}	Diâmetro característico pelo qual se passa 90% do volume do material	63
K'	$= (\mu K)^\nu$	74
n'	$= n\nu$	74
K_t	$= K't^\nu$	77
A'	$= (\eta - 1)A$	95
x_g	Diâmetro característico pelo qual se passa g% do volume do material	102
N_r	Velocidade de revolução	110

α	Parâmetro da Eq. 82	110
ρ	Parâmetro da Eq. 83; proporcional à densidade dos corpos moedores	110
k'	Proporcional a constante k	112
ρ_0	Densidade dos corpos moedores	112
HV	Dureza Vickers	119
K1c	Tenacidade à fratura	119

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	1
1 INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II.....	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 MOAGEM ULTRAFINA	4
2.1.2 Tipos de moinhos de alta energia.....	4
2.1.3 Moinho planetário.....	6
2.2 MODELO DO BALANÇO POPULACIONAL NA MOAGEM POR BATELADA	7
2.2.1 Funções de densidade.....	8
2.2.2 Equação geral do modelo do balanço populacional.....	9
2.2.3 Fenômeno da quebra e a equação da moagem por batelada.....	12
2.2.4 Cinética de quebra de primeira ordem: funções de seleção e quebra.....	15
2.3. MODELO CINÉTICO.....	20
2.3.1 Modelo cinético de Nakajima e Tanaka.....	21
2.3.2 Solução de Nakajima e Tanaka.....	23
2.3.3 Limitações do modelo	28
2.4 LIMITE DE MOAGEM	30
2.4.1 Introdução	30
2.4.2 Definições de limite de moagem	31
2.5 MODELOS ENERGÉTICOS	35
2.5.1 Relação de redução energia-tamanho: uma introdução	35
2.5.2 Relações de Kick, Rittinger e Bond.....	38
2.5.3 Relação de redução energia-tamanho de Walker.....	39
2.5.4 Relações de energia-tamanho na moagem ultrafina	40
2.5.5 Considerações complementares.....	46
CAPÍTULO III	47
3. MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	47
3.1.1 Calcário.....	47
3.1.2 Quartzo.....	48
3.2 ENSAIOS DE MOAGEM.....	49
3.2.1 Calcário.....	50
3.2.2 Quartzo.....	51

3.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E BANCO DE DADOS	52
3.4 METODOLOGIA PARA AJUSTE DOS MODELOS	53
3.5.1 Definições	56
3.5.2 Algoritmo de verificação	58
3.5.3 Aplicação dos fatores de avaliação: um exemplo.....	60
3.6 VERIFICAÇÃO DA REPRODUTIBILIDADE DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	62
3.6.1 Ensaios de reprodutibilidade relacionados à medição do tamanho de partícula.....	63
3.6.2 Reprodutibilidade dos ensaios de moagem	67
3.6.3 Considerações finais.....	70
CAPÍTULO IV.....	73
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1 AJUSTE DO MODELO CINÉTICO	73
4.1.1 Calcário: 1ª tentativa de ajuste	75
4.1.2 Calcário: ajuste utilizando a função Kt	78
4.1.3 Quartzo com tamanho 75x150 μm : ajuste com a função Kt	84
4.1.4 Quartzo com tamanho 38x75 μm : ajuste com a função Kt	87
4.1.5 Considerações complementares.....	92
4.2 AJUSTE DOS MODELOS ENERGÉTICOS	95
4.2.1 Ajuste da relação energia-tamanho para o calcário.....	95
4.2.2 Ajuste da relação energia-tamanho para quartzo.....	99
4.2.3 Análise conjunta para a relação energia-tamanho	102
4.2.4 Ajuste da relação tempo-tamanho para o calcário.....	104
4.2.5 Ajuste da relação tempo-tamanho para quartzo.....	107
4.2.6 Determinação da constante k'	110
4.2.7 Análise conjunta para a relação tempo-tamanho	113
4.2.8 Análise conjunta para os modelos energéticos.....	115
CAPÍTULO V	121
5. CONCLUSÃO.....	121
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123
APENDICE A – AJUSTE DE EQUAÇÕES NÃO LINEARES NO ORIGINPRO 8....	130
APÊNDICE B - FATORES DE AVALIAÇÃO DOS AJUSTES DOS MODELOS.....	134
B.1 COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R^2).....	134
B.2 ERRO PADRÃO (EP).....	136

B.3 INTERVALO DE CONFIANÇA (IC)	136
B.4 ÍNDICE DE DEPENDÊNCIA DOS PARÂMETROS (ID).....	137
APÊNDICE C –LIMITES DOS INTERVALOS DE CONFIANÇA DOS MODELOS AJUSTADOS	138
APÊNDICE D – VALORES DOS DIÂMETROS CARACTERÍSTICOS E RESULTADOS DOS AJUSTES DA RELAÇÃO TEMPO-TAMANHO PARA OS CALCÁRIOS METAMÓRFICOS E SEDIMENTAR DETERMINADOS POR BARROS (2015).	142

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Na natureza existem diversos minerais industriais, tais como as rochas calcárias, quartzo, bentonita, feldspatos, caulim, gipsita, dentre outros. O uso desses minerais depende de processos que os modifiquem fisicamente e quimicamente, através da britagem e moagem, classificação granulométrica e métodos de concentração. No uso além do convencional, os minerais industriais podem ser reduzidos a uma escala de tamanho ultrafina ($< 10 \mu\text{m}$), podendo chegar a níveis nanométricos ($< 100 \text{nm}$). Nestas faixas, os materiais apresentam propriedades intensificadas em relação ao mesmo mineral de granulometria maior. Por exemplo, a sinterabilidade de matérias-primas para a indústria cerâmica aumenta significativamente com a redução de tamanho (SANTOS e COSTA, 2005). Devido às suas propriedades específicas, os materiais ultrafinos são utilizados por diversas indústrias, como a do papel, fármacos, polímeros, cerâmicas e tintas (WELLENKAMP, 1999; SINTON, 2006). Além disso, na moagem a seco, reações mecanoquímicas induzidas por processos de difusão no estado sólido são potencializadas com o aumento da temperatura durante a moagem. Tais transformações estruturais, quando controladas, permitem sintetizar novos tipos de cerâmicas e ligas metálicas em granulometria fina.

Contudo, a difícil conciliação entre produção em larga escala de materiais ultrafinos e o controle do tamanho, da composição química e outras propriedades das partículas, restringem o uso industrial destes materiais. Os custos operacionais para a produção desses materiais são elevados; demandam alta energia associada à baixa eficiência dos equipamentos disponíveis. Além disso, diversos fenômenos físicos e químicos podem ocorrer na moagem ultrafina e, com isso, o controle do processo se torna mais complexo (TAKIMI, 2004; BALAZ, 2008). Dentre estes fenômenos, estão a geração de defeitos superficiais nas partículas (“armadilhas de elétrons”) e aglomeração (GUZZO, SANTOS e DAVID, 2014; GUZZO, TINO e SANTOS, 2015). Em condições específicas de moagem, outros defeitos podem surgir na rede cristalina dos minerais tais como discordâncias e, conseqüentemente, processos de deformação plástica e amorfização. A moagem a seco de alta energia pode induzir o surgimento de transformações polimórficas, que são definidas como mudanças na estrutura cristalográfica dos minerais, sem alteração da composição química (ZHANG, KANO e SAITO, 2007; FATHI e ZAHRANI,

2009; LI, SUI, *et al.*, 2014). Além desses eventos, ocorrem frequentemente a aglomeração e interações mecânicas multipartículas, que provocam limitações na redução de tamanho e desvio da cinética de quebra de primeira ordem. KNIEKE, SOMMER e PEUKERT (2009) mostraram que a moagem ultrafina possui um limite mínimo de redução, que é controlado principalmente pela aglomeração de partículas. AUSTIN, LUCKIE e KLIMPEL (1984) estudaram um tipo de interação multipartícula, denominada de efeito de “amortecimento”. Este efeito ocorre quando partículas finas e mais resistentes aderem às superfícies das partículas grossas, absorvendo (amortecendo) os esforços de fragmentação, provocando uma redução na taxa específica de quebra dessas partículas. Estudos mais detalhados das interações mecânicas multipartículas foram realizados por outros autores, como BILGILI e SCARLETT (2005) que identificaram três tipos de interações, que modificam de diferentes formas a cinética de quebra das partículas (Tipo I: pode surgir na moagem de alimentação em monotamanho, desviando-se da cinética de primeira ordem após um tempo crítico de processamento; Tipo II e III: presente na moagem de uma alimentação binária, com finos e grossos, aumentando ou diminuindo a taxa de quebra das partículas mais grossas).

Diante dos altos custos e complexidade que envolvem a moagem ultrafina, torna-se necessária a utilização de um maior controle operacional (em comparação à moagem convencional) e otimização do processo através de modelos matemáticos. Os primeiros modelos utilizados para descrever o processo de cominuição foram os propostos por Kick, Rittinger e Bond que pertencem a uma mesma relação geral, conhecida como relação energia-tamanho de Walker. A lei de Bond vem sendo usada até hoje para o dimensionamento de plantas de moagem (KING, 2001; FIGUEIRA, ALMEIDA e LUZ, 2004). Para a moagem ultrafina, outras relações de energia-tamanho foram propostas, as quais consideram em suas formulações o limite de moagem (STRAZISAR e RUNOVIC, 1996; MIO, KANO e SAITO, 2004).

O modelo do balanço populacional (MBP) é bastante utilizado para descrever processos de moagem convencional. Surgiu de forma a complementar e ampliar os estudos relacionados à modelagem da cominuição junto com as relações energia-tamanho. O MBP além de ser utilizado para a realização de simulações, otimização e escalonamento de equipamentos de cominuição, também é utilizado no entendimento dos mecanismos de quebra, tais como impacto e atrito (HOGG, 1999; KING, 2001). Inicialmente, o MBP considerava somente parâmetros relacionados à quebra de partículas (AUSTIN, LUCKIE e KLIMPEL, 1984). Porém, esta abordagem se tornou incompatível com os processos de moagem ultrafina, na qual outros fenômenos, além da quebra, tornam-se significantes. Desta forma, alguns modelos de balanço populacional foram propostos considerando a aglomeração (PEUKERT,

SCHWARZER e STENGER, 2005; FADDA, CINCOTTI, *et al.*, 2009) e as interações mecânicas multipartículas (BILGILI e SCARLETT, 2005; CAPECE, BILGILI e DAVE, 2011; CAPECE, DAVE e BILGILI, 2013). BILGILI e SCARLETT (2005) introduziram um fator ao MBP para descrever as interações multipartículas e obtiveram bons resultados em seus testes.

Além do MBP, o método dos elementos discretos (MED) é outra ferramenta bastante utilizada na modelagem dos processos de moagem. Através dele é possível simular as trajetórias dos corpos moedores e partículas, determinando as distribuições de forças e energias de impacto em um moinho. A partir destas informações, pode-se otimizar, entender e escalonar os processos de moagem (MIO, KANO, *et al.*, 2002; MIO, KANO e SAITO, 2004). Porém, o MED tem limitações em relação a quantidade de partículas a serem consideradas na simulação. Isso torna-o menos eficiente na modelagem da moagem fina e ultrafina, na qual existe uma grande quantidade de partículas, na ordem de 10^9 a 10^{12} , que tende a aumentar ainda mais a medida em que o tempo de moagem avança. Por isso, é mais confiável a utilização do MBP na moagem ultrafina, em que efeitos como as interações mecânicas multipartículas podem ser representadas por um único fator matemático (BILGILI e SCARLETT, 2005).

Para este trabalho, foram estudados modelos energéticos (relações de energia-tamanho) e o modelo cinético proposto por Nakajima e Tanaka (1973), que é uma solução especial da equação da moagem por batelada resultante do MBP. A motivação principal para a escolha destes modelos se apoia no fato de que todos eles foram largamente aplicados em diversos níveis energéticos de redução de tamanho; da moagem convencional até a ultrafina. As análises desses modelos foram realizadas utilizando 156 curvas de distribuição granulométrica resultantes de ensaios anteriormente realizados, em diferentes condições de moagem, usando moinho planetário de bolas (SANTOS, 2009; SANTOS, 2010a; SOARES e MIRANDA, 2012; SOARES, 2013; BARROS, 2015). Assim, com uma grande quantidade de dados experimentais, pôde-se definir com maior confiabilidade as fronteiras de aplicação de cada modelo.

Este trabalho foi realizado com o objetivo de verificar a compatibilidade de modelos matemáticos de natureza energética e cinética com os dados experimentais resultantes da moagem a seco de calcário e quartzo, em moinho planetário, previamente obtidos no Laboratório de Tecnologia Mineral da UFPE (LTM); determinar os limites de validade das equações e caracterizar os materiais testados usando os parâmetros dos modelos. Para isso, considerou-se além do coeficiente de determinação (R^2), comumente utilizado em trabalhos científicos, outros fatores, quais sejam: erro padrão (EP), utilizado para medir o nível de incerteza associado aos valores dos parâmetros ajustados, e o índice de dependência (ID), que mede o grau de dependência dos parâmetros de cada modelo.

CAPÍTULO II

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MOAGEM ULTRAFINA

A moagem ultrafina ou de alta energia é caracterizada pela aplicação de altos níveis energéticos para a fragmentação de partículas, reduzindo-as até intervalos de tamanhos ultrafinos ($< 10 \mu\text{m}$). Esta moagem pode ser realizada tanto via seco quanto via úmido, sendo que maiores taxas específicas de quebra são obtidas em meio úmido. Partículas em meio líquido polar, geralmente apresentam um potencial elétrico resultante da dupla camada elétrica, o que gera dispersão e maior eficiência de fragmentação (LINS e ADAMIAN, 2000). A dispersão reduz a aglomeração entre as partículas e, conseqüentemente, o efeito de “amortecimento” provocado pela presença de partículas finas. Por outro lado, a moagem via úmido exige uma cuidadosa escolha do líquido a ser usado, que pode provocar a solubilização ao longo da moagem e gerar modificações físicas e químicas nas partículas do material. Além disso, torna-se necessário o processo de secagem, após a moagem, quando o produto final deve conter a menor quantidade possível de umidade (YOKOYAMA e INOUE, 2007). Na moagem via seco, as interações entre as partículas são de natureza atrativa, resultantes, genericamente, de forças de Van der Waals. Deste modo, as partículas muito finas tendem a se aglomerar entre si e sobre as partículas maiores, intensificando o efeito de amortecimento e reduzindo a taxa de fragmentação para todos os tamanhos de partículas.

2.1.1 Tipos de moinhos de alta energia

Os moinhos de alta energia se diferenciam uns dos outros pela natureza das forças que promovem a quebra, natureza das interações interpartículas, agentes moedores e pela concepção mecânica. Estes elementos geram a predominância de aplicação de diferentes esforços de fragmentação. Os principais tipos de esforços ou tensões de fragmentação presentes nos moinhos de alta energia são: compressão, atrito e impacto (WELLENKAMP, 1999; BALAZ, 2008). A Figura 1 mostra uma ilustração da aplicação dos esforços de fragmentação.

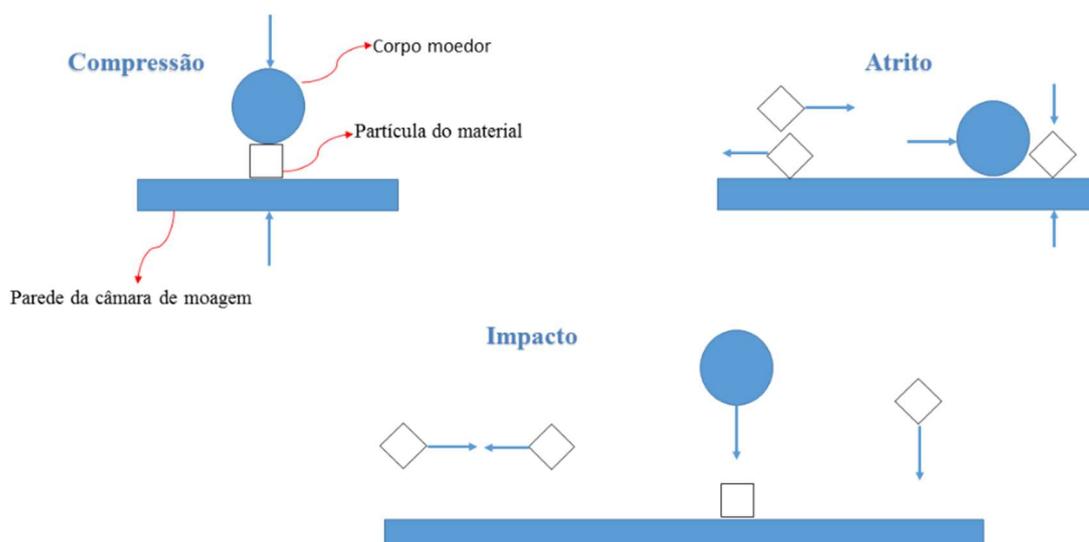


Figura 1 – Representação da aplicação dos esforços de fragmentação na moagem de alta energia.

São vários os tipos de moinhos de alta energia disponíveis tanto na escala industrial quanto na escala laboratorial. Dentre os principais moinhos estão: vibratório, planetário, de atrito e a jato. A Tabela 1 mostra dados técnicos e condições operacionais para estes moinhos.

Tabela 1 – Especificações técnicas e condições operacionais na moagem ultrafina em moinhos de alta energia em escala industrial e laboratorial.

Especificações e condições operacionais	Moinho			
	vibratório ⁽¹⁾	planetário ^{(1), (2), (3), (4)}	atrito ^{(1), (4)}	a jato ^{(1), (5)}
Tensões aplicadas na fragmentação	atrito e impacto	atrito e compressão	atrito	impacto
Ambiente de moagem	seco ou úmido	seco ou úmido	seco ou úmido	seco
Operação	contínua ou batelada	contínua ou batelada	contínua ou batelada	contínua
Produção (contínuo)	20 - 40 ton/h	0,02 - 400 ton/h	2 - 45 kg/h	1 g/h - 6 ton/h
Volume da câmara de moagem	0,6 - 250 L	0,01 - 340 L	0,2-1000 L	-
Corpos moedores (CM)	bolas	bolas	bolas de 0,1-8 mm	não possui; ar ou gás comprimido
Fator de preenchimento dos CM	60-80%	-	80-90%	não existe.

Fonte: (1) WELLENKAMP (1999); (2) Fritsch (2015); (3) TTD - Técnica e Tecnologia de Desintegração (2015); (4) BALAZ (2008); (5) CHAMAYOU e DODDS (2007).

- Não encontrado.

2.1.2 Moinho planetário

A Figura 2 mostra os principais componentes do moinho planetário e seus movimentos. Acoplados ao disco estão os potes, nos quais os corpos moedores e material são colocados. Eles giram em torno do eixo do disco (eixo principal) em um movimento de revolução; no sentido oposto, os potes giram em torno de seu próprio eixo, em um movimento de rotação. A denominação “planetário” é devida a combinação dos movimentos de rotação e revolução dos potes, que se assemelham aos deslocamentos realizados pelos planetas no sistema solar (WELLENKAMP, 1999). A Figura 2b mostra a influência dos movimentos dos potes sobre os corpos moedores. Observa-se, que a bola movimenta-se do ponto B ao ponto A junto à parede do pote, gerando a aplicação de esforços de atrito sobre a amostra a ser moída. Quando a bola atinge o ponto A, a força centrífuga resultante faz com ocorra um deslocamento de A para B produzindo grande energia de impacto (MIO, KANO e SAITO, 2004). Estes movimentos proporcionam acelerações centrífugas de 22 a 95 vezes a aceleração da gravidade (g) em escala laboratorial (Fritsch, 2015) e de 20 a 28 g em escala industrial (TTD - Técnica e Tecnologia de Desintegração, 2015). Esses fatores de aceleração fornecem ao moinho planetário grandes níveis energéticos para a fragmentação, de 100 a 1000 vezes maior do que em moinhos convencionais. Isso resulta em uma maior eficiência na produção de pós de granulometria submicrométrica. Os moinhos planetários de escala industrial operam em fluxos de alimentação e descarga contínuos, enquanto, os de escala de laboratório, operam por batelada (BALAZ, 2008).

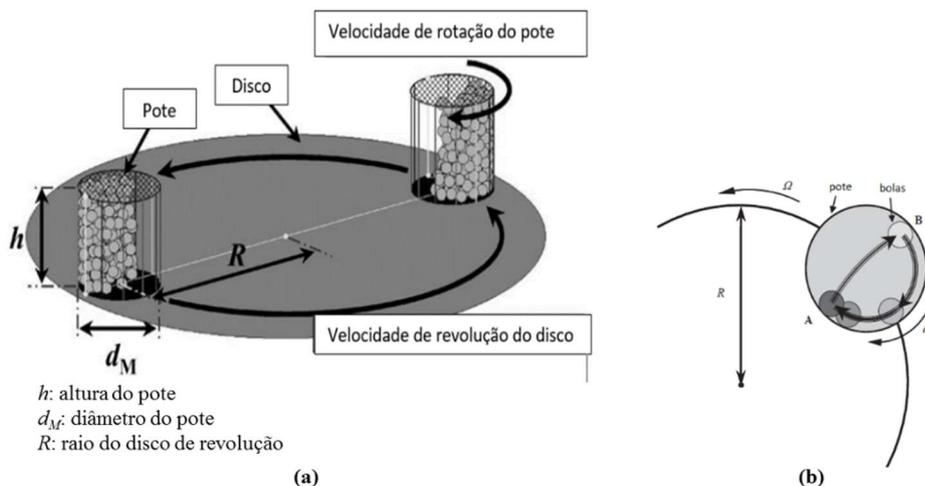


Figura 2 - Ilustração básica do funcionamento do moinho planetário mostrando os (a) principais componentes, os movimentos de revolução e rotação e (b) trajetórias dos corpos moedores no interior do pote (adaptado de MIO, KANO e SAITO, 2004).

Dentre as principais vantagens de se trabalhar com o moinho planetário, pode-se citar as seguintes: facilidade operacional, visto que, em muitos modelos laboratoriais, as variáveis operacionais podem ser modificadas por um painel com tela digital; de fácil limpeza; custo moderado; pode ser operado tanto a úmido quanto a seco; manipulação segura e tempos de processamento relativamente curtos para a obtenção do produto desejado (BURMEISTER e KWADE, 2013). Além disso, pode-se citar a grande variedade de material que constitui os potes e bolas, fornecendo maior flexibilidade operacional. O moinho planetário é tipicamente aplicado para preparar amostras, execução de moagem coloidal (produção de partículas nanométricas), desenvolvimento de material por dissolução sólida e reações mecanoquímicas (WELLENKAMP, 1999; BURMEISTER e KWADE, 2013).

2.2 MODELO DO BALANÇO POPULACIONAL NA MOAGEM POR BATELADA

A primeira equação a usar os conceitos de balanço populacional foi a conhecida equação de Boltzmann da físico-química, com mais de um século do seu surgimento. Os modelos de balanço populacional não são novos, mas, ainda são aplicados em diversas áreas da engenharia, tais como a engenharia aeronáutica, química, mecânica e de materiais. Por exemplo, o balanço populacional é aplicado no planejamento e controle da preparação de misturas supercondutoras de cerâmicas e de partículas nanométricas (RAMKRISHNA, 2000).

Descrever o comportamento de uma população de partículas submetida aos processos que modificam suas características, em um determinado equipamento, é um problema que envolve muitas variáveis. O número de partículas em uma população pode ser muito elevado e a análise detalhada do comportamento das propriedades de cada uma delas se torna inviável para qualquer método computacional conhecido. Por outro lado, levar em consideração somente a média das propriedades de todas essas partículas não é uma abordagem precisa, gerando uma descrição pouco detalhada dos dados experimentais. Portanto, o modelamento de uma população de partículas deve apresentar sensibilidade às mudanças nas propriedades individuais e, ao mesmo tempo, possuir o menor custo computacional possível. Para isso, somente algumas propriedades das partículas seriam consideradas e analisadas de forma indireta, através de funções de densidade de distribuição, que são a base do modelo de balanço populacional (KING, 2001). Deste modo, faz-se necessário apresentar formalmente as definições das funções de densidade de distribuição.

2.2.1 Funções de densidade

Inicialmente, assume-se a existência de uma função de densidade numérica ($\psi(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)$) com domínio no espaço das variáveis internas ($\mathbf{x} \in \Omega_x$) e externas ($\mathbf{r} \in \Omega_r$), sendo dada para cada instante de tempo t (RAMKRISHNA, 2000; SANTOS, 2010). Por definição, a função de densidade numérica se relaciona com o número de partículas da seguinte forma:

$$N(\mathbf{x}, t) = \int_{\Omega_r} \int_{Y_x \subset \Omega_x} \psi(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) dV_x dV_r, \quad (01)$$

em que, dV_r e dV_x são volumes infinitesimais nos espaços das variáveis externas e internas, respectivamente; $N(\mathbf{x}, t)$ é o número de partículas que existe no subespaço das variáveis internas Y_x e para todo o Ω_r . A partir da Eq. 01, pode-se determinar o número total de partículas no espaço Ω_x e Ω_r , conforme a equação a seguir:

$$N_0(t) = \int_{\Omega_r} \int_{\Omega_x} \psi(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) dV_x dV_r. \quad (02)$$

Além da função de densidade numérica, pode-se determinar a partir desta, a função de densidade volumétrica. A função de densidade volumétrica, como o seu próprio nome indica, fornece o volume por unidade de variável interna e externa de uma dada população de partículas. Portanto, a densidade volumétrica pode ser definida da seguinte forma:

$$p(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) = v(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t), \quad (03)$$

em que, $v(\mathbf{x})$ é o volume de uma dada partícula de variável interna igual a \mathbf{x} e $p(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)$ é a função de densidade volumétrica. Para calcular o volume das partículas em um determinado subespaço $Y_x \subset \Omega_x$ e Ω_r , usa-se a seguinte equação:

$$V(\mathbf{x}, t) = \int_{\Omega_r} \int_{Y_x \subset \Omega_x} p(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) dV_x dV_r, \quad (04)$$

em que, $V(\mathbf{x}, t)$ é o volume total das partículas do subespaço das variáveis internas e do espaço das variáveis externas. A partir da Eq. 04, pode-se calcular o volume total das partículas (V_0) de acordo com a equação a seguir:

$$V_0 = \int_{\Omega_r} \int_{\Omega_x} p(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) dV_x dV_r. \quad (05)$$

Observa-se que o volume total (V_0) não varia com o tempo em processos por batelada ou contínuos com fluxos iguais de entrada e saída de material. O mesmo não ocorre com o número de partículas, que não se conserva no decorrer do processo.

A função de densidade mássica pode ser determinada da mesma forma que a Eq. 03, conforme a expressão seguinte:

$$p_m(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) = m(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t), \quad (06)$$

em que, $m(\mathbf{x})$ é a massa da partícula de variável interna \mathbf{x} e $p_m(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)$ é a função de densidade mássica. No caso em que a massa específica é a mesma para todas as partículas e constante com o tempo de processo, a Eq. 06 pode ser dada da seguinte forma:

$$p_m(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) = \rho \cdot p(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t), \quad (07)$$

em que, ρ é a densidade de cada partícula na população.

2.2.2 Equação geral do modelo do balanço populacional

O modelo do balanço populacional (MBP) analisa, matematicamente, a dinâmica (variação no tempo) de uma população de partículas através de suas variáveis (propriedades das partículas) usando funções de densidade. As variáveis que afetam essas funções podem ser classificadas como variáveis internas e externas, como visto anteriormente. As internas estão ligadas com as propriedades intrínsecas das partículas, tais como: diâmetro, forma, área superficial, energia de superfície, composição química, composição mineralógica, dentre outras. Já as variáveis ditas externas, referem-se à localização espacial das partículas em um

dado volume de controle (RAMKRISHNA, 2000; SANTOS, 2010). De uma forma geral, as variáveis internas e externas são vetores multidimensionais, ou seja, possuem mais de uma coordenada em seu domínio. Por exemplo, a composição mineralógica de um minério poderá conter mais de dois minerais; desta forma, será relacionada a cada partícula mais de uma coordenada de teor mineral (KING, 2001). A equação geral do MBP é dada pela seguinte expressão (RAMKRISHNA, 2000; SANTOS, 2010):

$$\frac{\partial \psi(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} = \vartheta(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) + H(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t), \quad (08)$$

em que, $\vartheta(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)$ representa a taxa das variáveis externas no espaço físico e $H(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)$ é o termo fonte, o qual é dado pela soma de taxas relacionadas ao processo da seguinte forma:

$$H(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) = C_a(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) - D_a(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) + C_b(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) - D_b(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) + J(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) + G_c(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t), \quad (09)$$

em que, C e D são as taxas líquidas de nascimento e morte, respectivamente, por aglomeração (índice a) e quebra (índice b) de partículas; $J(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)$ é a taxa de nucleação e $G_c(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)$ é a taxa de crescimento que ocorrem essencialmente em processos de cristalização e precipitação (RAMKRISHNA, 2000). Observa-se que a Eq. 08 é um balanço da densidade numérica de partículas de variáveis interna \mathbf{x} e externa \mathbf{r} , em um dado intervalo de tempo t .

Dentre as diversas operações unitárias em que a equação do balanço populacional pode ser aplicada, estão os processos de cominuição: britagem e moagem. Os principais usos dessa equação nesses processos são citados a seguir (GREEN e PERRY, 2008):

- avaliação de dados experimentais para determinar os mecanismos de variação da distribuição de tamanho de partícula;
- prever a distribuição de tamanho de partícula e seus parâmetros;
- análise quantitativa de sensibilidade dos efeitos de mudanças operacionais sobre a qualidade do produto;
- controle, simulação e otimização de circuitos de moagem e britagem.

As variações das propriedades das partículas no espaço físico não são comumente computadas em processos de moagem e britagem, bem como as taxas de crescimento e

nucleação. Além disso, a variável interna é dada como um tamanho de partícula e torna-se unidimensional. Assim, a Eq. 08 pode ser adaptada a esses processos da seguinte forma (RAMKRISHNA, 2000):

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = C_a(x, t) - D_a(x, t) + C_b(x, t) - D_b(x, t). \quad (10)$$

Na Eq. 10, A taxa de morte por quebra, em um determinado valor de x , ocorre quando partículas de tamanho x são fragmentadas, implicando na perda, em número, de partículas nesse tamanho; enquanto a taxa de nascimento por quebra em x , ocorre quando partículas de tamanho superior são quebradas e parte de seus fragmentos possui tamanho igual a x , contribuindo, em número de partículas, neste tamanho. Por sua vez, a taxa de morte por aglomeração ocorre quando partículas de tamanho x formam aglomerados (perda numérica) e a taxa de nascimento é resultante da aglomeração de partículas de tamanho inferior, em que, os aglomerados formados possuem tamanho igual a x (ganho em número de partículas). A Figura 3, apresenta um balanço numérico para partículas de tamanho igual a x submetidas tanto à quebra quanto à aglomeração.

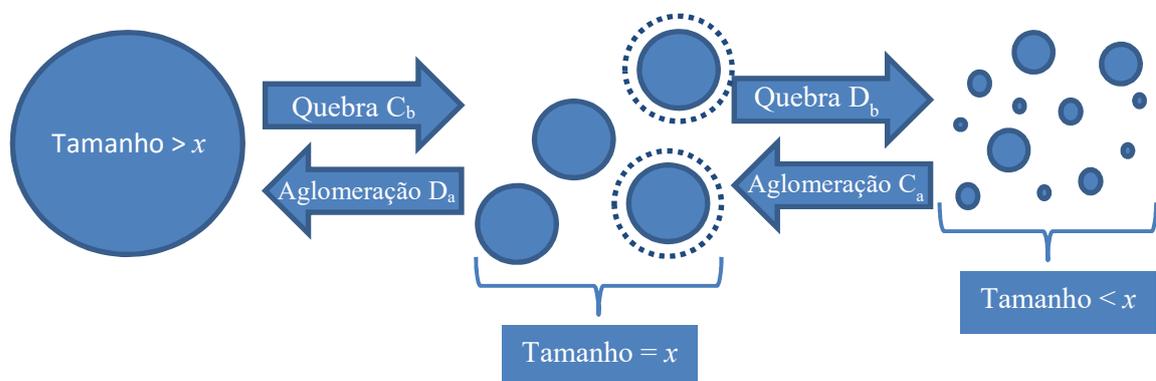


Figura 3 – Ilustração do balanço numérico em um tamanho de partícula (x), considerando as taxas de quebra e aglomeração por morte e nascimento.

Comumente, para os processos de cominuição, o termo fonte é composto somente pelas taxas de quebra de partículas (AUSTIN, LUCKIE e KLIMPEL, 1984; KING, 2001; HOGG, DYNYS e CHO, 2002; MATIJAŠIĆ e GLASNOVIC, 2009). Todavia, existem estudos que confirmam a aglomeração de partículas tanto na moagem via seca (OPOCZKY, 1977; FADDA, CINCOTTI, *et al.*, 2009; GUZZO, SANTOS e DAVID, 2014; GUZZO, TINO e SANTOS, 2015) quanto na via úmida (PEUKERT, SCHWARZER e STENGER, 2005;

KNIEKE, SOMMER e PEUKERT, 2009). A seção seguinte descreve o comportamento de uma dada população de partículas, considerando para a Eq. 10 somente as taxas de nascimento e morte por quebra.

2.2.3 Fenômeno da quebra e a equação da moagem por batelada

O fenômeno da quebra ocorre quando uma ou várias partículas sofrem ruptura ou fragmentação por ação de esforços de compressão, impacto e/ou atrito gerados por uma determinada máquina de cominuição, como por exemplo: *drop weight ball*, moinhos e britadores. Cada partícula quebrada gera fragmentos com uma distribuição de tamanho polidispersa. Essa distribuição granulométrica, bem como o número de fragmentos gerados, são funções das condições operacionais, da energia aplicada sobre a população de partículas e da resistência à fragmentação de cada partícula submetida ao processo (KING, 2001).

De acordo com a teoria de Griffith para sólidos frágeis, a energia teórica necessária para produzir a quebra é maior do que aquela medida experimentalmente. Isso é devido a existência de microtrincas nos sólidos, que agem como concentradoras de tensões, facilitando a fragmentação. A quantidade de microtrincas é maior quanto maior for o tamanho da partícula (DIETER, 1981); conseqüentemente, partículas grossas possuem uma menor resistência à fratura do que as de menor tamanho. Tal efeito é denominado de efeito granulométrico na fragmentação de partículas. Além de considerar as propriedades intrínsecas do material como rigidez, tenacidade e dureza, é também necessário considerar o efeito granulométrico na resistência à fratura. Por esse motivo, a associação das propriedades do material com a energia aplicada para a sua fragmentação se torna difícil de ser determinada quando não é considerado o efeito da granulometria.

Considerando que a quebra ocorre de forma independente entre uma partícula e outra, pode-se determinar que a taxa de morte por quebra é dada pela seguinte equação (RAMKRISHNA, 2000; SANTOS, 2010):

$$D_b(x, t) = S(x, t)\psi(x, t), \quad (11)$$

em que, $S(x, t)$ é a taxa específica de quebra que representa a fração, por unidade de tempo, de partículas de tamanho x que morrem (se quebram) em um instante t de moagem. AUSTIN,

LUCKIE e KLIMPEL (1984) compararam o moinho a um reator, no qual as reações químicas dariam lugar ao fenômeno de quebra. Da mesma forma que a taxa de primeira ordem da reação química pode ser definida, a taxa de morte por quebra também o é, conforme a expressão dada pela Eq. 11. Quando a taxa específica de quebra é função somente do tamanho de partícula, a Eq. 11 se torna linear com o tempo para um valor de x fixo. Sendo assim, denomina-se que o processo de cominuição apresenta uma *cinética de primeira ordem* (AUSTIN, LUCKIE e KLIMPEL, 1984).

Para a taxa de nascimento por quebra, deve-se considerar o número médio de fragmentos gerados pela quebra de partículas de tamanho x' ($\eta(x', t)$); bem como a função de quebra ($b^*(x|x', t)$), que representa a densidade de probabilidade de um fragmento possuir o tamanho x resultante da quebra de partículas de tamanho x' no instante de tempo t . Nota-se que a função de quebra é uma densidade de probabilidade condicional, comumente utilizada com a seguinte notação: $b^*(x, x') = b^*(x|x', t)$. Estudos mostraram que esta função não depende do tempo de moagem, porém é função dos tamanhos das partículas “mãe” (x') e “filha” (x) e das propriedades do material (AUSTIN, LUCKIE e KLIMPEL, 1984; KING, 2001). A taxa de nascimento por quebra é dada da seguinte forma (RAMKRISHNA, 2000; SANTOS, 2010):

$$dC_b(x, t) = \eta(x', t)S(x', t)\psi(x', t)b^*(x, x')dx' \Rightarrow$$

$$C_b(x, t) = \int_x^\infty \eta(x', t)S(x', t)\psi(x', t)b^*(x, x')dx'. \quad (12)$$

A Eq. 12 quantifica a taxa de surgimento (nascimento) de fragmentos de tamanho x resultantes da quebra de partículas de tamanho $x' > x$. Substituindo as equações 11 e 12 na Eq. 10, obtém-se a conhecida equação da moagem por batelada, dada a seguir:

$$\frac{\partial\psi(x, t)}{\partial t} = C_a(x, t) - D_a(x, t) - S(x)\psi(x, t)$$

$$+ \int_x^\infty \eta(x', t)S(x')\psi(x', t)b^*(x, x')dx'. \quad (13)$$

PEUKERT, SCHWARZER e STENGER (2005) utilizaram a Eq. 13 para simular distribuições de tamanho obtidas em moagem via úmida de alumina α em diferentes tempos. Porém, é comum trabalhos relacionados a experimentos de moagem utilizarem a Eq. 13 na forma de densidade de

fração volumétrica ou mássica (% de volume ou de massa por unidade de tamanho), sem considerar as taxas relacionadas à aglomeração, como originalmente descrito por AUSTIN, LUCKIE e KLIMPEL (1984) e KING (2001). Desta forma, a Eq. 13 é simplificada para a seguinte forma:

$$\frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = -S(x)\psi(x, t) + \int_x^{\infty} \eta(x', t)S(x')\psi(x', t)b^*(x, x')dx'. \quad (14)$$

Para substituir a densidade numérica pela volumétrica, utiliza-se a Eq. 3 na Eq. 14; obtendo-se a seguinte expressão:

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = -S(x)p(x, t) + \int_x^{\infty} \eta(x', t)S(x')p(x', t)b^*(x, x')\frac{v(x)}{v(x')}dx'. \quad (15)$$

Considerando que o volume dos fragmentos é igual ao das partículas que os geraram quando foram quebradas (conservação do volume) e definindo uma função de quebra (b) a qual considera o volume das partículas e, não mais, a sua quantidade, constata-se que a seguinte igualdade é válida:

$$S(x')p(x', t)b(x, x')dx = \eta(x', t)S(x')\psi(x', t)b^*(x, x')v(x)dx. \quad (16)$$

Nota-se que o termo do lado esquerdo da Eq. 16 representa o volume (densidade de volume) das partículas de tamanho x' que se fragmentaram, gerando partículas de tamanho x ; enquanto, o termo do lado direito, quantifica o volume dos fragmentos de tamanho x . Porém, pela conservação do volume, a igualdade na Eq. 16 é válida e a função de quebra (b) é dada pela seguinte equação:

$$b(x, x') = \eta(x', t)b^*(x, x')\frac{v(x)}{v(x')}. \quad (17)$$

Substituindo a Eq. 17 na Eq. 15, obtém-se a seguinte relação:

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = -S(x)p(x, t) + \int_x^{\infty} S(x')p(x', t)b(x, x')dx'. \quad (18)$$

Dividindo a Eq. 18 pelo volume total da população de partículas, resulta na equação dada na forma de densidade de fração volumétrica:

$$\frac{\partial w(x, t)}{\partial t} = -S(x)w(x, t) + \int_x^{\infty} S(x')w(x', t)b(x, x')dx', \quad (19)$$

em que, $w(x, t)$ é a densidade de fração volumétrica para um dado tamanho de partícula (x) em um dado tempo de moagem (t). A partir dessa função densidade (w), podem-se determinar as frações volumétricas definidas pelas seguintes expressões:

$$P(x, t) = \int_0^x w(\xi, t)d\xi; \quad (20)$$

$$R(x, t) = \int_x^{\infty} w(\xi, t)d\xi = 1 - P(x, t), \quad (21)$$

em que, $P(x, t)$ é a fração volumétrica passante (ou fração passante) em uma abertura igual ao tamanho de partícula x e $R(x, t)$ é a fração volumétrica retida (ou fração retida) na mesma abertura para um dado tempo de moagem t .

2.2.4 Cinética de quebra de primeira ordem: funções de seleção e quebra

Cinética de quebra de primeira ordem

Suponha que uma população de partículas de tamanho monodisperso (um monotamanho ou uma faixa bastante estreita de tamanho de partícula) ou então as partículas de maior tamanho disponível em uma população (tamanho máximo) seja submetida a um processo de moagem em batelada. Nestes casos, a Eq. 19 pode ser simplificada para a seguinte forma:

$$\frac{\partial w(x, t)}{\partial t} = -S(x)w(x, t). \quad (22)$$

Observa-se, que por se tratar de um monotamanho ou tamanho máximo da população de partículas, a contribuição por tamanhos superiores a este (taxa de nascimento) é nula. Resolvendo esta equação diferencial de primeira ordem para a condição de contorno: $w(x, 0) = w_0(x)$, que representa a densidade de fração volumétrica da alimentação de um moinho, por exemplo; obtém-se a solução a seguir:

$$\ln\left(\frac{w(x, t)}{w_0(x)}\right) = -S(x)t. \quad (23)$$

A Eq. 23 representa um processo de moagem com cinética de quebra de primeira ordem, que apresenta um comportamento linear (em uma escala log-linear) em função do tempo de moagem, conforme ilustrado na Figura 4. Visto que as curvas na Figura 4 são dadas pela Eq. 23, os coeficientes angulares de cada reta são os valores da taxa específica de quebra para cada tamanho de partícula analisado. Com isso, pode-se construir uma relação matemática empírica para $S(x)$ em função do tamanho de partícula (x_i), que é conhecida como função de seleção.

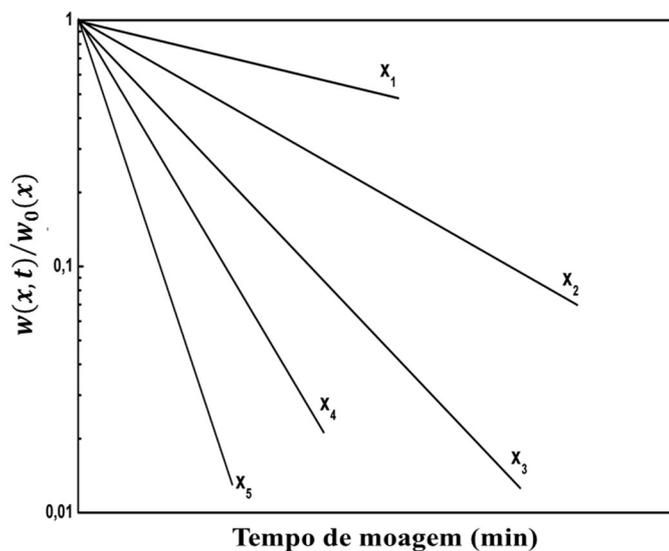


Figura 4 – Ilustração da cinética de quebra de primeira ordem dada pelo decaimento relativo da densidade fração volumétrica em função do tempo de moagem para diferentes tamanhos de partículas (x_i), em que $x_1 < x_2 < x_3 < x_4 < x_5$.

Existem processos de moagem cuja cinética de quebra é não linear, ou seja, as equações 22 e 23 não são adequadas para descrevê-los. Nestes processos, a fragmentação de uma dada

partícula é influenciada pela presença das demais partículas ao seu redor, através das interações interpartículas (dispersão e aglomeração das partículas) e interações mecânicas multipartículas (efeito de amortecimento).

Função de seleção

AUSTIN, LUCKIE e KLIMPEL (1984) propuseram a seguinte formulação para a função de seleção:

$$S(x) = \frac{Kx^n}{1 + \left(\frac{x}{\chi}\right)^\Lambda} \quad (24)$$

em que, n , χ , K e $\Lambda \geq 0$ são parâmetros da equação que dependem das condições operacionais do moinho e das propriedades do material moído. Observa-se, na Eq. 24, que o denominador tende a 1 para partículas pequenas, resultando na seguinte expressão:

$$S(x) = Kx^n. \quad (25)$$

A Eq. 25 descreve uma fragmentação na *região de quebra normal* na qual a taxa específica de quebra tende sempre a aumentar com o tamanho de partícula, já que as partículas maiores tendem a possuir menor resistência à fratura (efeito granulométrico). Porém, existem condições operacionais nas quais as partículas maiores têm uma menor taxa específica de quebra em relação às partículas menores, apresentando um comportamento de quebra *anormal*, descrita pela Eq. 24. AUSTIN, LUCKIE e KLIMPEL (1984) afirmaram que algumas partículas são tão grandes que a energia de fragmentação fornecida pelo moinho não é suficiente para estabelecer uma taxa de quebra normal. Em outros casos, as partículas mais grossas são recobertas e, conseqüentemente, protegidas da fragmentação por partículas mais finas, que se acumulam ao longo do tempo de moagem. Essa proteção reduz a taxa específica de quebra para as partículas maiores, gerando uma fragmentação anormal.

A Figura 5 mostra uma representação do comportamento da taxa específica de quebra. A linha tracejada representa o comportamento de quebra normal e a linha cheia descreve uma

quebra anormal. Nota-se que na quebra anormal, a taxa específica apresenta um valor máximo, indicando que existem partículas com tamanhos suficientemente grandes, ao ponto de produzirem uma redução em suas taxas específicas de quebra. Para o caso específico da moagem ultrafina, pode-se supor, razoavelmente, que a quebra das partículas ocorre de forma normal, ou seja, a função de seleção é dada pela Eq. 25. Tal suposição é devida a uma alimentação com granulometria fina e alta energia disponível à fragmentação das partículas.

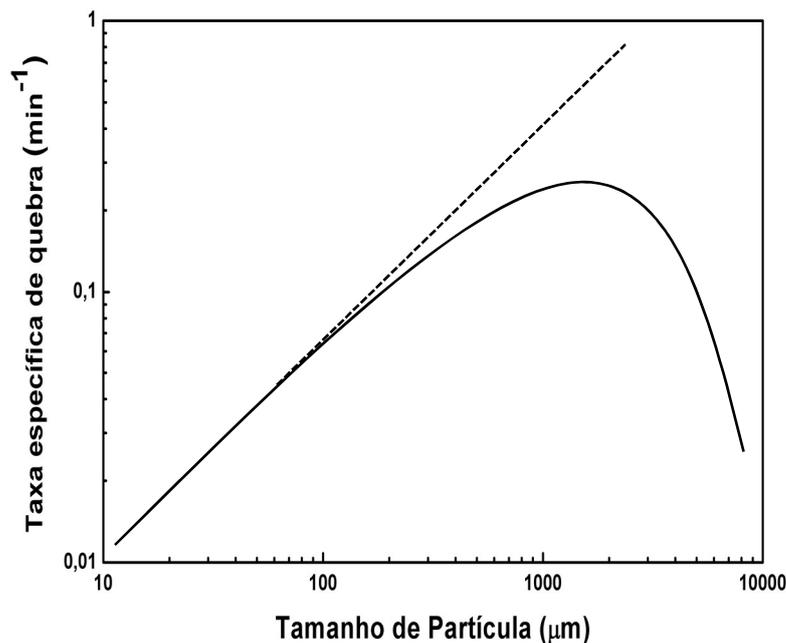


Figura 5 – Representação da função de seleção na região de quebra normal (linha tracejada) e quebra anormal (linha cheia).

Função de quebra

Outra função importante para o entendimento do fenômeno de quebra é a anteriormente denominada função de quebra, dada como uma distribuição de quebra primária em processos de cominuição. AUSTIN, LUCKIE e KLIMPEL (1984) definem a quebra primária da seguinte forma: se uma partícula for quebrada e os tamanhos de seus fragmentos pudessem ser medidos antes que fossem selecionados para uma nova quebra, o resultado seria a função de distribuição de quebra primária. Sabe-se que a função de quebra (b) é uma densidade de probabilidade, conforme definição anterior. Desta forma, a função de quebra acumulada é dada pela seguinte expressão:

$$B(x, x') = \int_0^x b(\xi, x') d\xi, \quad (26)$$

em que, $B(x, x')$ é a função de quebra acumulada que representa a fração de volume dos fragmentos de tamanho inferior a x , gerados pela quebra de partículas de tamanho x' . Por definição, para $x = x'$ implica em:

$$B(x', x') = 1; b(x', x') = 0. \quad (27)$$

Após definir a função de quebra acumulada, pode-se obter outra formulação da equação da moagem por batelada (AUSTIN e LUCKIE, 1972; NAKAJIMA e TANAKA, 1973; AUSTIN, LUCKIE e KLIMPEL, 1984), qual seja:

$$\frac{\partial P(x, t)}{\partial t} = -\frac{\partial R(x, t)}{\partial t} = \int_x^\infty S(x') B(x, x') w(x', t) dx'. \quad (28)$$

Observa-se, na Eq. 28, que o termo $S(x') B(x, x') w(x', t) dx'$ quantifica a fração volumétrica infinitesimal de partículas de tamanho x' que se quebram gerando fragmentos com tamanhos menores que x . RAMKRISHNA (2000) demonstrou como chegar na Eq. 28, a partir da Eq. 15, utilizando o momento de primeira ordem da função de densidade numérica.

AUSTIN, SHOJI, *et al.* (1976) propuseram uma formulação empírica para a função de quebra acumulada, dada da seguinte forma:

$$B(x, x') = \Phi \left(\frac{x}{x'} \right)^{m_1} + (1 - \Phi) \left(\frac{x}{x'} \right)^{m_2}, \quad (29)$$

em que, Φ , m_1 e m_2 são parâmetros dependentes do material e não variam com algumas condições de moagem em uma quebra normal, como por exemplo: volume da carga moedora e diâmetro do moinho (SHOJI, LOHRASB e AUSTIN, 1980; AUSTIN, LUCKIE e KLIMPEL, 1984). Posteriormente, KING (2001) afirmou que os parâmetros associados a uma função de quebra podem variar com a energia de impacto dos corpos moedores. Porém, estudos mais profundos devem ser realizados para esclarecer a real dependência dessa função ao processo de moagem. Outras formulações empíricas são usadas para descrever a função de quebra. As mais

conhecidas são: função de Rosin-Rammler, função log-normal e função logarítmica, também conhecida como Gaudin-Schuhmann (YU e STANDISH, 1990; KING, 2001).

KING (2001) afirmou que a função de quebra para uma distribuição de tamanho monomodal é proporcional a $(x/x')^m$. Uma população com distribuição de tamanho bimodal, de partículas finas e grossas, possui uma função de quebra dada pela soma de duas parcelas: uma devida às partículas mais finas e outra devida às mais grossas, conforme a Eq. 29. O primeiro termo, no lado direito dessa equação, representaria a distribuição de fragmentos de granulometria fina e o segundo de granulometria grossa. O parâmetro Φ é a contribuição da fração fina na distribuição resultante e, por outro lado, $1 - \Phi$ é a contribuição da fração grossa. Portanto, para a moagem ultrafina, a proporção de partículas grossas em relação às finas é muito pequena. Neste caso, ao considerar $\Phi \approx 1$, a Eq. 29 toma a seguinte forma:

$$B(x, x') = \left(\frac{x}{x'}\right)^m. \quad (30)$$

A Eq. 30 nada mais é do que a função de Gaudin-Schuhmann normalizada em x' . Tanto a Eq. 25 quanto a Eq. 30 foram usadas juntas em diversos trabalhos para descrever o comportamento das distribuições de tamanhos de partículas resultantes de experimentos de moagem ultrafina (CHOI, CHUNG, *et al.*, 2001; RAO e DATTA, 2006; MATIJAŠIĆ e KURAJICA, 2010).

Por fim, estando as funções de seleção e quebra determinadas pelas equações 24 (ou 25) e 29 (ou 30), as taxas de nascimento e morte podem ser quantificadas e a Eq. 19 fica determinada.

2.3. MODELO CINÉTICO

O modelo do balanço populacional permite descrever a distribuição de tamanhos de partículas como uma função do tempo, através da cinética de quebra, representada pela taxa específica de quebra. Portanto, soluções da equação da moagem por batelada descrevem a evolução da distribuição de tamanhos ao longo de processos de cominuição. Tais soluções são a base dos modelos cinéticos que trazem em sua fundamentação a cinética de fragmentação de partículas. Ao longo dos anos, vêm sendo propostas soluções analíticas (REID, 1965; GUREVITCH, KREMER e FIDLIN, 1992; EVERSON, EYRE e CAMPBELL, 1997) e

numéricas (ONUMA, ASAI e JIMBO, 1976; HOGG, 1999; MANTZARIS, 2005) para a equação da moagem por batelada. Consequentemente, os modelos cinéticos podem ser divididos entre analíticos e numéricos.

2.3.1 Modelo cinético de Nakajima e Tanaka

O modelo de NAKAJIMA e TANAKA (1973) foi resolvido analiticamente para descrever a distribuição de tamanhos de partículas em função do tempo de moagem. É de fácil manipulação computacional, de tal forma que seus parâmetros podem ser obtidos utilizando somente o método de regressão linear nos ajustes aos dados experimentais. Esse modelo foi utilizado em vários trabalhos de modelagem para distribuições de tamanhos de partículas resultantes de moagem. Eis alguns exemplos:

- moagem de ligas metálicas para a metalurgia do pó em moinho convencional de bolas (POUJOUL, BAILON e L'ESPÉRANCE, 2011);
- moagem de alumina e sílica em moinho planetário de bolas (MATIJAŠIĆ e KURAJICA, 2010);
- moagem de calcita, pirofilita e talco em moinho planetário de bolas (CHOI, CHUNG, *et al.*, 2001);
- moagem de alumina e sílica em moinho de atrição (SHINOHARA, GOLMAN, *et al.*, 1999).

Considerando a importância desse modelo cinético para a moagem de alta energia, foi realizado nesta dissertação um estudo detalhado sobre seus fundamentos e limitações. Na literatura mais recente, o modelo cinético foi ajustado aos resultados experimentais sem a consideração de suas limitações (CHOI, CHUNG, *et al.*, 2001). Tais limitações são erros analíticos que, por sua vez, são propagados para os valores dos parâmetros após o ajuste aos pontos experimentais. Para o melhor entendimento dessas limitações, optou-se por realizar a sua demonstração completa, com base no trabalho de NAKAJIMA e TANAKA (1973).

Esse modelo foi determinado considerando formulações específicas para as funções de seleção (Eq. 25) e quebra (Eq. 30). Substituindo essas expressões na equação da moagem por batelada (Eq. 28), obtém-se o seguinte:

$$\frac{\partial R(x, t)}{\partial t} = -Kx^m \int_x^{\infty} \frac{\partial R(\xi, t)}{\partial \xi} \xi^{n-m} d\xi. \quad (31)$$

Nota-se, que quando $m = n$ a *condição de compensação* é satisfeita. Esta condição é outra forma de obter soluções analíticas para a equação da moagem por batelada, fundamentada na seguinte hipótese (AUSTIN, LUCKIE e KLIMPEL, 1984):

$$S(x')B(x, x') = \text{função somente de } x. \quad (32)$$

Nesta equação, o produto entre as funções de seleção e de quebra acumulada depende somente do tamanho de partícula x ; $x < x'$. Em consequência disso, uma relação de proporcionalidade inversa surge entre as duas funções; ou seja, quando uma eleva o seu valor, a outra diminui proporcionalmente. Então, esta condição é satisfeita para as funções de seleção e quebra dadas pelas equações 25 e 30, respectivamente, para $m = n$, resultando na seguinte relação:

$$S(x')B(x, x') = Kx'^n \left(\frac{x}{x'}\right)^n = Kx^n, \text{ é uma função somente de } x. \quad (33)$$

Substitui-se a Eq. 33 na equação da moagem por batelada (Eq. 28), obtém-se:

$$\frac{\partial R(x, t)}{\partial t} = -Kx^n R(x, t). \quad (34)$$

A Eq. 34 é facilmente resolvida por métodos analíticos. Para $m \neq n$, a Eq. 31 tem solução de similaridade (KAPUR, 1972). O comportamento de autopreservação ou autosimilaridade ocorre quando uma população de partículas possui distribuição de tamanho, que em função da variável $z = x/X(t)$, torna-se invariante com o tempo de moagem (t). Observa-se que z é um tamanho adimensional, sendo x um tamanho de partícula e $X(t)$ um tamanho característico da distribuição. O valor de $X(t)$ pode ser o diâmetro característico x_g , dado como a abertura pela qual se passam $g\%$ do material, por exemplo, x_{10} , x_{50} ou x_{80} .

Distribuições de tamanhos que se autopreservam são muito bem modeladas pelas soluções de similaridade. Uma solução de similaridade bastante citada na literatura, foi proposta por KAPUR (1972), que assumiu que a solução para a equação da moagem por batelada seria dada da seguinte forma:

$$w(z) = \frac{1}{\lambda_1(t)} Y(z), \quad (35)$$

em que, Y é uma função de similaridade desconhecida; λ_1 é o primeiro momento da distribuição na fração volumétrica e $z = x/\lambda_1(t)$ é a variável de similaridade (tamanho adimensional). As funções de seleção e de quebra escolhidas por KAPUR (1972) para determinar Y , foram dadas pelas equações 25 e 30, respectivamente, para $m \neq n$. Outros autores também obtiveram sucesso ao apresentar soluções de similaridade para a equação da moagem por batelada (GUPTA e KAPUR, 1975; DIEMER, SPAHRA, *et al.*, 2005; KOSTOGLU e KARABELAS, 2005). Porém, NAKAJIMA e TANAKA (1973) com outra abordagem, realizaram aproximações em seus cálculos para resolver a Eq. 31, quando $m \neq n$, sem a utilização de métodos numéricos ou soluções de similaridade, conforme será apresentado a seguir.

2.3.2 Solução de Nakajima e Tanaka

Primeiramente, os autores derivaram a Eq. 31 na variável x (tamanho de partícula), obtendo a seguinte equação diferencial parcial:

$$\frac{\partial^2 R(x, t)}{\partial x \partial t} = mx^{-1} \frac{\partial R(x, t)}{\partial t} - Kx^n \frac{\partial R(x, t)}{\partial x} \quad (36)$$

Realizando a transformada de Laplace na variável t , a Eq. 36 toma a seguinte forma:

$$\mathcal{L} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial R(x, t)}{\partial x} \right) \right\} (x, s) = \frac{m}{x} s \check{R}(x, s) - \frac{m}{x} R_0(x) - Kx^n \frac{\partial}{\partial x} \check{R}(x, s), \quad (37)$$

em que, s é a variável de Laplace para t ; $\check{R}(x, s) = \mathcal{L}\{R(x, t)\}(x, s)$ e $R_0(x)$ é a fração do material retido em uma determinada abertura dada pelo tamanho de partícula x , no tempo zero, ou seja, é a distribuição granulométrica da alimentação. Desenvolvendo a transformada de Laplace do lado esquerdo ao símbolo de igualdade, pode-se obter a seguinte equação diferencial ordinária, após alguma manipulação:

$$(s + Kx^n) \frac{d\check{R}(x, s)}{dx} - \frac{m}{x} s\check{R}(x, s) = x^m \frac{d}{dx} \left[\frac{R_0(x)}{x^m} \right]. \quad (38)$$

Para resolver a Eq. 38, assume-se a seguinte condição de contorno: $R(x', t) = 0$ tal que $x' \geq x^*$. Apesar de não existir um limite superior de integração na Eq. 31, existe um *top size* (x^*) para uma dada população de partícula, de tal forma, que não há material retido em tamanhos acima dele. Com isso, a solução da Eq. 38 é dada da seguinte forma:

$$\check{R}(x, s) = \frac{R_0(x)}{s + Kx^n} - \frac{(n - m)Kx^m}{(s + Kx^n)^{\frac{m}{n}}} \int_x^{x^*} \xi^{n-m-1} (s + K\xi^n)^{\left(\frac{m}{n}\right)-2} R_0(\xi) d\xi. \quad (39)$$

Neste ponto, NAKAJIMA e TANAKA (1973) consideraram a seguinte aproximação: dado x suficientemente menor que x^* , o termo $\xi^{n-m-1} (s + K\xi^n)^{\left(\frac{m}{n}\right)-2}$ decresce mais rápido do que $R_0(\xi)$ quando ξ aumenta. Por outro lado, quando x se aproxima de x^* , a integral tende a zero. A conclusão tomada é que a variação de $R_0(\xi)$ é pouco significativa no integrando, independente de qual seja o valor de x , podendo o mesmo ser substituído por $R_0(x)$ sem grandes discrepâncias no valor da integral. Pode-se entender esta aproximação da seguinte forma: para um x suficientemente menor que x^* , quando ξ é pequeno, ou seja, $\xi = x + \Delta x$, para $\Delta x > 0$ e $\Delta x \rightarrow 0$; nessa condição, é verdade que $R_0(\xi) \approx R_0(x)$. Ao passo em que ξ cresce, o valor de $\xi^{n-m-1} (s + K\xi^n)^{\left(\frac{m}{n}\right)-2}$ decresce rapidamente para zero, com valores de ξ ainda próximos de x , mostrando que a relação $R_0(\xi) \approx R_0(x)$ ainda continua válida. Por sua vez, quando x aproxima-se de x^* o valor da integral tende a zero, fazendo com que a substituição de $R_0(\xi)$ por $R_0(x)$ seja pouco significativa nessas condições. A implicação dessa aproximação é dada na seguinte formulação:

$$\begin{aligned}
& \int_x^{x^*} \xi^{n-m-1} (s + K\xi^n)^{\left(\frac{m}{n}\right)-2} R_0(\xi) d\xi \approx R_0(x) \int_x^{x^*} \xi^{n-m-1} (s + K\xi^n)^{\left(\frac{m}{n}\right)-2} d\xi = \\
& = \frac{R_0(x)}{s(n-m)} \left[\frac{x^{*n-m}}{(s + Kx^{*n})^{1-m/n}} - \frac{x^{n-m}}{(s + Kx^n)^{1-m/n}} \right]. \tag{40}
\end{aligned}$$

Porém, deve-se salientar que para um valor de ξ significativamente maior do que x , em que $R_0(\xi) \neq R_0(x)$, os pequenos valores apresentados pela integral poderão afetar os demais termos existentes, bem como o $\check{R}(x, s)$ na Eq. 39. Caso isso ocorra, a Eq. 40 não é adequada. Substituindo a Eq. 40 na Eq. 39, obtém-se o seguinte:

$$\check{R}(x, s) \approx R_0(x) \left[\frac{1}{s + Kx^n} + \frac{Kx^n}{s(s + Kx^n)} - \frac{Kx^m x^{*n-m}}{s(s + Kx^n)^{\frac{m}{n}} (s + Kx^{*n})^{1-\frac{m}{n}}} \right]. \tag{41}$$

Tomando a transformada inversa de Laplace na Eq. 41, obtém-se que:

$$\begin{aligned}
\frac{R(x, t)}{R_0(x)} & \approx \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{1}{s + Kx^n} \right\} + \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{Kx^n}{s(s + Kx^n)} \right\} - \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{Kx^m x^{*n-m}}{s(s + Kx^n)^{\frac{m}{n}} (s + Kx^{*n})^{1-\frac{m}{n}}} \right\} \Rightarrow \\
R(x, t) & \approx R_0(x) \left[1 - \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{Kx^m x^{*n-m}}{s(s + Kx^n)^{\frac{m}{n}} (s + Kx^{*n})^{1-\frac{m}{n}}} \right\} \right]. \tag{42}
\end{aligned}$$

O termo $\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{Kx^m x^{*n-m}}{s(s + Kx^n)^{\frac{m}{n}} (s + Kx^{*n})^{1-\frac{m}{n}}} \right\}$ pode ser desenvolvido da seguinte forma:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{Kx^m}{(s + Kx^n)^{\frac{m}{n}}} \right\} = \frac{Kx^m t^{\left(\frac{m}{n}\right)-1}}{\Gamma\left(\frac{m}{n}\right)} e^{-Kx^n t}, \quad \frac{m}{n} > 0; \tag{43}$$

em que, $\Gamma(z) = \int_0^\infty \xi^{z-1} e^{-\xi} d\xi$. Por conseguinte, determina-se a seguinte transformada inversa:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{x^{*n-m}}{(s + Kx^{*n})^{1-\frac{m}{n}}} \right\} = \frac{\gamma\left(1 - \frac{m}{n}, Kx^{*n} t\right)}{K^{1-(m/n)} \Gamma\left(1 - \frac{m}{n}\right)}, \quad \frac{m}{n} < 1; \tag{44}$$

em que, $\gamma(z, p) = \int_0^p \xi^{z-1} e^{-\xi} d\xi$. Utilizando o processo de convolução ou teorema de Borel (NAKAJIMA e TANAKA, 1973; BOYCE e DIPRIMA, 2001) para as equações 43 e 44, obtém-se o seguinte:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{Kx^m x^{*n-m}}{(s(s + Kx^n))^{\frac{m}{n}} (s + Kx^{*n})^{1-\frac{m}{n}}} \right\} &= \\ &= \frac{K^{\frac{m}{n}} x^m}{\Gamma\left(1 - \frac{m}{n}\right) \Gamma\left(\frac{m}{n}\right)} \int_0^t \tau^{\frac{m}{n}-1} e^{-Kx^n \tau} \gamma\left(1 - \frac{m}{n}, Kx^{*n}(t - \tau)\right) d\tau, \end{aligned} \quad (45)$$

em que, $0 < m/n < 1$. Aqui, novas aproximações serão consideradas. Observa-se que o termo $\tau^{\frac{m}{n}-1} e^{-Kx^n \tau}$ decresce rapidamente em função de τ , mostrando-se que para grandes valores dessa variável o integrando na Eq. 45 tende a zero. Desta forma, considera-se que os valores de τ sejam pequenos em relação a t , assim, pode-se realizar a seguinte aproximação:

$$Kx^{*n}(t - \tau) \approx Kx^{*n}t. \quad (46)$$

Considerando que $Kx^{*n}t$ seja suficientemente grande, de tal forma, que a seguinte aproximação possa ser considerada:

$$\gamma\left(1 - \frac{m}{n}, Kx^{*n}t\right) = \int_0^{Kx^{*n}t} \tau^{\frac{m}{n}-1} e^{-\tau} d\tau \approx \int_0^{\infty} \tau^{\frac{m}{n}-1} e^{-\tau} d\tau = \Gamma\left(1 - \frac{m}{n}\right). \quad (47)$$

Substituindo a Eq. 47 na Eq. 45, tem-se que:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{Kx^m x^{*n-m}}{(s(s + Kx^n))^{\frac{m}{n}} (s + Kx^{*n})^{1-\frac{m}{n}}} \right\} \approx \frac{K^{\frac{m}{n}} x^m}{\Gamma\left(\frac{m}{n}\right)} \int_0^t \tau^{\frac{m}{n}-1} e^{-Kx^n \tau} d\tau. \quad (48)$$

Define-se a seguinte variável: $\tau' = Kx^n \tau$. Substituindo-a na Eq. 48, mostra-se que:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{Kx^m x^{*n-m}}{(s(s + Kx^n))^{\frac{m}{n}} (s + Kx^{*n})^{1-\frac{m}{n}}} \right\} \approx \frac{\gamma\left(\frac{m}{n}, Kx^n t\right)}{\Gamma\left(\frac{m}{n}\right)}. \quad (49)$$

Sabe-se que: $\Gamma(z, p) = \int_p^\infty \xi^{z-1} e^{-\xi} d\xi = \Gamma(z) - \gamma(z, p)$. Conseqüentemente, a Eq. 49 pode ser dada por:

$$\mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{Kx^m x^{*n-m}}{(s(s + Kx^n))^{\frac{m}{n}} (s + Kx^{*n})^{1-\frac{m}{n}}} \right\} \approx 1 - \frac{\Gamma\left(\frac{m}{n}, Kx^n t\right)}{\Gamma\left(\frac{m}{n}\right)}. \quad (50)$$

Combinando a Eq. 50 com a Eq. 42, obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{R(x, t)}{R_0(x)} \approx \frac{\Gamma\left(\frac{m}{n}, Kx^n t\right)}{\Gamma\left(\frac{m}{n}\right)}, \quad (51)$$

em que, $0 < m/n < 1$. Por fim, para $m/n > 1$ e realizando os mesmos procedimentos na obtenção da Eq. 51, obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{R(x, t)}{R_0(x)} \approx \left[\frac{\Gamma\left(\frac{m}{n}, Kx^n t\right)}{\Gamma\left(\frac{m}{n}\right)} - \frac{(Kx^n t)^{\frac{m}{n}}}{Kx^{*n} t} e^{-Kx^n t} \right], \frac{m}{n} > 1. \quad (52)$$

Para a Eq. 52, NAKAJIMA e TANAKA (1973) enfatizaram que as mesmas aproximações realizadas para a transformada inversa, dada pela Eq. 45, também foram consideradas para a Eq. 52, indicando que o segundo termo, $\frac{(Kx^n t)^{\frac{m}{n}}}{Kx^{*n} t} e^{-Kx^n t}$, seja um acúmulo de erros gerados pelas aproximações assumidas. Nota-se que a Eq. 51 aproxima-se da solução dada pela *condição de compensação* quando m/n tende a unidade, enquanto, na Eq. 52 isso não ocorre. De qualquer forma, para $x^* \gg x$ ou para um t suficientemente grande, o segundo termo tende a zero. Com isso, a Eq. 52 é reduzida à Eq. 51, para qualquer valor real de m/n . Para determinar uma formulação mais simples para a Eq. 51, NAKAJIMA e TANAKA (1973) consideraram a Figura 6. A Figura 6a mostra os valores de $\log_{10} \left[\Gamma\left(\frac{m}{n}, Kx^n t\right) / \Gamma\left(\frac{m}{n}\right) \right]$ com os de $Kx^n t$, para diversos valores de m/n . A partir dessa figura, os autores concluíram que a Eq. 51 pode ser aproximada pela seguinte expressão:

$$\frac{R(x, t)}{R_0(x)} \approx \exp [-(\mu K x^n t)^\nu]. \quad (53)$$

A Eq. 53 é a formulação final do modelo proposto por NAKAJIMA e TANAKA (1973). Os valores de μ e ν são determinados utilizando a Figura 6b, que fornece os valores de μ^ν , ν e a discrepância máxima apresentada entre a Eq. 51 e Eq. 53.

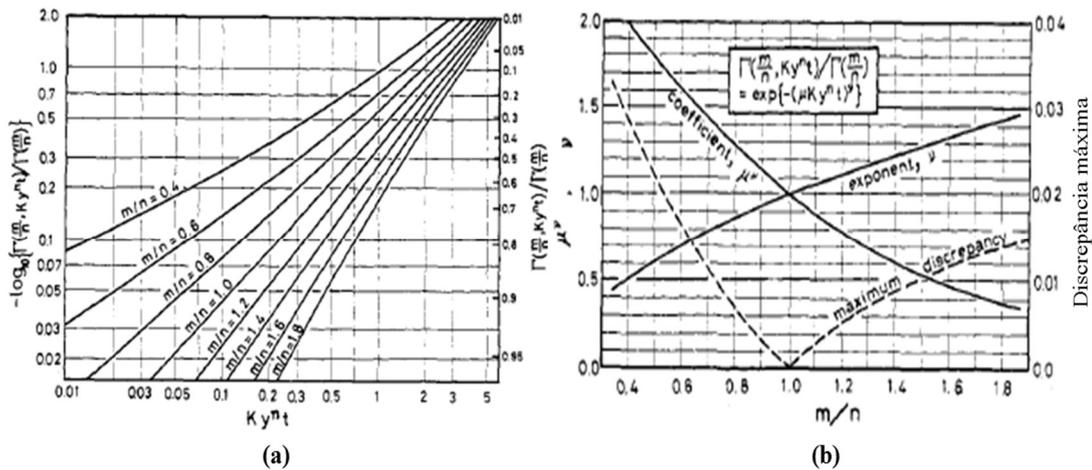


Figura 6 – Diagramas de NAKAJIMA e TANAKA (1973) propostos para a simplificação do modelo. (a) Curvas $\Gamma\left(\frac{m}{n}, Kx^nt\right)/\Gamma\left(\frac{m}{n}\right)$ em função de Kx^nt para vários valores de m/n , para $x = y$; (b) μ^ν , ν e a discrepância máxima entre $\Gamma\left(\frac{m}{n}, Kx^nt\right)/\Gamma\left(\frac{m}{n}\right)$ e $\exp[-(\mu K^n t)^\nu]$ em função de m/n .

Na Figura 6, observa-se que, para qualquer relação m/n , os valores de $\Gamma\left(\frac{m}{n}, Kx^nt\right)/\Gamma\left(\frac{m}{n}\right)$ diminuem para um Kx^nt cada vez maior. Portanto, a relação entre a discrepância máxima e os valores de $\Gamma\left(\frac{m}{n}, Kx^nt\right)/\Gamma\left(\frac{m}{n}\right)$, cresce a medida em que os tamanhos de partícula e os tempos de moagem são maiores.

2.3.3 Limitações do modelo

As aproximações realizadas para a solução da equação de Nakajima e Tanaka resultaram em várias limitações na descrição matemática das distribuições granulométricas de um processo de moagem. Observa-se, que a aproximação, dada para a Eq. 40, é melhor satisfeita quando a alimentação apresenta uma distribuição de tamanhos de partículas muito dispersa, de tal forma, que $R_0(\xi) \approx R_0(x)$, para todo valor de ξ próximo de x . Em outras palavras, o modelo de

Nakajima e Tanaka pode não ser compatível com a moagem de materiais com alimentação em monotamanho. As aproximações para as equações 46, 47 e 52, quando satisfeitas, se opõem à aproximação tomada para a Eq. 53. Isso porque, maiores tempos de moagem e tamanhos de partículas fazem a discrepância máxima ficar mais significativa e, conseqüentemente, podendo tornar a igualdade na Eq. 53 inadequada. Então, o tempo de moagem deve ser grande o suficiente para satisfazer as aproximações das equações 46, 47 e 52, mas, reduzir simultaneamente o tamanho de partícula para manter estável, ou até mesmo diminuir, a proporção da discrepância máxima. Por outro lado, a redução do tamanho de partícula implica no decréscimo do *top size*, que, por sua vez, aumenta os erros para as equações 47 e 52; para a Eq. 52, $m/n > 1$. Além disso, materiais que mantêm sua dispersão granulométrica elevada ao longo da moagem, possuem mais partículas com tamanhos bem menores do que o *top size* ($x^* \gg x$), satisfazendo a aproximação dada para a Eq. 52. Conforme visto anteriormente, quando $m/n < 1$, o erro para a Eq. 52 deixa de existir. Neste caso, a redução do *top size* é compensada pelo aumento do tempo de moagem para a redução do erro na aproximação dada para a Eq. 47.

Considerando estas condições que são necessárias para reduzir os erros das aproximações utilizadas no modelo de Nakajima e Tanaka, o material e sua granulometria devem apresentar as seguintes características:

- apresentar elevada dispersão granulométrica para a alimentação e para o produto quando $m/n > 1$, mantendo-se valores suficientemente grandes para o *top size*;
- pequenos tamanhos de partículas, porém, com um *top size* suficientemente grande;
- reduzir significativamente a granulometria para maiores tempos de moagem, de forma a manter a proporção da discrepância máxima pequena.

Vale salientar que a moagem possui um limite máximo de redução, que é denominado de limite de moagem. Quando o tamanho de partícula se encontra próximo do limite de moagem, as taxas de redução granulométricas se tornam cada vez menores. Isso implica que o tempo de moagem continua aumentando sem reduzir significativamente o material, resultando no aumento da proporção da discrepância máxima sobre os valores de $\Gamma\left(\frac{m}{n}, Kx^nt\right)/\Gamma\left(\frac{m}{n}\right)$.

A Tabela 2 apresenta as condições operacionais que reduzem os erros decorrentes das aproximações. Nesta tabela é possível concluir que os ajustes do modelo cinético às curvas de distribuição granulométrica são dependentes do tempo de moagem e do comportamento da

granulometria do material antes e depois da fragmentação. Isso mostra o quanto este modelo é limitado, necessitando de condições específicas para que possa ser aplicado com o mínimo de erros relacionados a sua equação.

Tabela 2 – Alternativas para minimizar os erros resultantes das aproximações realizadas por NAKAJIMA e TANAKA (1973) no modelo cinético proposto.

Equação	Aproximação/limitação	Condições que reduzem os erros de aproximação
40	$R_0(\xi) \approx R_0(x)$	alimentação com distribuição de tamanho extremamente dispersa
46	$Kx^{*n}(t - \tau) \approx Kx^{*n}t \Rightarrow$ $t \gg \tau$	maiores tempos de moagem
47	$Kx^{*n}t \rightarrow \infty \Leftrightarrow$ $x^* \rightarrow \infty$ e/ou $t \rightarrow \infty$	maiores tempos de moagem e valores de top size
52	$\frac{(Kx^{*n}t)^{\frac{m}{n}}}{Kx^{*n}t} e^{-Kx^{*n}t} \rightarrow 0$, para $m/n > 1$; $x^* \gg x$ e t grande;	maiores valores de top size, dispersão de tamanho e tempo de moagem
53	<i>Figura 6a</i>	menores tamanhos de partículas e tempos de moagem

2.4 LIMITE DE MOAGEM

2.4.1 Introdução

Além da quebra, a aglomeração de partículas também é um fenômeno presente nos processos de cominuição, principalmente aqueles relacionados à moagem fina e ultrafina. Este fenômeno ocorre quando duas ou mais partículas aderem, após colisão, formando aglomerados pela ação de forças atrativas de van der Waals (OVERBEEK, 1984). Na moagem via úmido, diferente da via seco, forças de repulsão eletrostática surgem, originadas pela dupla camada elétrica formada ao redor de cada partícula imersa em um solvente polar, como por exemplo a água, agindo para a estabilidade da suspensão. A interação combinada das forças repulsivas da dupla camada elétrica com as forças atrativas de van der Waals é a base da teoria desenvolvida por Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek, conhecida como teoria *DLVO*. Além dessas forças, existem também as chamadas forças estruturais e de Born; ambas de natureza repulsiva em partículas hidrofílicas que surgem em meio aquoso (OVERBEEK, 1984; LINS e ADAMIAN, 2000).

GUZZO, TINO e SANTOS (2015) mostraram evidências de relação entre aglomeração e defeitos paramagnéticos que surgem na superfície das partículas de calcário moídas a seco, em moinho planetário. Foi observado que o número desses defeitos aumenta para maiores energias de moagem (maiores tempos de moagem e velocidades de revolução) e resultam da quebra de ligações químicas, gerando energia livre de superfície nas partículas. Neste contexto, conclui-se que a intensidade das interações de van der Waals poderiam ser maiores, contribuindo para a aglomeração das partículas. Considerando isso, a cinética da moagem está, também, submetida às interações interpartículas apresentadas pelas suas superfícies. Em consequência dos mecanismos antagônicos de quebra e aglomeração, surge a necessidade de diferenciar o limite de moagem verdadeiro do limite de moagem aparente. O limite de moagem aparente é um dos principais efeitos presente na moagem ultrafina, que é causado essencialmente pela aglomeração de partículas.

2.4.2 Definições de limite de moagem

Evidências experimentais mostram que existem limites para a redução de tamanho de partícula em processos de moagem. Estes limites são frequentemente atingidos em ensaios laboratoriais de moagem de alta energia para longos tempos de processamento tanto na via úmido (STRAZISAR e RUNOVIC, 1996; MIO, KANO e SAITO, 2004) quanto na via seca (GUZZO, SANTOS e DAVID, 2014; CHEN, LIAN, *et al.*, 2015). Com o objetivo de identificar e analisar esses limites, CHO, WATERS e HOGG (1996) moeram quartzo em moinho de atrição por longos tempos de moagem, entre 30 min a 64 h. A análise granulométrica foi realizada pela combinação de diversas técnicas, quais sejam: espalhamento dinâmico da luz (DLS¹), sedimentação centrífuga e BET². Estes autores confrontaram as medidas da área superficial específica obtidas pelo BET com as realizadas pelo método de espalhamento dinâmico da luz. Apesar de não esperarem uma relação de igualdade entre as áreas superficiais obtidas pelas duas técnicas, esperava-se ao menos uma relação linear entre as duas medidas, visto que o fator

¹ Dynamic Light Scattering (DLS) é uma técnica de medição do tamanho e da distribuição granulométrica, baseada no espalhamento da luz pelo movimento browniano das partículas e moléculas.

² Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Langmuir é um dos métodos utilizados para medir experimentalmente a área superficial específica das partículas.

de forma se manteria constante com o tamanho de partícula. No entanto, conforme pode ser visto na Figura 7, esta relação se mostrou linear até 8 horas de moagem, perdendo este comportamento para maiores tempos de moagem.

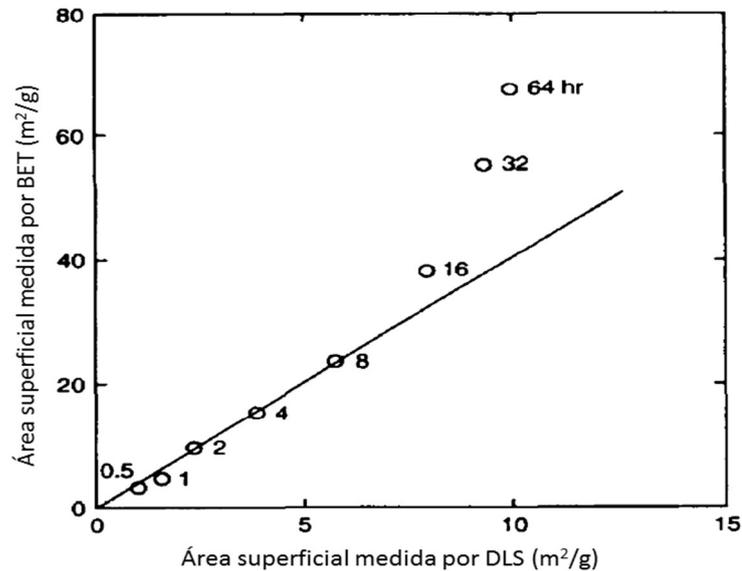


Figura 7 – Relação entre as áreas superficiais específicas de partículas ultrafinas de quartzo medidas por BET e DLS, moídas entre 0,5 e 64 horas (adaptado de CHO, WATERS e HOGG, 1996).

Observa-se que os valores medidos por BET são maiores do que aqueles medidos pelo método DLS. Isso é resultado da fundamentação da primeira técnica, que realiza a medida da área superficial por adsorção de gás pelas superfícies externa e interna (poros), permitindo medir o tamanho de partículas mesmo que estas estejam formando aglomerados. Portanto, pode-se afirmar que as partículas estão se aglomerando ao longo do processo de moagem e, principalmente, em maiores tempos de moagem (32 e 64 horas). Conclui-se que o fenômeno de aglomeração é de fundamental importância para o estabelecimento do limite de moagem do sistema corpo moedor – partícula em análise.

KNIEKE, SOMMER e PEUKERT (2009) buscaram determinar os mecanismos de controle intervenientes no limite de moagem. Para isso realizaram ensaios, em moinho de atrição para os seguintes materiais: ZrO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 , SiO_2 e $CaCO_3$. Experimentos de aglomeração nos quais foram modificadas as condições de estabilidade da suspensão (material em suspensão líquida) também foram realizados. A partir desse estudo, KNIEKE, SOMMER e PEUKERT (2009) definiram dois tipos de limite: limite de moagem aparente e limite de moagem verdadeiro. O primeiro pode ser controlado pelas interações interpartículas, ou seja, depende das condições de estabilidade da suspensão, como por exemplo, a adição de eletrólitos

e a regulação do pH que modificam as propriedades correlacionadas com a dupla camada elétrica. O segundo limite, trata do menor tamanho de partícula obtido pela quebra. KNIEKE, SOMMER e PEUKERT (2009) verificaram a existência desses limites de moagem ao compararem tamanhos característicos medidos por métodos distintos, de forma similar ao feito por CHO, WATERS e HOGG (1996): BET e DLS. Esta comparação é apresentada na Figura 8, que mostra os tamanhos característicos medidos pelas duas técnicas em função da energia específica aplicada para a moagem.

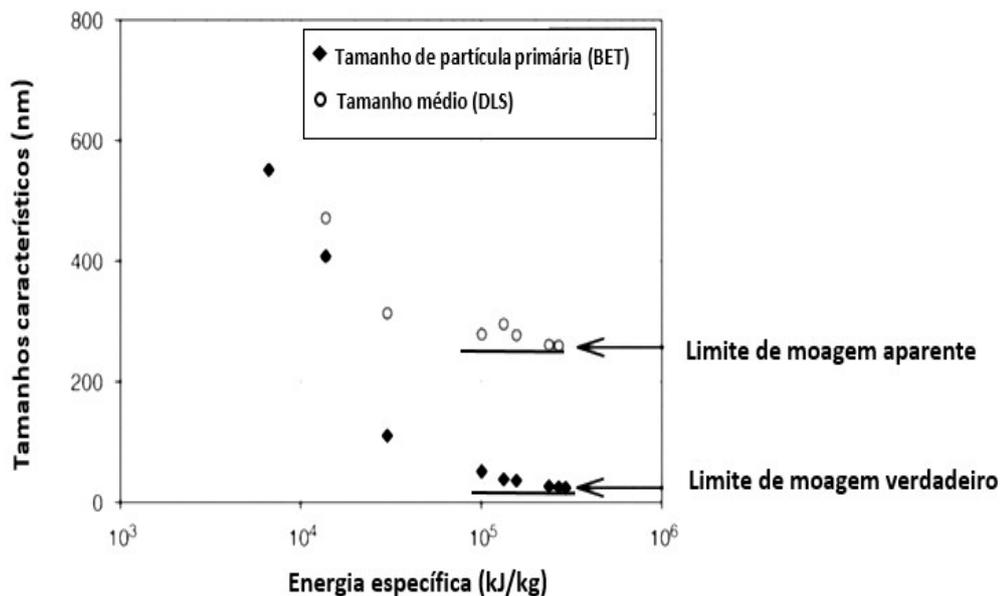


Figura 8 – Tamanhos característicos medidos por BET e DLS resultantes da moagem via úmida de quartzo em moinho de atrição sem adição de estabilizantes (adaptado de KNIEKE, SOMMER e PEUKERT, 2009).

A Figura 8 mostra que o tamanho de partícula primário medido pelo método de adsorção de nitrogênio (BET) é muito menor do que o tamanho médio medido por DLS, principalmente para os maiores níveis energéticos. Com isso, KNIEKE, SOMMER e PEUKERT (2009) concluíram que as partículas estão formando aglomerados devida à eventuais instabilidades na suspensão. Este resultado confirma que o limite de moagem aparente pode ser controlado pela aglomeração das partículas e, por este motivo, é influenciado pela agitação e adição de eletrólitos na suspensão. Isso foi observado por KNIEKE, SOMMER e PEUKERT (2009) que verificaram que o limite de moagem aparente tornou-se menor para maiores forças de cisalhamento no moinho, geradas pela sua maior velocidade de rotação. Apesar deste limite ter sido atingido mais rapidamente para maiores velocidades, os aglomerados formados foram destruídos ou ficaram menores. Além disso, a adição de eletrólitos, que atuaram na compressão da dupla camada elétrica, propiciou uma desestabilização da suspensão, aumentando o tamanho

limite aparente pela formação de aglomerados mais estáveis. Resultados similares a estes foram obtidos por outros autores (SAKTHIVEL, KRISHNAN e PITCHUMANI, 2008; OHENOJA, SAARI, *et al.*, 2014).

A investigação do limite de moagem verdadeiro também foi feita pelo acompanhamento do tamanho de partícula primária e do tamanho do cristalito medidos por BET e difração de raio X, respectivamente. Deste modo, as interferências relacionadas aos efeitos de aglomeração não são consideradas. KNIEKE, SOMMER e PEUKERT (2009) constataram a perda de cristalinidade do material moído com o crescimento do tempo de moagem. Eles observaram que após 50 h de moagem os picos de difração da zircônia (ZrO_2) foram significativamente reduzidos em consequência das deformações na estrutura cristalina introduzidas pela moagem. Deformações microestruturais também foram verificadas na moagem, em moinho planetário, de produtos farmacêuticos e calcário (BALANI, NG, *et al.*, 2010; GUZZO, SANTOS e DAVID, 2014; GUZZO, TINO e SANTOS, 2015). Mostrou-se, também, que a existência de defeitos na estrutura cristalina dos minerais são responsáveis pela quebra de partículas em um intervalo nanométrico para altos níveis energéticos de moagem. As partículas que foram reduzidas até o tamanho de seus cristalitos (intervalo nanométrico), acumularam energia elástica, na rede cristalina, gerada pelos defeitos estruturais formados pela aplicação de altas tensões. A medida em que o tamanho do cristalito é reduzido, a sua capacidade de estocar defeitos em sua estrutura cristalina é diminuída. Consequentemente, o acúmulo de energia elástica fica menor. Com o desaparecimento de defeitos estruturais, os cristalitos não sofrem mais fragmentação, alcançando um tamanho crítico, resultando no limite de moagem verdadeiro.

KNIEKE, SOMMER e PEUKERT (2009) apresentaram uma equação que descreve a evolução do tamanho do cristalito em função da energia específica aplicada à moagem, conforme pode ser vista a seguir:

$$c = aE^{-\beta}, \quad (54)$$

em que, a e $\beta > 0$ são dependentes das condições de moagem e das propriedades do material; c é o tamanho do cristalito. Apesar da existência de um limite de moagem verdadeiro, a Eq. 54 mostra que o cristalito pode ter seu tamanho reduzido indefinidamente com relação a energia aplicada. Todavia, isso só é verdade na aplicação ilimitada de energia, que na prática é impossível. Os equipamentos de moagem possuem uma limitação energética intrínseca, o que

não permite a fragmentação do material em condições extremas, como no caso da redução do tamanho de cristalitos, atingindo-se, assim, o limite de moagem verdadeiro.

2.5 MODELOS ENERGÉTICOS

2.5.1 Relação de redução energia-tamanho: uma introdução

Relacionar a energia fornecida com a distribuição de tamanho de partícula, resultante de um processo de cominuição é uma questão antiga. Leis empíricas foram propostas para determinar matematicamente esta relação; chamadas de relações de redução energia-tamanho. Essas relações representam os modelos energéticos na cominuição. Para entender as relações de energia-tamanho de uma forma geral vamos considerar a Figura 9 a seguir. Nesta figura estão representações de curvas de distribuição de tamanho obtidas para o seguinte conjunto discreto de energias específicas (energia por unidade de massa - E) fornecidas para a fragmentação de uma determinada população de partículas: $\{E_j\}$, $j = 1, 2, 3, \dots, n$; em que, $E_j > E_{j-1}$, para todo j .

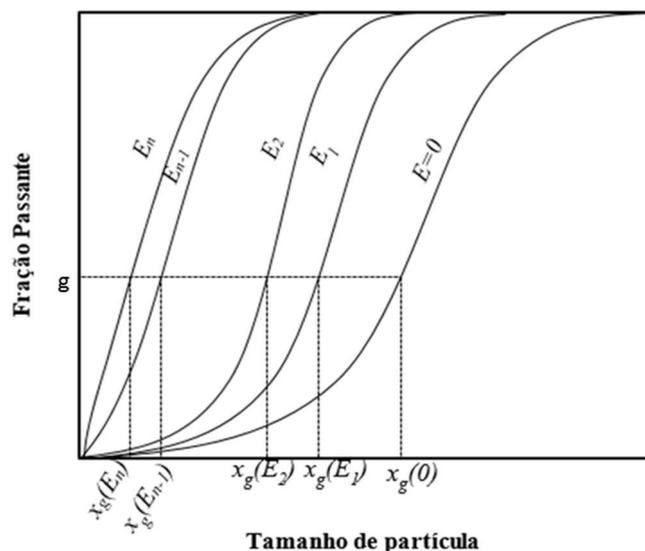


Figura 9 – Curvas hipotéticas de distribuição de tamanhos de partículas geradas com diferentes energias E ($E_1 < E_2 < \dots$) e caracterizadas por diâmetros x_g .

Verifica-se, que a medida em que se aumenta a energia específica de fragmentação, as curvas de distribuição de tamanho se aproximam umas das outras, como pode ser visto para os

mais altos níveis energéticos ($E_{n-1} < E_n$). Este comportamento indica que mesmo aumentando a energia de fragmentação, a taxa de redução de tamanho se torna cada vez menor. Na Figura 9, toma-se o mesmo diâmetro característico para cada curva de distribuição de tamanho. O diâmetro característico (x_g) é o tamanho no qual $P(x_g, t) = g$, para todo valor de t . Então, ao se representar graficamente os diâmetros característicos ($x_g(E_j)$) em função das respectivas energias fornecidas (E_j), obtém-se a curva dada pela Figura 10. Esta curva é descrita matematicamente por uma lei de redução energia-tamanho.

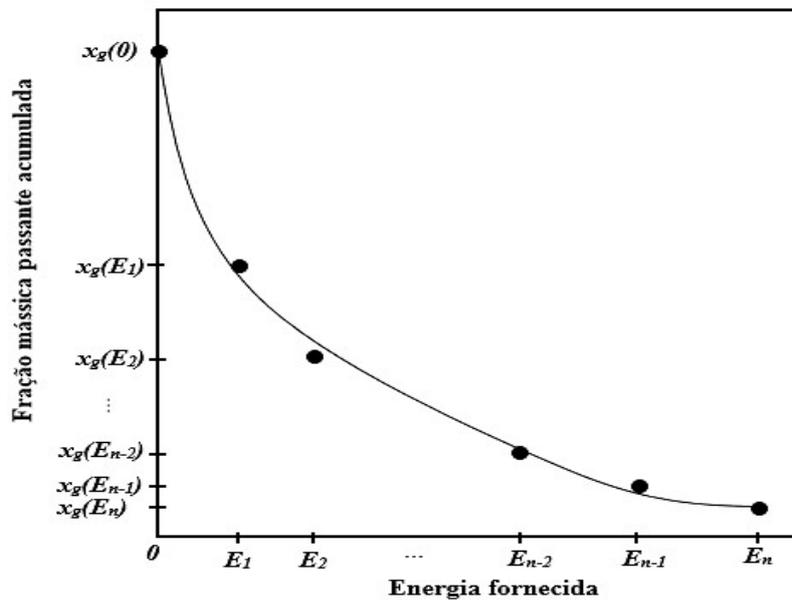


Figura 10 – Representação do comportamento dos diâmetros característicos com a energia fornecida para fragmentar uma dada população de partículas (relação de redução energia – tamanho).

Quando o comportamento de um determinado tamanho, em função da energia total fornecida à fragmentação, representar uma relação de redução energia-tamanho, então, este tamanho, será denominado de tamanho característico. KAPUR e FUERSTENAU (1987) definiram tamanho característico como sendo um parâmetro que representa as informações relacionadas à distribuição granulométrica, com dimensão de comprimento [L]. Considerando isso, o tamanho característico se refere a uma população de partículas, descrevendo a sua granulometria em um único valor; não podendo ser confundido com o tamanho da partícula (AUSTIN, 1973). Dentre os parâmetros que podem ser considerados tamanhos característicos, têm-se, por exemplo: os diâmetros característicos; a k -ésima raiz do momento de ordem k de uma dada distribuição de tamanhos de partículas e o diâmetro médio de Sauter ($D[3,2]$).

Para a escolha do tamanho característico é necessário ponderar a acuracidade e a facilidade na sua obtenção. Por exemplo, para o diâmetro médio de *Sauter*, deve-se levar em consideração o fator de forma das partículas que pode variar de uma partícula à outra e a técnica utilizada para a medição da área superficial específica. Já a utilização dos momentos, implicaria em uma potencialização dos erros experimentais para momentos de maior ordem. Por outro lado, os diâmetros característicos são facilmente obtidos, pois necessitam somente da fração passante de material em uma determinada abertura, por exemplo, uma peneira. O mesmo ocorre com os fatores de escala, como por exemplo, o parâmetro u da função de Rosin-Rammler, que nada mais é do que um diâmetro característico pelo qual passa 63,21% de material (KAPUR e FUERSTENAU, 1987). Dentre os diâmetros característicos mais utilizados para definir as relações de redução energia-tamanho estão o x_{50} e x_{80} (VOLLER, 1983; AHMED, 2007; NOMURA e TANAKA, 2011). Outros trabalhos utilizaram a área superficial específica e a média dos tamanhos de partícula ou primeiro momento da distribuição de tamanho (KAPUR, 1971; KHEIFETS e LIN, 1998).

As leis de redução energia-tamanho também podem ser dadas em função do tempo ao se considerar a seguinte equação:

$$dt = \frac{dE}{P_{ot}}, \quad (55)$$

em que, P_{ot} é a potência específica (potência por unidade de massa) associada a energia específica fornecida (dE), por um determinado intervalo de tempo dt . Integrando a Eq. 55, encontra-se a seguinte expressão:

$$E(t) = \int_0^t P_{ot}(\tau) d\tau. \quad (56)$$

A Eq. 56 permite descrever a energia em função do tempo de atuação dos processos de fragmentação sobre a população de partículas. Alguns trabalhos mostraram que durante ensaios de moagem, a potência do moinho não variava significativamente com o tempo (AUSTIN, LUCKIE e KLIMPEL, 1984; GUPTA, 2013). Considerando isso, obtém-se a seguinte relação linear entre energia total fornecida e o tempo para realizar a fragmentação:

$$t = \frac{E}{P_{ot}}. \quad (57)$$

A Eq. 57 permite associar diretamente a energia ao tempo em um determinado processo de cominuição.

2.5.2 Relações de Kick, Rittinger e Bond

Em 1883, F. Kick relacionou empiricamente a energia fornecida ao moinho ao tamanho de partícula do material moído. Esta relação ficou conhecida como Lei de Kick e é dada pela seguinte expressão:

$$E_K = A_K \log \left(\frac{x_f}{x_p} \right), \quad (58)$$

em que, E_K é a energia específica, ou seja, energia por unidade de massa; x_f é o tamanho característico na alimentação; x_p é o tamanho característico no produto resultante da fragmentação. A_K é a energia por unidade de massa necessária para se reduzir o tamanho de partícula em dez vezes, ou seja, $x_f/x_p = 10$. A lei de Kick nada mais é do que uma relação de redução energia-tamanho (AUSTIN, LUCKIE e KLIMPEL, 1984; KING, 2001).

Anteriormente, R. P. Rittinger propôs, em 1857, uma lei de redução energia-tamanho relacionada com a geração de área superficial produzida pela fragmentação das partículas. A lei de Rittinger é dada pela seguinte expressão:

$$E_R = A_R \left(\frac{1}{x_p} - \frac{1}{x_F} \right), \quad (59)$$

em que, E_R é a energia específica de fragmentação; x_f é o tamanho característico da alimentação; x_p é o tamanho característico do produto e A_R é uma constante relacionada à resistência à fragmentação do material (AUSTIN, LUCKIE e KLIMPEL, 1984; KING, 2001).

Em 1960, F. C. Bond propôs uma outra lei empírica de redução energia-tamanho baseada em ensaios de moagem por batelada (AUSTIN, LUCKIE e KLIMPEL, 1984; KING, 2001). A lei de Bond é dada pela seguinte equação:

$$E_B = A_B \left(\frac{10}{x_p^{1/2}} - \frac{10}{x_f^{1/2}} \right), \quad (60)$$

em que, E_B é a energia específica de fragmentação; x_f e x_p são os tamanhos característicos da alimentação e do produto, respectivamente. A constante A_B , conhecida como *Work Index (WI)*, está relacionada às propriedades mecânicas do material a ser fragmentado, como por exemplo, a dureza Vickers (OZKAHRAMAN, 2005; GENT, MENENDEZ, *et al.*, 2012), e às condições operacionais associadas ao moinho. O *WI* é obtido experimentalmente (MAGDALINOVIC, 1989; SANTOS, PIMENTEL, *et al.*, 2006; CSÖKE, RÁCZ e MUCSI, 2013) e utilizado para dimensionar plantas de moagem considerando diversos fatores de correção que o adequam à aplicação na indústria (CHAVES e PERES, 2003; FIGUEIRA, ALMEIDA e LUZ, 2004).

2.5.3 Relação de redução energia-tamanho de Walker

As equações 58, 59 e 60 são casos especiais de uma única equação denominada de Lei de Walker, conhecida também como lei geral de redução energia-tamanho, dada pela seguinte expressão:

$$dE = -A \frac{dX}{X^\eta}, \quad (61)$$

em que, A e η são constantes relacionadas ao material e às condições operacionais do processo de cominuição (KAPUR, 1971; KAPUR e FUERSTENAU, 1987); X , é o tamanho característico. Pode-se constatar, resolvendo a Eq. 61, que a lei de Kick é dada para $\eta = 1$; lei de Rittinger para $\eta = 2$ e $\eta = 1,5$ resulta na lei de Bond. AUSTIN (1973) mostrou que a Eq. 61 deve ser entendida considerando X como um diâmetro característico ou valor relacionado ao momento da distribuição de tamanho com ordem $1 - \eta$. Mais uma vez, isso mostra que X não pode ser representado simplesmente como um tamanho de partícula, mas, como um

determinado tamanho característico. Uma interessante relação entre a Eq. 61 e a Eq. 54 (tamanho do cristalito em função da energia específica aplicada) pode ser verificada ao derivar o tamanho do cristalito em relação a energia aplicada, resultando em:

$$dE = - \left(\frac{a^{1/\beta}}{\beta} \right) \frac{dc}{c^{(1+1/\beta)}}, \quad (62)$$

ou seja, a Eq. 62 é a relação de energia-tamanho de Walker, para $A = a^{1/\beta}/\beta$, $\eta = 1 + 1/\beta$ e $X = c$ (tamanho do cristalito). A Eq. 62 indica que a lei de Walker também é válida na moagem de partículas nanométricas.

Ao propor solução de similaridade à equação da moagem por batelada, KAPUR (1972) obteve a seguinte relação de redução energia-tamanho:

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = -C\lambda_1^\eta, \quad (63)$$

em que, λ_1 é o primeiro momento da distribuição de tamanho de partícula e η e C são constantes dependentes das condições operacionais da fragmentação e de propriedades do material. A Eq. 63 nada mais é do que a lei de Walker em função do tempo; por este motivo, são também denominadas de relações de redução tempo-tamanho (GUPTA, 2013). KAPUR e FUERSTENAU (1987) mostraram que a Eq.63 pode ser dada da seguinte forma:

$$\frac{dE}{d\lambda_1} = -A\lambda_1^{-\eta}, \quad (64)$$

Desta forma, as equações 63 e 64 mostraram que a Eq. 61 pode ser dada também como uma função do tempo, conforme equação seguinte:

$$\frac{dX}{dt} = -CX^\eta. \quad (65)$$

2.5.4 Relações de energia-tamanho na moagem ultrafina

Com a finalidade de acompanhar a evolução da distribuição de tamanho de partícula em função do tempo de moagem, STRAŽIŠAR e RUNOVC (1996) propuseram uma relação matemática empírica entre o tamanho médio (x_{50}) e o tempo de moagem (t), dada pela seguinte expressão:

$$x_{50}(t) = (x_{50}(0) - l_{50})e^{-t/\tau} + l_{50}, \quad (66)$$

em que, $x_{50}(0)$ é o tamanho médio na alimentação; l_{50} é o tamanho médio limite, dado para um tempo infinitamente grande e τ é uma constante positiva denominada pelos autores como tempo característico de moagem. A Eq. 66 é uma relação de redução tempo-tamanho, pois associa um tamanho característico (x_{50}) com o tempo de moagem. STRAŽIŠAR e RUNOVC (1996) realizaram ensaios de moagem a úmido com agente dispersante nas condições de moagem sumarizadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições de moagem ultrafina utilizadas por STRAŽIŠAR e RUNOVC (1996) em moinhos de alta energia.

Variáveis operacionais e granulometria da alimentação		Tipo de moinho		
		Atrição	Vibratório	Planetário
Velocidade de revolução (RPM)		990	-	840
Frequência de vibração (Hz)		-	25	-
Volume da câmara de moagem (ml)		230	500	620
Carga dos corpos moedores (%)		90-95	50	50
Diâmetro dos corpos moedores - zircônia		1 mm		
Tamanho da alimentação	calcita grossa	entre 10 e 40 μm		
	calcita fina	< 10 μm	-	-
	Dolomita			
	Barita			
	Magnetita			

-Experimento não realizado.

O ajuste da Eq. 66 aos pontos experimentais é apresentado na Figura 11, que mostra o comportamento do tamanho médio em função do tempo. Na Figura 11a, todos os tamanhos médios apresentados são resultados de ensaios de moagem de calcita grossa, utilizando os moinhos de atrição, planetário e vibratório. Segundo os autores, os pontos do gráfico em $t = 0$ são os tamanhos médios resultantes dos ensaios de moagem para 5 min; o que explica os diferentes valores de $x_{50}(0)$ para um mesmo material de partida. A Figura 11b apresenta a evolução do tamanho médio em função do tempo de moagem obtida dos ensaios com moinho de atrição para os diferentes minerais apresentados na Tabela 3 com granulometria < 10 μm .

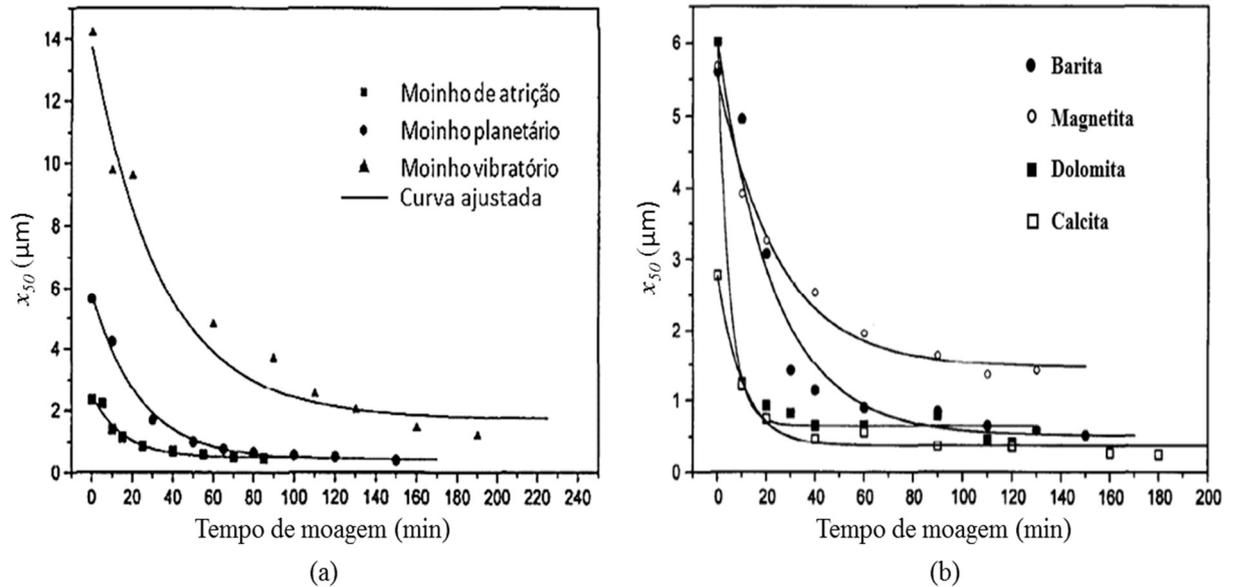


Figura 11 – Evolução do tamanho médio em função do tempo, resultante de (a) ensaios de moagem da calcita grossa e (b) ensaios realizados em moinho de atrição para diferentes minerais (adaptado de STRAŽIŠAR e RUNOVC, 1996).

Observa-se, na Figura 11, que o limite de moagem (l_{50}) possui diferentes valores para diferentes moinhos e minerais. Na Figura 11a, os moinhos planetário e de atrição possuem o mesmo valor de l_{50} , que é menor do que o apresentado pelo moinho vibratório, pelo menos para o intervalo de tempo considerado. A Figura 11b mostra que o limite de moagem também muda de um mineral para outro, tendo a magnetita o maior valor de l_{50} . Além do limite de moagem, pode-se observar que a velocidade de redução do tamanho médio (x_{50}) varia para os diversos resultados apresentados na Figura 11. Por exemplo, na Figura 11a, apesar dos ensaios de moagem em moinho planetário e de atrição apresentarem o mesmo limite do tamanho médio, o tempo característico (τ) é menor para o moinho de atrição, que atinge o limite de moagem primeiro. Os valores dos parâmetros τ e l_{50} obtidos a partir dos ajuste aos pontos experimentais na Figura 11; o tamanho médio inicial e a dureza Mohs para cada mineral, são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Tempo característico (τ), tamanho médio inicial ($x_{50}(0)$), tamanho médio limite (l_{50}) e dureza Mohs para os diferentes minerais moídos (adaptado de STRAŽIŠAR e RUNOVC, 1996).

Mineral	Moinho	$x_{50}(0)$ (μm)	τ (min)	l_{50} (μm)	Dureza Mohs
calcita grossa	Atrição	14	15,4	0,5	3 ⁽²⁾
	Planetário	6	23,3	0,5	
	Vibratório	2	45,4	1,3	
magnetita	Atrição	6	25,6	1,5	5,5 – 6 ⁽¹⁾
barita		6	23,4	0,5	2,5 – 3,5 ⁽²⁾
calcita fina		3	10,6	0,5	3 ⁽²⁾
dolomita		6	5,9	0,5	3,5 – 4 ⁽²⁾

Fonte: (1) ROBERTSON (1961) e (2) SAMPAIO e ALMEIDA (2008).

Nota-se que os valores de τ são significativamente diferentes entre os moinhos e minerais utilizados. Portanto, o tempo característico depende dos diversos mecanismos de moagem (atrimento, compressão e impacto) que variam de um moinho para outro, bem como, do tipo de mineral moído. Comparando a dureza Mohs com os tempos característicos de cada mineral apresentados na Tabela 4, percebe-se que a magnetita possui a maior dureza para o maior valor de τ , nos ensaios de moagem em moinho de atrição. Porém, para os demais minerais, os valores da dureza Mohs se confundem entre si, apesar de possuírem tempos característicos diferentes. Isso decorre do fato de que a resistência à fragmentação é dependente de outras propriedades mecânicas intrínsecas ao mineral, como por exemplo, tenacidade e rigidez (DIETER, 1981). Além disso, existe o efeito da granulometria: quanto maior for o tamanho da partícula (com maior densidade de microtrincas), menor será a sua resistência à fragmentação (DIETER, 1981; KING, 2001). Contudo, ao se observar os limites de moagem na Tabela 4, constata-se que os valores de l_{50} são próximos para a barita, calcita, dolomita e maior para a magnetita. Esta observação mostra uma correlação entre o l_{50} e a dureza Mohs, sugerindo que o efeito do tamanho de partícula se torne menos evidente sobre este parâmetro.

MIO, KANO e SAITO (2004) também aplicaram a Eq. 66 em seus resultados experimentais. Esses autores utilizaram outra nomenclatura para o tempo característico, conforme pode ser visto na equação a seguir:

$$x_{50}(t) = (x_{50}(0) - l_{50})e^{-K_p t} + l_{50}, \quad (67)$$

em que, $K_p = 1/\tau$; logo, K_p está relacionada com as propriedades do material moído e com as condições de moagem.

MIO, KANO e SAITO (2004) tiveram por objetivo investigar o escalonamento do moinho planetário utilizando simulação computacional baseada no modelo de elementos discretos (MED), confrontando os dados simulados com os resultantes dos ensaios de moagem. O mineral gibbisita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) foi moído em diferentes moinhos planetários de bolas. A Tabela 5 sumariza as condições de moagem dos ensaios.

Tabela 5 – Condições de moagem para os ensaios com gibbisita moída em diferentes modelos de moinhos planetários (adaptado de MIO, KANO e SAITO, 2004).

Parâmetros	P-7⁽¹⁾	P-5⁽¹⁾	P-5⁽¹⁾	PM-1200⁽²⁾
Diâmetro do pote (mm)	40	75	101	116
Altura do pote (mm)	38	65	65	32
Raio de revolução (mm)	70	120	120	115
Vel. rotação/vel. revolução	1,00	1,18	1,18	1,25
Velocidade de revolução (rpm)	400-700	180-300	180-300	240-360
Corpos moedores	bolas de zircônia			
Número de bolas	27	164	294	161
Diâmetro das bolas (mm)	10			
Massa da amostra (g)	12 e 20	50 e 100	100 e 200	75 e 100
Tamanho médio inicial (μm)	51,1			

(1) Pulverisette *Fritsch*

(2) Seishin Enterprise Co., Ltda.

A Figura 12a mostra o ajuste da Eq. 67 aos pontos experimentais resultantes de ensaios de moagem no moinho Pulverisette-5. Nessa figura, observa-se a evolução do tamanho médio em função do tempo de moagem, que decresce rapidamente em menores tempos para depois atingir um tamanho limite. Pode-se observar que quanto maior for a velocidade de revolução do moinho, mais rapidamente se atinge o tamanho limite, ou seja, maiores taxas de moagem são obtidas. Na Figura 12a, observa-se que os tamanhos médios limites tendem ao mesmo valor, independentemente do nível energético (velocidades de revolução) aplicado. MIO, KANO e SAITO (2004) também analisaram a taxa de moagem em função dos diferentes tamanhos de moinhos planetários e da quantidade de massa de amostra moída (a taxa de moagem é menor quanto maior for a massa de alimentação no moinho).

Para relacionar a energia específica de impacto dos corpos moedores com a velocidade de revolução do disco (N_r), o raio de revolução (R), a massa da amostra (W) e as dimensões do pote (a altura (h) e seu diâmetro (d_m)), MIO, KANO e SAITO (2004) realizaram simulações computacionais. Esses autores constataram que a energia específica de impacto é proporcional ao cubo do diâmetro do pote, a sua altura e ao raio de revolução, conforme equação abaixo:

$$E_W = \frac{G(Rhd_m^3)}{W}, \quad (68)$$

em que, G é uma constante de proporcionalidade entre a energia específica de impacto e as dimensões relacionadas ao moinho. Porém, MIO, KANO e SAITO (2004) mostraram que E_W cresce com a velocidade de revolução. Sendo assim, G é uma função crescente da variável operacional N_r ($G = G(N_r)$). Além desse resultado, mostrado na Figura 12b, os autores relacionaram a taxa de moagem com a energia específica de impacto, considerando todos os ensaios realizados com os moinhos planetários e todas as simulações computacionais. Observa-se um comportamento linear crescente, determinando uma relação de proporcionalidade entre K_p e E_W , dada pela seguinte expressão:

$$K_p = kE_W, \quad (69)$$

em que, k é a constante de proporcionalidade que depende das propriedades e da granulometria dos materiais moídos (MIO, KANO e SAITO, 2004).

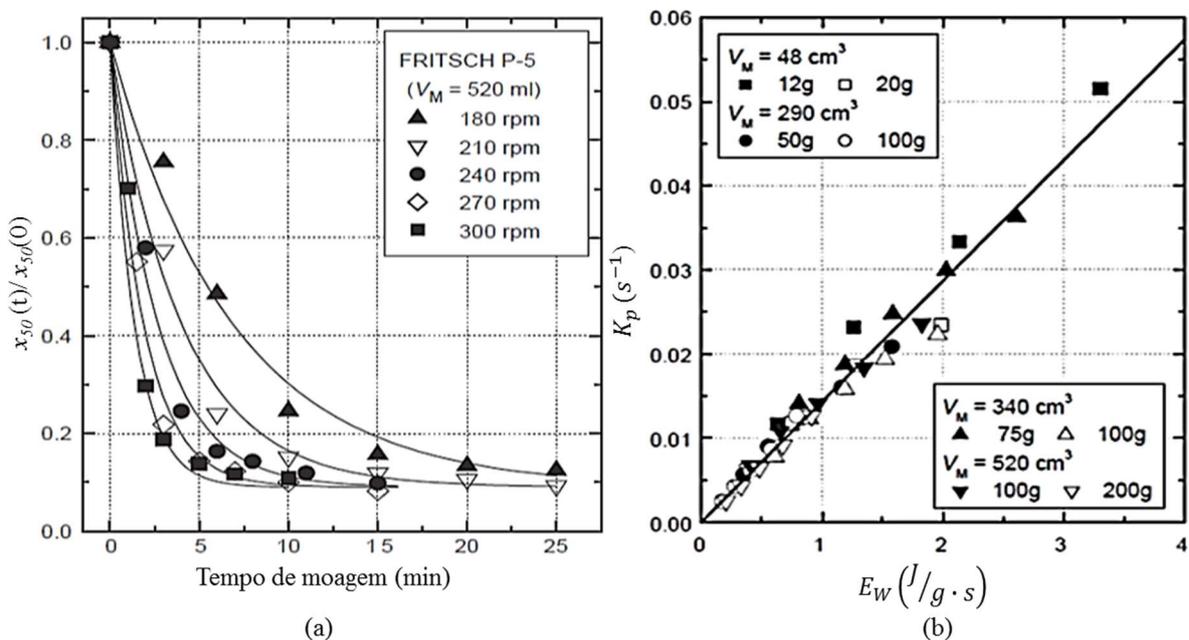


Figura 12 – (a) Evolução do tamanho médio normalizado em função do tempo de moagem da gibbissita moída em moinho planetário, e (b) relação entre a taxa de moagem (K_p) e a energia específica de impacto (E_w) para todas as condições de moagem estudadas em moinho planetário (adaptado de MIO, KANO e SAITO, 2004).

2.5.5 Considerações complementares

Observa-se que a relação de Walker não possui um tamanho característico limite, diferentemente das equações 66 e 67. Para verificar isso, resolve-se a Eq. 65 em função do tempo, obtendo a seguinte solução:

$$X = \frac{1}{\left[\frac{1}{X_0^{\eta-1}} + A(\eta - 1)t \right]^{1/\eta-1}}. \quad (70)$$

Na Eq. 70, a medida que t cresce, o valor de X torna-se cada vez menor, tendendo a zero para tempos muito grandes. Por esse motivo, a relação de Walker não considera o limite de moagem em sua formulação, o que pode gerar discordâncias entre o modelo e os pontos experimentais.

O parâmetro l_{50} é uma representação quantitativa do limite de moagem aparente e, como tal, depende das condições operacionais e da aglomeração de partículas. O tempo característico da Eq. 66 ou a taxa de moagem da Eq. 67 são parâmetros, que da mesma forma que l_{50} , estão associados às propriedades intrínsecas do material moído, sua granulometria e às condições operacionais para a execução dos ensaios de moagem. Isso pode ser mostrado relacionando as equações 68 e 69, resultando na seguinte expressão:

$$K_p = \frac{1}{\tau} = k \frac{(Rhd_m^3)}{W} G(N_r). \quad (71)$$

Observa-se, na Eq. 71, que a dependência dos parâmetros K_p e τ com as condições operacionais é dada pela parcela $(Rhd_m^3 G(N_r))/W$; já a variação com propriedades do material e sua granulometria inicial (alimentação) é devida a constante de proporcionalidade k .

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Dispõe-se de um banco de dados gerado, anteriormente, por trabalhos de iniciação científica, nos quais se realizaram diversos ensaios, em moinho planetário, para determinados tempos e condições de moagem (SANTOS, 2009; SANTOS, 2010a; SOARES e MIRANDA, 2012; SOARES, 2013). As amostras usadas para os ensaios de moagem ultrafina foram de calcário e quartzo. De forma geral, a preparação das amostras se deu por sucessivas etapas de britagem, moagem e classificação granulométrica usando equipamentos de peneiramento e redução granulométrica do Laboratório de Tecnologia Mineral da UFPE (LTM). A seguir, apresenta-se a procedência dos materiais usados e uma descrição sucinta dos procedimentos experimentais tomados na preparação de cada amostra.

3.1.1 Calcário

As amostras de calcário, de origem metamórfica, foram coletadas de uma frente de lavra da Mina Brejuí (Currais Novos, RN). Trata-se de 3 blocos de calcário calcítico, totalizando em torno de 8 kg. Os blocos foram fragmentados utilizando dois britadores de mandíbulas de um eixo e, na sequência, um britador de rolos, de tal forma que todo o material fosse passante em malha de abertura de 1700 μm (12 *mesh*). Em seguida, o material foi classificado em uma malha de 250 μm (60 *mesh*). Sendo que a fração passante nesta malha foi moída em moinho de bolas de porcelana visando a obtenção de um material com granulometria entre 75 μm (200 *mesh*) e 250 μm (60 *mesh*). Este material foi homogeneizado e separado em alíquotas de 40 mL (~ 60 g) (SANTOS, 2009; SANTOS, 2010a). A massa das alíquotas foi definida em função de limites especificados no manual do fabricante do moinho planetário (*Fritsch*).

A curva de distribuição granulométrica das alíquotas preparadas para os ensaios de moagem é apresentada na Figura 13. Nela é possível observar barras verticais para cada ponto

da curva, que representam o desvio padrão resultante de três medidas da fração retida da mesma alíquota. Por sua vez, cada ponto é a média dessas três medidas.

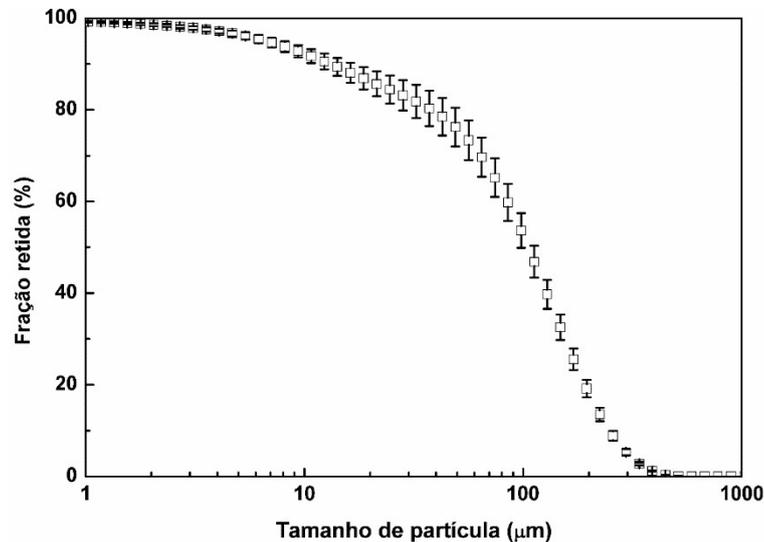


Figura 13 – Curva de distribuição granulométrica de alíquotas de calcário preparadas para os ensaios de moagem em moinho planetário.

3.1.2 Quartzo

As amostras são de blocos de quartzo provenientes do município de Tanhaçu (BA) e de Cubati (PB). O quartzo de Tanhaçu é de origem hidrotermal e o de Cubati tem formação pegmatítica, do pegmatito Serra Branca. Para facilitar a compreensão e a diferenciação entre as duas amostras de quartzo, estabeleceu-se a seguinte denominação: o quartzo de Tanhaçu foi denominado de quartzo Tanhaçu e o quartzo de Cubati, de quartzo Serra Branca.

Quartzo Tanhaçu

Os blocos do quartzo Tanhaçu foram britados, homogeneizados e peneirados em malha de abertura de 150 μm (100 mesh). Todo material passante nesta malha foi submetido à limpeza manual utilizando imã para a remoção de contaminantes de ferro. Após a limpeza, o material foi peneirado na faixa de 75x150 μm (100x200 mesh) e, em seguida, foram preparadas alíquotas de 35 mL (~52 g). Este volume foi determinado de acordo com o manual do fabricante do moinho planetário (SOARES e MIRANDA, 2012).

Quartzo Serra Branca

Da mesma forma, os blocos de quartzo Serra Branca foram britados e homogeneizados; em seguida peneirados nas faixas de 75x150 μm e 38x75 μm (200x400 mesh) e submetidos à separação magnética para eliminar a contaminação por ferro produzida na etapa de britagem. Para cada faixa de tamanho, foram preparadas alíquotas de 35 mL (~ 52 g) utilizadas nos ensaios de moagem (SOARES e MIRANDA, 2012; SOARES, 2013).

As curvas da distribuição granulométrica para o quartzo Tanhaçu e para as faixas do quartzo Serra Branca são apresentadas na Figura 14. As barras verticais e os pontos representam o desvio padrão e a média calculados a partir de três medidas da fração retida da mesma alíquota de cada material.

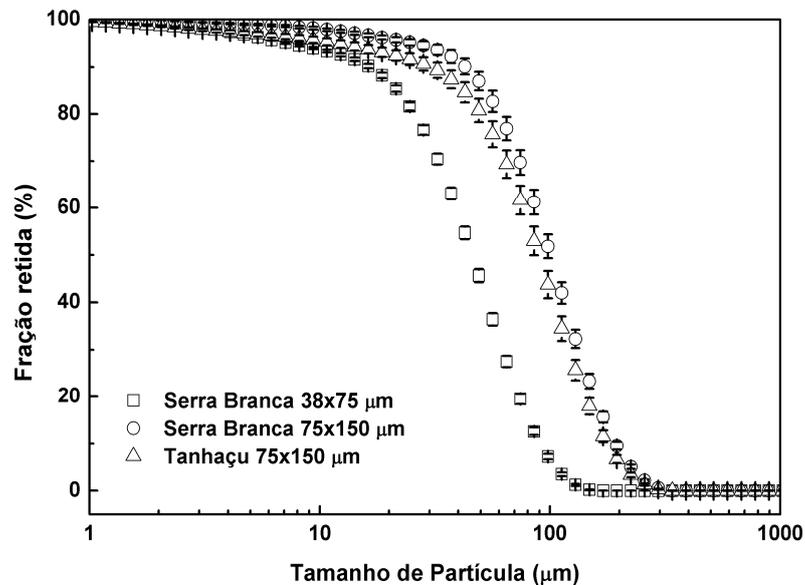


Figura 14 – Curvas de distribuição granulométrica das alíquotas de quartzo Tanhaçu e Serra Branca nas faixas de 75x150 μm e 38x75 μm .

3.2 ENSAIOS DE MOAGEM

Todos os ensaios de moagem foram realizados via seco em moinho planetário de bolas, modelo *Fritsch Pulverisette 5 (P-5)*. Nos ensaios, variou-se a velocidade de revolução, o tempo de moagem e o material constituinte dos corpos moedores e potes. A Figura 15 apresenta o moinho, potes e bolas utilizados nos ensaios de moagem. Especificações técnicas do moinho planetário e de seus acessórios são apresentados na Tabela 6.

As seções a seguir trazem informações sobre as condições operacionais usadas nos ensaios de moagem do calcário e quartzo.



Figura 15 – Moinho planetário *Fritsch P-5* (lado esquerdo); potes e bolas de aço (lado superior direito) e potes e bolas de zircônia (lado inferior direito) utilizados nos ensaios de moagem com calcário e quartzo, respectivamente (adaptado de SOARES, 2013).

Tabela 6 – Informações técnicas do moinho planetário *P-5*, potes e corpos moedores.

Especificações do moinho e acessórios	Descrição
Limites da velocidade de revolução	50 a 400 rpm
Ambiente de moagem	Seco ou úmido
Relação rotação/revolução	2,19
Diâmetro do disco de revolução (R)	250 mm
ddp/potência nominal	110 V/1.300 W
Altura dos potes (h*)	57 mm
Diâmetro dos potes (d _m *)	75 mm
Volume dos potes*	250 mL
Materiais que constituem os potes e corpos moedores	Aço ferramenta temperado e revenido; zircônia (ZrO ₂)
Densidade dos corpos moedores	7,9 g/cm ³ (aço) e 5,7 g/cm ³ (zircônia)

Fonte: Fritsch (2015).

* Mesmos valores para os potes de zircônia e aço.

3.2.1 Calcário

Os ensaios de moagem foram realizados utilizando potes constituídos de aço ferramenta (VC-130), temperado e revenido, com volume interno de 250 mL e bolas, de mesmo material, que são esferas de rolamento (SANTOS, 2009; SANTOS, 2010a). Para cada pote foi utilizada

uma alíquota de calcário com volume de 40 mL. As condições dos ensaios são sumarizadas na Tabela 7 por tempo de moagem.

Tabela 7 – Condições de moagem para os ensaios com calcário.

Tempo de moagem (min)	Velocidade de revolução (rpm)	Diâmetro das bolas	Nº de bolas/pote	Vol. bolas/vol. pote
7	100, 150, 200 e 300	10 mm	40 (21 mL)	8,4 %
15	100, 150, 200 e 300			
30	100, 150, 200 e 300			
60	100, 150, 200 e 300			
120	100, 150 e 200			
240	150			

Fonte: SANTOS (2009); SANTOS (2010).

3.2.2 Quartzo

Os ensaios de moagem para o quartzo Tanhaçu e Serra Branca foram realizados em potes de zircônia de volume interno igual a 250 mL. Os corpos moedores utilizados foram bolas de zircônia de 10 mm de diâmetro. O sentido do movimento do disco de revolução do moinho foi invertido a cada 3 minutos para menores tempos e a cada 10 minutos para tempos maiores que 15 min. Antes de cada inversão, foi usada uma pausa de 3 minutos. Outros procedimentos operacionais realizados na execução dos ensaios de moagem do quartzo são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Condições de moagem empregadas nos ensaios realizados com amostras de quartzo Tanhaçu e Serra Branca.

Quartzo	Faixa (µm)	Vel. de revolução	Tempos de moagem (min)	Nº de bolas	Fator de enchimento
Tanhaçu	75x150	300 rpm	2,4,8,15,30,60,120, 240, 480 e 960	25 (13,1 mL)	5,2 %
Serra Branca	38x75		2,4,8,15,30,60,120, 240		
	75x150		2,4,8,15,30,60,120, 240, 480 e 960		

Fonte: SOARES e MIRANDA (2012); SOARES (2013).

3.3 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA E BANCO DE DADOS

As análises granulométricas para as alimentações e alíquotas moídas de quartzo Tanhaçu e Serra Branca foram feitas com 3 medidas da distribuição granulométrica. Cada medida corresponde a média de 3 leituras. As medidas foram realizadas no granulômetro a laser, modelo Malvern Mastersize 2000, com o componente Hydro 2000 (medida a úmido). Deste modo, uma média e um desvio padrão foram calculados a partir das 3 medidas de cada alíquota. A Figura 16 mostra as distribuições de tamanhos, em fração retida, de alíquotas de calcário e quartzo moídas por 15 min e 60 min, respectivamente. Da mesma forma que nas figuras anteriores, as barras verticais indicam o desvio padrão e os pontos representam a média das três medidas da fração retida para cada alíquota moída.

Todos os dados foram armazenados em vários arquivos de extensão “.mea” do programa *Mastersizer 2000* e arquivos do *OriginPro 8*. Os dados foram reunidos em planilhas do *MS-Excel*, padronizadas e organizadas por material. O conteúdo do banco de dados utilizado nas análises de modelos de moagem ultrafina foi formado pelas distribuições de tamanho e seus diâmetros característicos x_{10} , x_{50} e x_{90} . A Tabela 9 mostra a quantidade de curvas obtidas dos ensaios de moagem. Ao todo, foram armazenadas 156 curvas de distribuição granulométrica, resultando em 468 valores de diâmetros característicos.

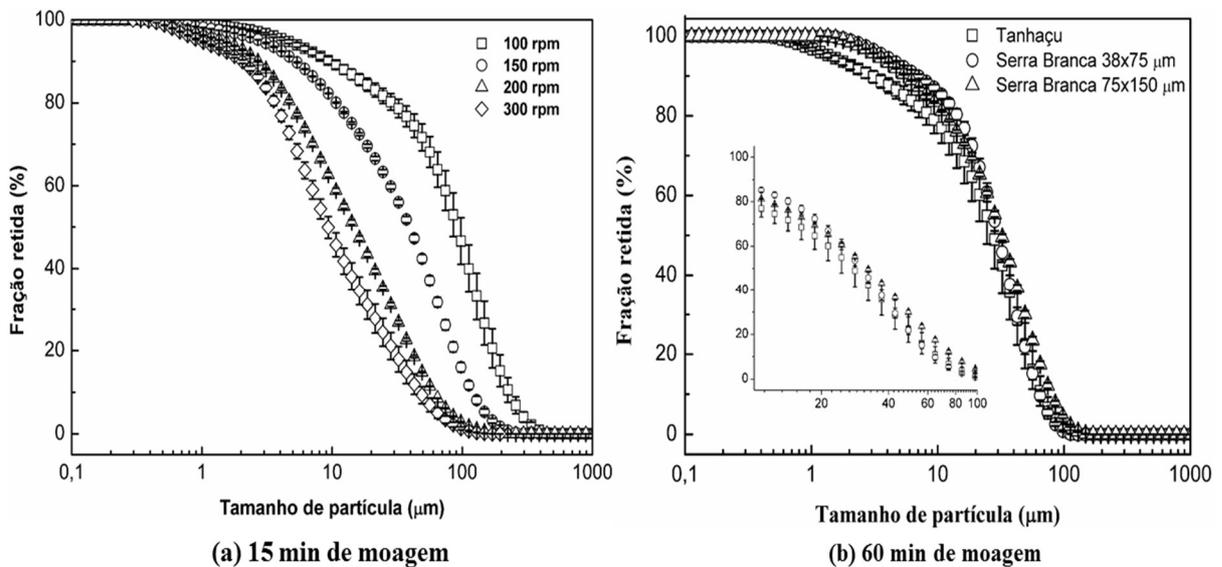


Figura 16 – Curvas de distribuição granulométrica resultantes da moagem de (a) calcário e (b) quartzo.

Tabela 9 – Quantidade de curvas de distribuição granulométrica resultantes dos ensaios de moagem ultrafina.

Descrição	Calcário	Quartzo Tanhaçu	Quartzo Serra Branca	
Faixas de tamanho da alimentação (μm)	75x250	75x150	38x75	75x150
Quantidade de curvas de distribuição granulométrica	63	33	27	33

3.4 METODOLOGIA PARA AJUSTE DOS MODELOS

Os ajustes das equações de cada modelo aos dados experimentais foram realizados utilizando o *software OriginPro 8*, com o qual se pode implementar as equações dos modelos, ajustar curvas aos grupos de pontos experimentais e realizar a análise de dados dos parâmetros. A Figura 17 mostra um fluxograma das principais etapas do ajuste dos modelos utilizando a opção de ajuste de curvas não lineares no *OriginPro 8*.

Na Figura 17, observa-se que o primeiro procedimento a ser feito é verificar se a equação do modelo a ser ajustada aos pontos experimentais se encontra no banco de dados do *OriginPro 8*. Caso exista esta equação, os seus parâmetros já estarão inicializados e prontos para serem ajustados aos pontos experimentais. Caso contrário, a equação do modelo deve ser inserida ao banco de dados do *software*. Para isso, deve-se acessar a opção de ajuste de curvas não lineares (“*Nonlinear Curve Fit*”) na aba “*Analysis - Fitting*”. Feito isso, os parâmetros da nova equação deverão ser inicializados antes do ajuste ser realizado. O *OriginPro 8* produz interações numéricas a partir de valores iniciais atribuídos aos parâmetros da equação. Essas interações convergem para valores que minimizam a soma das diferenças entre a equação ajustada e os dados empíricos (minimizam os valores do *Chi-quadrado*), conforme o método dos mínimos quadrados (OriginLab, 2015). Quanto mais próximo for o valor inicial do valor de convergência (valor ótimo do parâmetro), menos interações serão necessárias para minimizar o *Chi-quadrado* (LEDVIJ, 2003; OriginLab, 2015). Após a inicialização dos parâmetros, o ajuste pode ser realizado.



Figura 17 – Fluxograma sintetizando as etapas de ajuste do modelo aos pontos experimentais usando o *software OriginPro 8*.

A Tabela 10 mostra a variável dependente, as variáveis independentes e os parâmetros variáveis e fixos das equações dos modelos estudados. Os parâmetros variáveis convergem aos valores para os quais o ajuste da equação é otimizado, a partir de valores previamente informados (inicialização de parâmetros). Para os parâmetros fixos isso não ocorre, devido ao fato de que seus valores são conhecidos antes do ajuste, como por exemplo, o tamanho médio de partícula inicial. No modelo de Nakajima e Tanaka (1973), observa-se que o tempo de moagem (t) é um parâmetro fixo e não uma variável independente. Isso ocorre porque o ajuste é realizado em duas dimensões e não em três ($R(x, t), x$ e t). Por isso, o tempo é mantido fixo enquanto o tamanho de partícula varia. Também pode ocorrer o contrário: o tamanho de

partícula ser fixo e o tempo de moagem variável. Ainda no modelo de Nakajima e Tanaka (1973), a variável dependente é dada pela relação $R(x, t)/R_0(x)$, devido ao fato da alimentação não possuir função de distribuição de tamanho conhecida, resultando em um ajuste em três dimensões ($x, R(x, t)$ e $R_0(x)$). Portanto, a relação $R(x, t)/R_0(x)$ faz com que o ajuste possa ser dado em duas dimensões (x e $R(x, t)/R_0(x)$). Para as relações energia-tamanho e tempo-tamanho a variável dependente é dada por qualquer tamanho característico (X), como por exemplo, os diâmetros característicos x_{10} , x_{50} , x_{80} , x_{90} , etc. O APÊNDICE A apresenta uma descrição detalhada das etapas para realizar os ajustes das equações dos modelos aos pontos experimentais no *OriginPro 8*.

Tabela 10 – Equações dos modelos utilizados nos ajustes aos pontos experimentais realizados no *software OriginPro 8*.

Modelos Energéticos		
Modelo	Relação energia-tamanho (Walker)	Relação tempo-tamanho
Equação	$X(t) = \frac{1}{\left[\frac{1}{X_0^{\eta-1}} + (\eta - 1)At \right]^{1/\eta-1}}$	$X(t) = (X(0) - l_{50})e^{-K_p t} + l$
Variável independente	Tempo de moagem (t)	Tempo de moagem (t)
Variável dependente	$X(t)$ – Tamanho característico	$X(t)$ – Tamanho característico
Parâmetros variáveis	η e A	K_p e l
Parâmetros fixos	$X(0)$	$X(0)$
Modelo Cinético		
Modelo	Nakajima e Tanaka (1973)	
Equação	$R(x, t)/R_0(x) \approx \exp[-(\mu K x^n t)^\nu]$	
Variável independente	Tamanho de partícula (x)	
Variável dependente	$R(x, t)/R_0(x)$	
Parâmetros variáveis	μ, K, n e ν	
Parâmetros fixos	Tempo de moagem (t)	

3.5 FATORES DE AVALIAÇÃO DOS AJUSTES DOS MODELOS

3.5.1 Definições

Existem fatores fornecidos pelo software *OriginPro* 8 que permitem verificar a qualidade do ajuste de uma determinada função aos pontos experimentais. Neste trabalho foram utilizados os seguintes fatores para avaliação do ajuste: *coeficiente de determinação* (R^2), *erro padrão* (EP), *intervalo de confiança* (IC) e o *índice de dependência* (ID) dos parâmetros do modelo. A Tabela 11 apresenta informações sobre esses fatores de avaliação e os critérios de aceitação do ajuste do modelo aos pontos experimentais. O APÊNDICE B apresenta informações mais detalhadas das definições e da importância de cada fator de avaliação empregado.

Na Tabela 11, a condição de melhor ajuste apresentada para o coeficiente de determinação R^2 ocorre quando este fator é igual a 1, ou seja, a soma dos quadrados residuais (SQR) é nula. Isso implica que todos os pontos experimentais são descritos perfeitamente pelo modelo (ver APÊNDICE B). Observa-se, também, que o erro padrão (EP) e o intervalo de confiança (IC), definido pelos seus limites superior (UCL) e inferior (LCL), estão relacionados pelas equações correspondentes na Tabela 11.

Quanto maior for o valor de EP , maior é a diferença entre os limites do IC , indicando uma maior incerteza sobre o valor do parâmetro. LEDVIJ (2003) recomenda um valor de EP menor que o valor absoluto do próprio parâmetro. Porém, isso resulta em um IC com variação de 23 a 26% para os ajustes do modelo cinético (grau de liberdade variando de 59 a 76) e, variando de 82 a 304% para os modelos energéticos que possuem grau de liberdade entre 2 e 8. Essas variações são bastante elevadas, o que compromete uma análise mais precisa dos parâmetros ajustados dos modelos. Desta forma, recomenda-se um erro padrão de no máximo 1/10 do módulo do valor do parâmetro, ou seja, um coeficiente de variação de 10%. Este limite indica que um EP maior que 1/10 do valor do parâmetro, propagaria um coeficiente de variação maior do que aquele determinado experimentalmente. Neste caso, o modelo não se ajusta aos pontos experimentais.

Tabela 11 – Fatores de avaliação e condições de melhor ajuste.

Fator de avaliação	Equação	Finalidade e condição para ajuste
Coeficiente de determinação (R^2): fração de pontos que se ajustam à curva do modelo	$R^2 = 1 - \frac{SQR}{STQ}$ <ul style="list-style-type: none"> • SQR: soma do quadrado dos resíduos • STQ: soma total do quadrado das variações 	Avalia a “proximidade” dos pontos experimentais à curva do modelo. <ul style="list-style-type: none"> • Quanto mais próximo de 1 melhor o ajuste do modelo. Recomenda-se $R^2 > 0,9$
Erro padrão (EP): desvio padrão de cada parâmetro resultantes das interações do algoritmo L-M	$LCL = \hat{\theta}_j - EP \times t_{(0,025; n-k)}$ $UCL = \hat{\theta}_j + EP \times t_{(0,025; n-k)}$	
Intervalo de confiança (IC): intervalo no qual o valor do parâmetro ajustado possui 95% de probabilidade de estar neste intervalo para uma distribuição t-Student bicaudal	<ul style="list-style-type: none"> • <i>LCL (Lower Confidence Limit)</i>: Limite inferior do IC • <i>UCL (Upper Confidence Limit)</i>: Limite superior do IC • $\hat{\theta}_j$: j-ésimo parâmetro do modelo • $t_{(0,025; n-k)}$: variável aleatória para t-Student, em que, $n - k$ são os graus de liberdade; n e k são o número de pontos experimentais e o número de parâmetros do modelo, respectivamente 	Mede a confiabilidade dos parâmetros ajustados. <ul style="list-style-type: none"> • Recomenda-se: $EP < 0,1 \cdot \theta$, em que, θ é o valor do parâmetro
Índice de dependência (ID): indica a possibilidade de existência de dependência entre os parâmetros do modelo. Possui valores entre 0 e 1	Não fornecida	Mede a possibilidade de um ou mais parâmetros estarem relacionados entre si <ul style="list-style-type: none"> • ID muito próximo de 1: pode existir dependência entre os parâmetros.

Para complementar a análise da qualidade do ajuste, utiliza-se o índice de dependência (ID), que indica se um determinado parâmetro é redundante ou não, o que é denominado de sobreparametrização do modelo. Quando o ID é igual a 1 (valor máximo para ID), indica, por exemplo, que o parâmetro a possui forte dependência do parâmetro b , ou seja, $a = função(b)$. Isso mostra que o parâmetro a é desnecessário, sugerindo que o modelo deve ser revisado. Para $ID = 0$, o parâmetro é totalmente independente e, portanto, necessário no ajuste do modelo. É comum que o ID possua valores entre 0 e 1, sendo que valores mais próximos de 1 indicam que

o parâmetro é mais dependente do que outro com ID mais próximo a zero. Considerando isso, é ideal que os parâmetros apresentem um ID mais próximo de zero possível para garantir que a equação do modelo seja compatível com os pontos experimentais. Mas, nem sempre um ID próximo a 1 indica relações de dependência entre os parâmetros. Na Figura 18, uma forma de identificar a existência de sobreparametrização do modelo, é verificar se os valores de EP , para os parâmetros com valores de ID elevados, apresentam valor acima do máximo estipulado (10% do valor do parâmetro). No caso de EP extrapolar seu valor máximo, recomenda-se eliminar as dependências entre os parâmetros, porque elas podem ser a causa dos elevados valores de EP . Além da análise de EP , deve-se considerar também, o erro padrão relativo ou erro do ajuste (ε). O erro do ajuste é definido da mesma forma que o coeficiente de variação, ou seja, é a relação percentual entre o EP e o módulo do valor do parâmetro. Desta forma, deve ser $\varepsilon < 10\%$ para que o ajuste não seja rejeitado.

3.5.2 Algoritmo de verificação

A Figura 18 apresenta fluxograma com etapas a serem verificadas antes e depois do ajuste da equação de um modelo. A partir deste fluxograma, o modelo pode ser rejeitado ou ser considerado satisfatório. De acordo com a Figura 18, após a escolha do modelo, deve-se eliminar as relações de dependência, que são de duas formas: a primeira ocorre quando se conhecer exatamente a relação que causou a dependência. Por exemplo, supondo-se o modelo escolhido para o ajuste a um determinado conjunto de pontos experimentais seja dado pela equação $y = e^{(a+b)x}$, com parâmetros a e b . Ao ajustar este modelo, observa-se que o valor de a pode ser qualquer um, desde que a soma com b seja ótima. Isso reflete em elevados valores de ID e EP . O mesmo ocorre para b . Então, o valor otimizado no ajuste foi o da soma e não o valor de cada parâmetro. Isso fica claro quando substituímos $a + b$ por S no modelo, ocultando a relação de dependência, dada por $S = a + b$, e eliminado a sobreparametrização do modelo. A segunda forma utilizada para eliminar as relações de dependência, ocorre quando se fixa o valor de um dos parâmetros dependentes, enquanto o outro é ajustado, eliminando qualquer relação de dependência entre eles. Caso não se conheça o valor dos parâmetros dependentes, realiza-se o ajuste e, em seguida, identifica-se os parâmetros com $\varepsilon < 10\%$, que devem ser fixados. Um novo ajuste deve ser realizado. Espera-se, com isso, que os valores de ID e EP dos

demais parâmetros sejam reduzidos. Caso contrário, o procedimento deve ser repetido até que os valores de *EP* sejam aceitáveis.

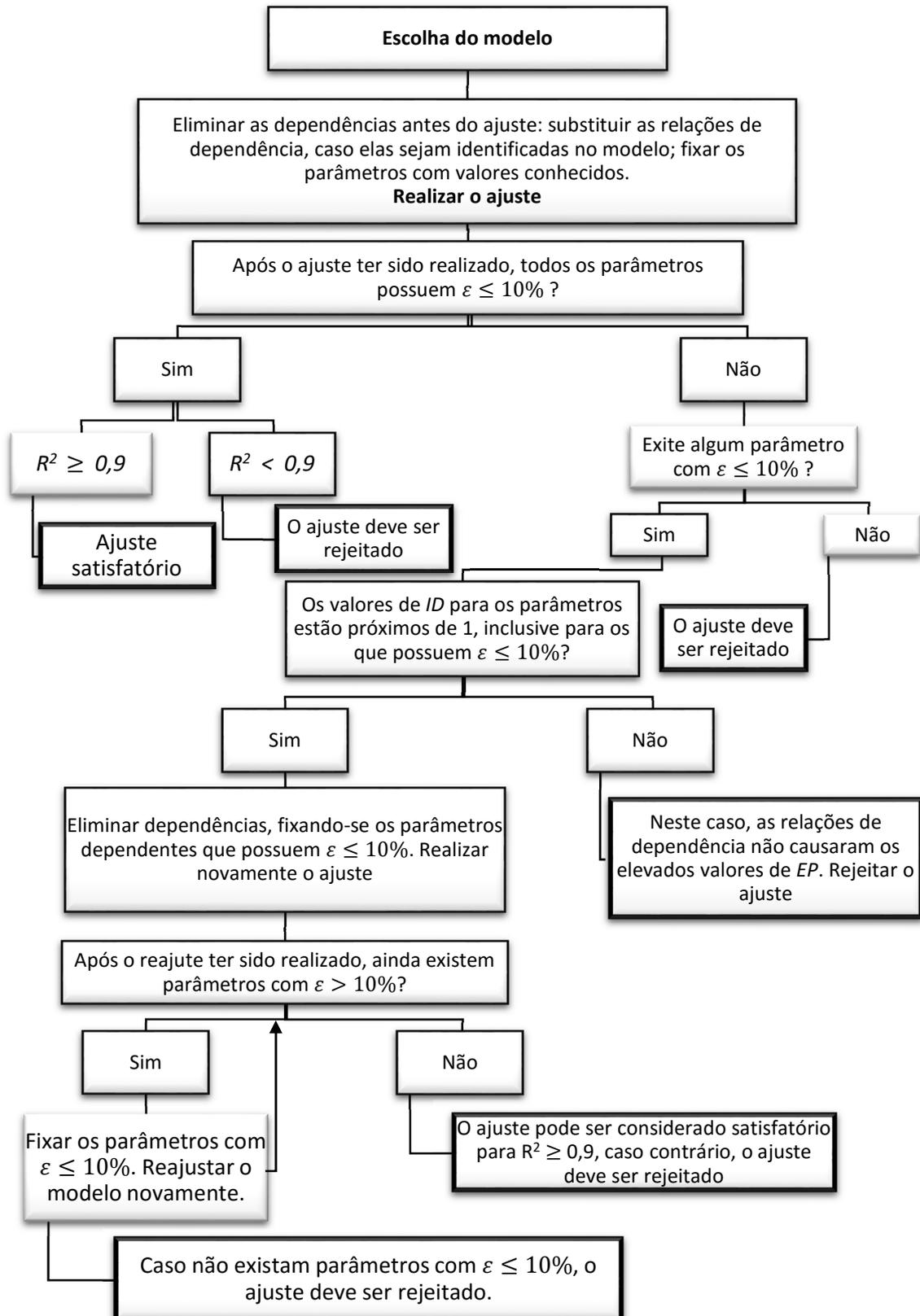


Figura 18 – Fluxograma para a verificação dos fatores de avaliação do ajuste de modelos.

Em algumas situações, os elevados valores de EP não são causados somente pelas relações de dependência, podendo, o modelo, ser incompatível com os pontos experimentais. Um outro modelo deve ser escolhido. Então, mesmo que sejam eliminadas as dependências, EP ainda pode apresentar valores elevados, indicando que o ajuste não foi satisfatório e deve ser rejeitado.

Por fim, na análise do R^2 , verifica-se quais dos modelos (se existirem mais de um) possuem curvas ajustadas que mais se aproximam dos pontos experimentais, escolhendo aquele com maior R^2 . Neste trabalho foi considerado que ajustes com $R^2 \geq 0,9$ apresentariam uma descrição aceitável dos pontos experimentais. Este valor indica que a curva ajustada do modelo descreve 90% ou mais dos pontos experimentais. Quando o ajuste realizado é o ponderado, os valores de R^2 consideram, além da quantidade de pontos experimentais descritos pela curva ajustada, a variação, dada pelo desvio padrão, de cada ponto. Por causa disso, pode-se encontrar curvas, aparentemente bem ajustadas aos pontos experimentais, e apresentar $R^2 < 0,9$; pois, além dos valores médios, os desvios padrão de cada ponto foram considerados.

3.5.3 Aplicação dos fatores de avaliação: um exemplo

Para exemplificar a utilidade dos fatores de avaliação apresentados na Tabela 11, a Figura 19 mostra um conjunto de pontos gerados no *software MS-Excel 2013*. Esses pontos foram inicialmente simulados por uma equação previamente conhecida, que por sua vez foi multiplicada por frações aleatórias, fornecendo uma variação randômica. Três modelos (A, B e C) foram selecionados para serem ajustados a esses pontos, sendo que um deles foi utilizado na simulação. A Tabela 12 apresenta as especificações para os modelos A, B e C.

Antes de realizar os ajustes dos modelos, deve-se verificar se existem relações de dependências e fixar os parâmetros com valores conhecidos, conforme algoritmo montado na Figura 18. Aparentemente, não foi possível identificar relações de dependência nos modelos e nenhum parâmetro possui valor previamente conhecido. Porém, para a equação do modelo C, observa-se que y_0 é o valor determinado para y quando x tende ao infinito. É possível observar na Figura 19, que para maiores valores de x , y tende a zero, implicando que $y_0 = 0$, o que torna a equação do modelo C similar ao do modelo A. Contudo, não é fato comprovado que y_0 seja igual a 0, tomando-se a decisão de mantê-lo como um parâmetro variável. Na hipótese do modelo A ser mais adequado, o modelo C não o será e vice-versa.

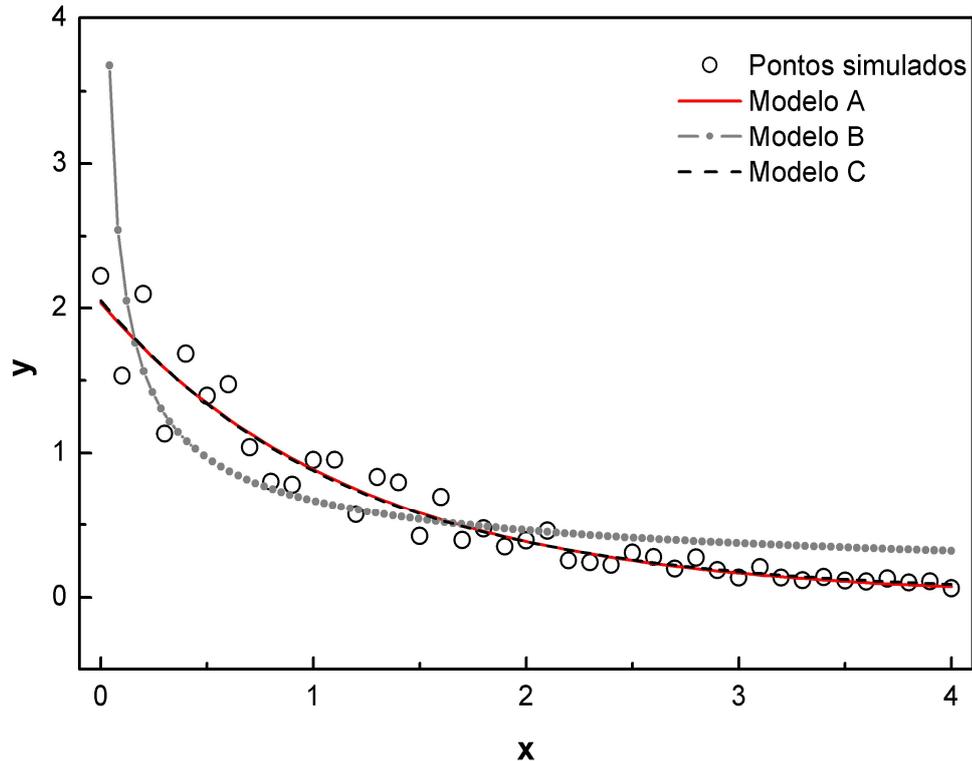


Figura 19 – Três modelos ajustados pelo *OriginPro 8* a pontos simulados pelo *MS-Excel 2013*.

Tabela 12 – Especificações dos modelos hipotéticos A, B e C.

Modelo	A	B	C
Equação	$y = ae^{bx}$	$y = cx^d$	$y = Ke^{-\frac{x}{t}} + y_0$
Parâmetros variáveis	a e b	c e d	K , t e y_0
Parâmetros fixos	-	-	-

Na Figura 19, observa-se que os modelos A e C apresentam a mesma curva, apesar de possuírem equações diferentes. Pode ser observado que a curva do modelo B, apresentou um ajuste de pior qualidade em relação às curvas dos outros modelos, que ficaram mais próximas da maioria dos pontos simulados. A Tabela 13 apresenta os fatores de avaliação do ajuste para cada um dos modelos utilizados. Observa-se, que ε para os modelos A e B estão abaixo de 10% e, para o modelo C, ε apresentou valores elevados ($> 10\%$) para os parâmetros y_0 e t , e aceitável para o parâmetro K . Os valores de ID para y_0 e t estão próximos de 1, indicando que seus elevados valores de ε podem estar relacionados a possíveis relações de dependência entre os parâmetros. De acordo com o algoritmo proposto, o modelo A possui ajuste satisfatório, por apresentar além de baixa incerteza associada aos seus parâmetros ($\varepsilon < 10\%$), um $R^2 > 0,9$. Para o modelo B, o valor de R^2 foi de 0,7, não satisfazendo o mínimo estabelecido para este fator de

avaliação, devendo ser rejeitado. O modelo C apresentou para um de seus parâmetros $\varepsilon < 10\%$. O valor de ID para este parâmetro foi pequeno. Desta forma, não ocorreriam reduções significativas dos valores de ε para y_0 e t caso o valor de K fosse fixado. Logo, o ajuste do modelo C também foi rejeitado. Portanto, o modelo A é o que melhor descreve os pontos simulados, por apresentar os melhores fatores de avaliação do ajuste. De fato, o modelo utilizado para gerar os pontos simulados foi o modelo A, para $a = 2$ e $b = -0,8$.

O modelo C apresentou ajuste parecido com o do modelo A, mostrando um R^2 ligeiramente maior, mas, mesmo assim, foi rejeitado. Comparando a equação do modelo C com a do modelo A, observa-se as seguintes relações: $a = K$ e $b = -1/t$; enquanto o y_0 , que apresentou o maior valor de ID , seria igual a 0, conforme foi visto no início da análise deste exemplo. Com isso, se y_0 tivesse sido fixado em 0, os fatores de avaliação apresentariam resultados similares aos observados para o modelo A e o ajuste do modelo C teria sido satisfatório.

Tabela 13 – Fatores de avaliação da qualidade do ajuste dos modelos A, B e C e erros de ajustes (ε) para todos os parâmetros.

Modelo	Parâmetro	Valor	EP	LCL	UCL	ε (%)	ID	R^2
A	a	2,035	0,082	1,869	2,202	4,09	0,467	0,929
	b	-0,832	0,050	-0,934	-0,730	6,13	0,467	
B	c	0,668	0,050	0,567	0,770	7,60	0,314	0,713
	d	-0,531	0,052	-0,637	-0,426	9,92	0,314	
C	y_0	0,027	0,071	-0,116	0,170	265,51	0,883	0,930
	K	2,023	0,090	1,840	2,206	4,52	0,532	
	t	1,154	0,144	0,861	1,446	12,69	0,867	

3.6 VERIFICAÇÃO DA REPRODUTIBILIDADE DOS DADOS EXPERIMENTAIS

A verificação da confiabilidade dos dados experimentais é importante para a avaliação das limitações dos modelos. Para isso, alguns ensaios de moagem e análise granulométrica foram reproduzidos para avaliar os erros experimentais relacionados com a medida do tamanho de partícula e com o nível de reprodutibilidade dos ensaios de moagem. A seguir são apresentados os procedimentos experimentais adotados, seguidos dos resultados e da análise dos mesmos.

3.6.1 Ensaios de reprodutibilidade relacionados à medição do tamanho de partícula

Um conjunto de medidas das distribuições granulométricas, denominado *série 1* (de medidas de reprodutibilidade), foi realizado em 2014 em amostras do quartzo Tanhaçu moídas por 4, 60 e 240 min, a 300 rpm, com alimentação na faixa de tamanho de 75x150 μm . As distribuições granulométricas dessas amostras foram medidas primeiramente em 2011, logo após os ensaios de moagem terem sido realizados. As medidas de 2011 fazem parte da *série original*, que foi realizada conforme procedimento experimental apresentado na seção 3.3. A Tabela 14 apresenta informações sobre a série original e a série 1.

A Figura 20 mostra as curvas de distribuições granulométrica da série 1. Observa-se, que as barras relativas aos desvios padrão (barras verticais) são pequenas, indicando precisão na medida de distribuição granulométrica.

A Tabela 15 mostra as medidas dos diâmetros característicos x_{10} , x_{50} e x_{90} , além do diâmetro médio de Sauter ($D[3,2]$), com seus respectivos coeficientes de variação ($cv = \text{desvio padrão}/\text{média}$). O coeficiente de variação reflete a precisão da medida de distribuição granulométrica. Pode-se verificar que 90% dos coeficientes de variação possuem valores $< 15\%$. Este valor indica uma precisão razoável, visto que, existem diversos fatores que interferem nas medidas de distribuição granulométrica, tais como: variação intrínseca relacionada com a distribuição de tamanhos; grau de dispersão das partículas no meio líquido e quantidade de material submetido à análise granulométrica, que interfere no índice de obscuridade da medida. Para o tempo de 60 min, observa-se que os coeficientes de variação da série original são os maiores apresentados na Tabela 15. Isso pode ter sido provocado por fatores relacionados com a medição e/ou com a variabilidade de tamanhos de partículas da amostra. As medidas para 4 e 240 min apresentaram coeficiente de variação inferior a 9%. Deve-se ressaltar que, as condições operacionais da série 1, cujos coeficientes de variação não ultrapassaram 2%, foram as mesmas daquela da série original. Isso reduz as chances de terem sido cometidos erros operacionais. Deste modo, resta como alternativa mais provável uma maior dispersão dos tamanhos de partículas apresentada pela amostra moída durante 60 min. A dispersão de tamanho, dada por x_{90}/x_{10} , foi de aproximadamente 21 para a amostra de 60 min, enquanto, que para as demais, inclusive as da série 1, a dispersão de tamanho ficou abaixo de 11. Isso sugere que a precisão da medida é influenciada pelo grau de dispersão da granulometria da amostra.

Tabela 14 – Informações das medidas de distribuição granulométrica da série original e da série 1, para o quartzo Tanhaçu.

Série	Data da medida	Tempo de moagem (min)	Quantidade de medidas para cada série
Original	novembro/2011	4	1 (série 1) e 3 (original)
1	agosto/2014		
Original	novembro/2011	60	3
1	setembro/2014		
Original	novembro/2011	240	3
1	setembro/2014		

Fonte: SOARES e MIRANDA (2012).

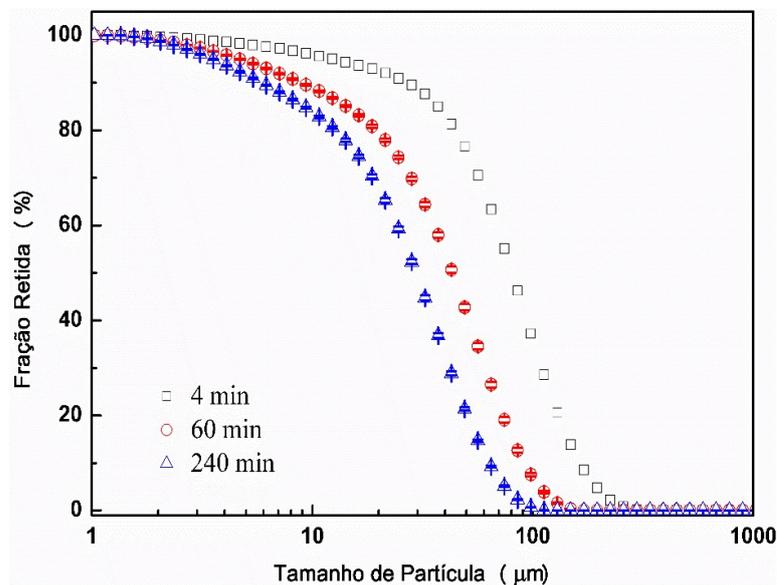


Figura 20 – Fração retida (% volume) das medidas de reprodutibilidade da série 1 para amostras do quartzo Tanhaçu moída em diferentes tempos.

Tabela 15 – Tamanhos característicos e coeficientes de variação (*cv*) das distribuições granulométricas da série original e da série 1, para o quartzo Tanhaçu.

Tamanho característico e coeficiente de variação	4 min		60 min		240 min	
	Série original	Série 1	Série original	Série 1	Série original	Série 1
x_{10} (μm)	14,2	29,2	3,3	9,5	1,6	6,3
<i>cv</i> (%)	2,5	-	18,7	1,7	4,8	1,3
x_{50} (μm)	74,6	86,2	29,7	46,3	9,3	31,6
<i>cv</i> (%)	1,2	-	15,4	1,1	8,3	1,0
x_{90} (μm)	154,3	174,7	70,5	97,6	21,7	67,7
<i>cv</i> (%)	1,8	-	11,4	1,1	4,6	0,6
$D[3,2]$ (μm)	19,3	42,8	7,9	20,8	4,0	15,4
<i>cv</i> (%)	1,7	-	12,0	1,0	5,4	1,2

-Não determinado. Somente uma única medida foi realizada.

A Figura 21 apresenta a distribuição granulométrica de uma amostra de referência (nº 12221), da *Malvern Quality Audit Standards (Malvern Instruments)*, categoria 2a, utilizada na verificação do nível de exatidão das medidas. A amostra de referência é constituída de microesferas de vidro com faixa de tamanho entre 15 e 120 μm . Na Figura 21a, observa-se, que aproximadamente 99,9% das partículas possuem tamanho dentro dos limites previamente estabelecidos. A Tabela 16 apresenta os valores de referência e também os valores medidos (medidas de verificação) dos diâmetros característicos dessa amostra. Observa-se que os valores dos diâmetros da medida de verificação estão dentro dos intervalos de variação esperados, mostrando que as medidas possuem exatidão, com variação menor do que 3% para x_{50} e menor do que 6% para x_{10} e x_{90} .

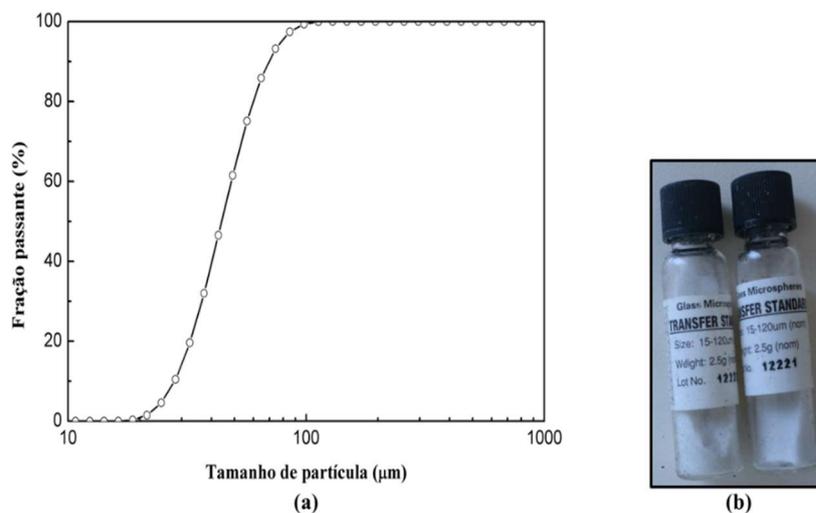


Figura 21 – Curva de distribuição granulométrica (a) de uma amostra de referência de microesferas de vidro (b) utilizada para verificação da exatidão das medidas.

Tabela 16 – Diâmetros característicos de referência e medidas de verificação da exatidão para a amostra de referência.

Diâmetros Característicos	Limites	Medidas de referência (μm)	Medidas de verificação (μm)*
x_{10}	Limite inferior	26,72	-
	Média	28,43	29,95
	Limite superior	30,13	-
x_{50}	Limite inferior	45,39	-
	Média	46,8	47,2
	Limite superior	48,20	-
x_{90}	Limite inferior	72,38	-
	Média	77	74
	Limite superior	81,62	-

-Não determinado.

*Realizadas em setembro de 2014.

A Figura 22 apresenta um comparativo entre as curvas de distribuição de tamanho da série original e da série 1. As barras verticais representam os coeficientes de variação associados às variações das medidas de distribuição granulométrica. Verifica-se, que as distribuições da série 1 apresentam uma granulometria sistematicamente mais grossa do que as da série original, principalmente para maiores tempos de moagem. A Tabela 17 apresenta o coeficiente de variação entre os tamanhos característicos da série original e da série 1. Nota-se que o coeficiente aumenta com o tempo de moagem e reduz com o aumento do tamanho característico. Este comportamento não pode ter sido causado por erros sistemáticos de medição, pois, como apresentado na Tabela 16, as medidas possuem exatidão, descartando a hipótese de erro de calibração do equipamento.

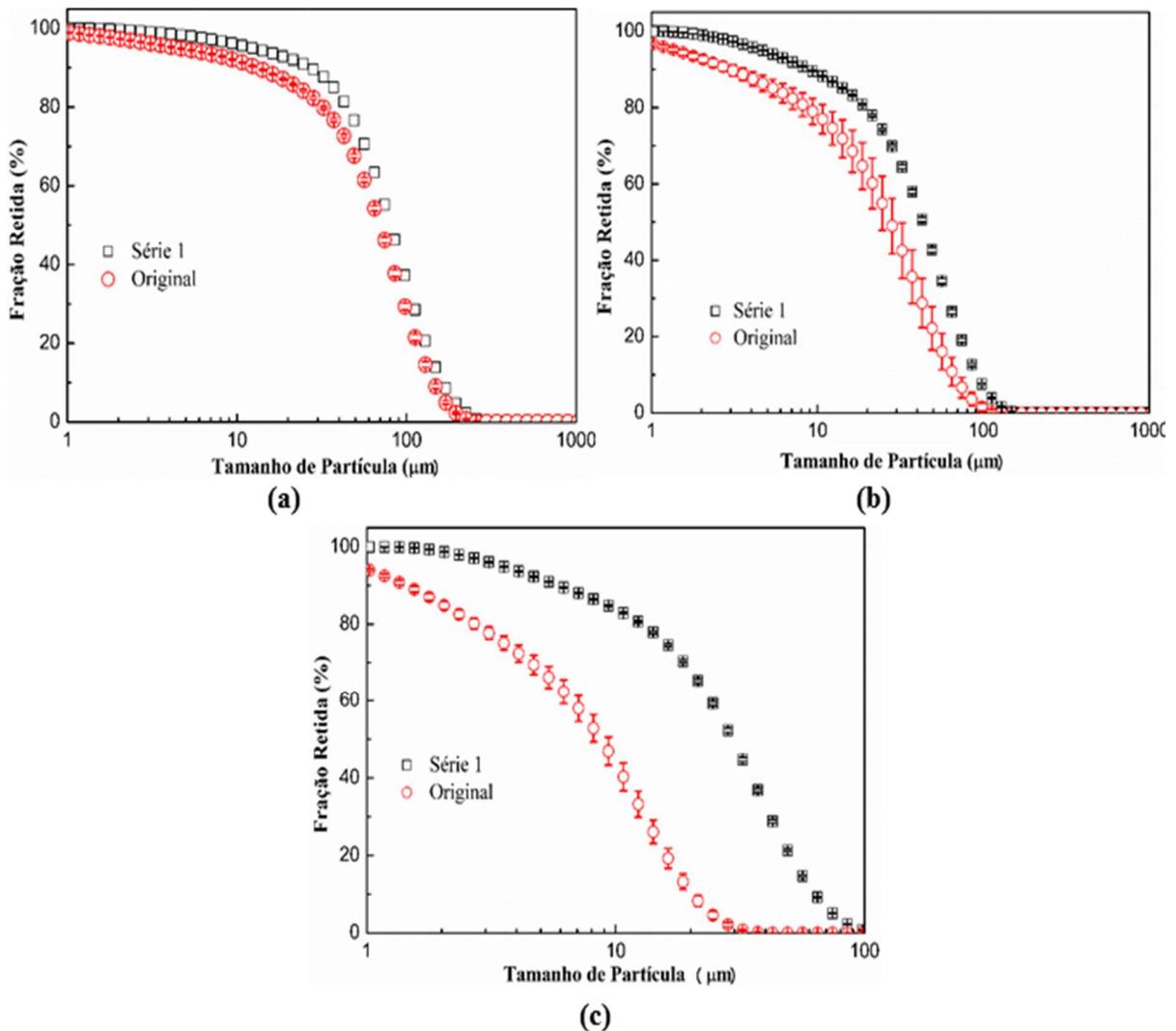


Figura 22 – Comparação das frações retidas das medidas da série original com as da série 1 para os tempos de (a) 4 min, (b) 60 min e (c) 240 min.

Tabela 17 – Coeficientes de variação dos tamanhos característicos calculados entre as medidas da série original e da série 1.

Tamanhos característicos	cv (%)		
	4 min	60 min	240 min
x_{10}	48,9	68,4	84,1
x_{50}	10,2	30,8	77,1
x_{90}	8,8	22,8	72,7
$D[3,2]$	53,5	63,6	83,2

cv = desvio padrão/média

Provavelmente, as diferenças entre as medidas da série 1 e as da série original, podem ter sido causadas pela aglomeração de partículas. As amostras ficaram armazenadas em atmosfera ambiente por quase 3 anos, entre as duas séries de medida. É provável que a umidade ambiente (as amostras foram armazenadas em sacos plásticos) tenha contribuído para que as partículas mais finas se aglomerassem entre si e sobre as superfícies das partículas mais grossas. Isto também explica o fato dos coeficientes de variação serem maiores para o tamanho x_{10} . Em outras palavras, a energia de superfície das partículas contribuiu para que ocorresse a aglomeração durante o período de armazenamento.

3.6.2 Reprodutibilidade dos ensaios de moagem

Uma outra série de ensaios de reprodutibilidade foi realizada (série 2), considerando, além das medidas de distribuição granulométrica, os ensaios de moagem. Para isso, foram separadas quatro alíquotas (~50 g) de quartzo Tanhaçu e outras quatro de quartzo Serra Branca, na faixa de 75x150 μm . As alíquotas do quartzo Serra Branca foram retiradas do mesmo lote utilizado nos ensaios de moagem da série original. Enquanto que, para o quartzo Tanhaçu, novas alíquotas foram preparadas a partir de um material com granulometria $> 150 \mu\text{m}$, que restou da etapa de preparação de alíquotas para a série original. A preparação de alíquotas, os ensaios de moagem e as análises granulométricas foram realizados com os mesmos procedimentos e equipamentos utilizados para a série original. Os ensaios de moagem para a série 2 foram realizados utilizando os tempos de 4 e 240 minutos, com velocidade de revolução de 300 rpm. Foram utilizados dois potes de zircônia; cada pote sendo alimentado com uma alíquota de cada material. Então, duas alíquotas de cada material foram moídas,

simultaneamente, por 4 minutos e outras duas, por 240 min. Após a moagem foram realizadas as análises granulométricas.

A Tabela 18 apresenta a quantidade de ensaios de moagem realizados na série 2. Também são mostradas informações da série original para o quartzo Serra Branca. As informações sobre a série original do quartzo Tanhaçu foram apresentadas na Tabela 14.

Tabela 18 – Informações das medidas de distribuição granulométrica da série 2, para o quartzo Tanhaçu e Serra Branca, e as medidas da série original para o quartzo Serra Branca.

Material	Série	Data de medida	Tempo de moagem (min)	Quantidade de ensaios de moagem
Quartzo Tanhaçu	3	Julho/2015	4	2
			240	2
Quartzo Serra Branca	Original	Janeiro/2013	4	1
			240	1
	3	Julho/2015	4	2
			240	2

A Figura 23 apresenta as distribuições granulométricas da série 2. Na Figura 23a, observa-se que os pontos experimentais, para o mesmo tempo de moagem, estão praticamente sob a mesma curva. Isso indica que os coeficientes de variação associado aos ensaios de moagem foram pequenos. O mesmo foi observado para 4 min de moagem na Figura 23b. Existem diferenças significativas entre as curvas para 240 min (Figura 23b), indicando que as medidas apresentaram menor precisão do que as demais.

A Tabela 19 apresenta as médias dos valores dos tamanhos característicos x_{10} , x_{50} , x_{90} e $D[3,2]$ com seus respectivos coeficientes de variação (cv), para a série 2 e série original do quartzo Serra Branca. Observa-se que 75% dos coeficientes possuem valores $< 15\%$.

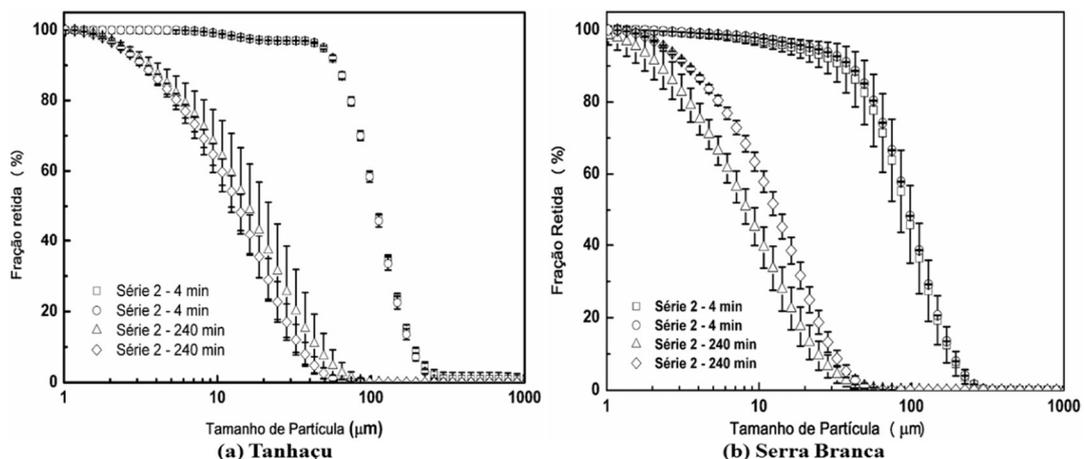


Figura 23 - Fração retida (% volume) das medidas da série 2 de reprodutibilidade para os tempos de 4 e 240 minutos de moagem.

Tabela 19 – Tamanhos característicos com seus respectivos coeficientes de variação para as medidas da série 2 e da série original, para 4 e 240 min de moagem.

Tamanho característico	Quartzo Tanhaçu (Série 2)				Quartzo Serra Branca (Série 2)				Quartzo Serra Branca (Série Original)	
	4 min		240 min		4 min		240 min		4 min	240 min
x_{10} (μm)	63,8	64,4	3,9	3,4	39,8	42,5	2,4	3,6	32,2	2,33
cv (%)	1,0	2,4	16,4	6,9	33,8	0,4	26,5	3,9	11,9	3,5
x_{50} (μm)	115,7	114,9	17,7	14,4	98,7	102,3	9,0	13,7	96,4	8,3
cv (%)	1,3	1,9	33,5	11,7	16,2	0,1	12,1	7,5	4,0	5,0
x_{90} (μm)	201,8	195,2	45,9	36,4	191,7	197,6	25,7	33,2	189,9	28,2
cv (%)	3,2	2,8	27,0	12,8	12,0	0,1	16,8	7,6	2,6	4,0
$D[3,2]$ (μm)	85,1	86,5	9,6	8,3	53,5	57,1	5,6	8,4	46,8	5,4
cv (%)	3,7	1,1	20,3	5,8	26,0	0,6	21,6	4,9	8,1	3,8

A Tabela 20 apresenta a média e o coeficiente de variação (*desvio padrão/média*) calculados por tempo de moagem para as medidas da série 2. Observa-se, na Tabela 20, que cv é um indicativo do erro cometido quando se reproduz os ensaios de moagem e, em seguida, se realiza a análise granulométrica. Nota-se, que entorno de 69% dos valores dos coeficientes de variação são $< 15\%$. Isso mostra que a maior parte dos coeficientes de variação relacionados aos ensaios de moagem e análise granulométrica, estão na mesma faixa de precisão obtida para série 1.

Tabela 20 – Médias e coeficientes das medidas da série 2, por tempo de moagem para o quartzo Tanhaçu e Serra Branca.

Tamanho característico	Tanhaçu		Serra Branca	
	4 min	240 min	4 min	240 min
x_{10} (μm)	64,1	3,65	41,15	3,00
cv (%)	0,7	9,7	4,6	28,3
x_{50} (μm)	115,3	16,05	100,5	11,35
cv (%)	0,5	14,5	2,5	29,3
x_{90} (μm)	198,5	41,15	194,65	29,45
cv (%)	2,4	16,3	2,1	18,0
$D[3,2]$ (μm)	85,8	8,95	55,3	7,00
cv (%)	1,2	10,3	4,6	28,3

A Figura 24 apresenta um comparativo das curvas de distribuição granulométrica da série 2 com as da série original. Na Figura 24a, observa-se, que as curvas da série 2 possuem partículas de tamanhos maiores do que as da série original. Isso pode ser resultado de uma alimentação para os ensaios da série 2 constituída de partículas mais grossas do que a alimentação utilizada nos ensaios da série original. Apesar das alíquotas da série 2 terem sido

preparadas nas mesmas condições operacionais da série original, variações inerentes aos procedimentos experimentais provocam mudanças nas distribuições granulométricas.

Na Figura 24b, observa-se, que para 4 min de moagem as distribuições granulométricas da série 2 e da série original estão, aproximadamente, sob uma mesma curva, indicando medidas com bom nível de precisão. Para 240 min de moagem, observa-se que a curva da série original coincide com uma das curvas da série 2, mostrando, mais uma vez, medidas com boa precisão. Esses resultados mostraram que não existiram diferenças significativas entre as distribuições granulométricas da série 2 e da série original do quartzo Serra Branca.

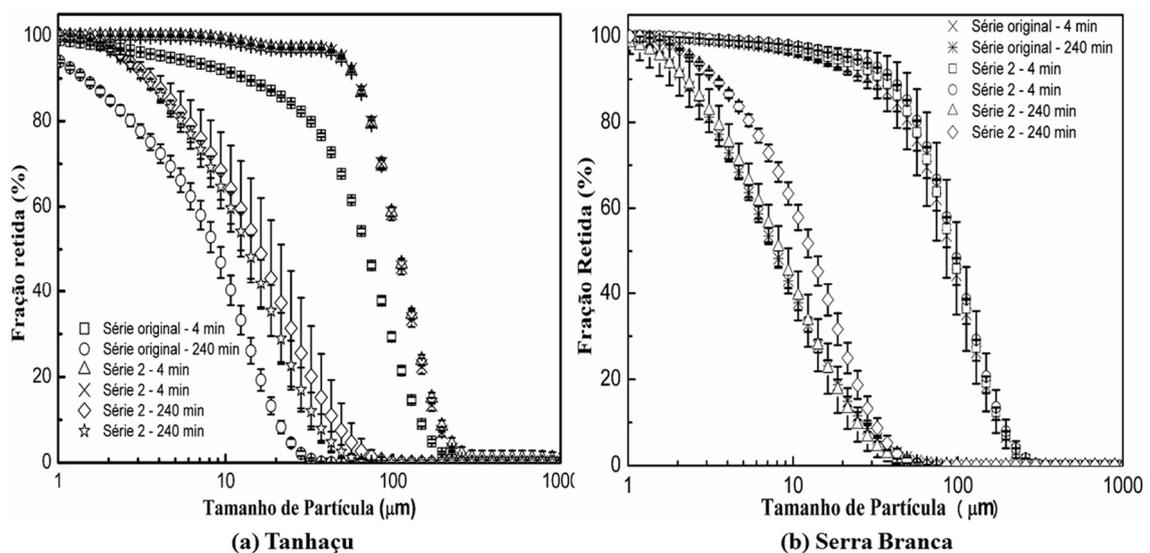


Figura 24 – Comparação entre as frações retidas das medidas da série original com as medidas da série 2 para o quartzo Tanhaçu e Serra Branca.

3.6.3 Considerações finais

Nesta seção será analisada a precisão e a exatidão das medidas de distribuição granulométrica. As medidas apresentaram exatidão relativa de 5,3%, 0,8% e 4,0% para o x_{10} , x_{50} e x_{90} , respectivamente, conforme comparação feita entre as medidas de referência e de verificação na Tabela 16. Os níveis de precisão foram verificados tanto para as medidas de distribuição de tamanhos de partículas com reprodução de análises granulométricas quanto para as de reprodução de ensaios de moagem. A Tabela 21 apresenta as distribuições de frequências acumuladas relativas, para os coeficientes de variação das medidas de distribuição granulométrica, por diâmetro característico e tempo de moagem. Observa-se, que para todos os

diâmetros o coeficiente de variação máximo ficou entre 15 e 35%. Nota-se, também, que a quantidade de coeficientes de variação com valores $\leq 5\%$ é maior para 4 min do que para 240 min de moagem e menor para x_{10} do que para x_{50} e x_{90} . Isso mostra que há uma fração maior de medidas de alta precisão em granulometrias mais grossas do que nas mais finas. Com isso, pode-se afirmar que existem variações na precisão das medidas realizadas para diferentes diâmetros característicos e tempos de moagem.

A Tabela 22 mostra o valor esperado para as medidas de distribuição granulométrica por diâmetro característico e tempo de moagem. Os valores esperados para o coeficiente de variação das medidas de distribuição granulométrica variaram entre 5 a 11%.

Tabela 21 – Distribuições de frequências acumuladas relativas (%) para os coeficientes de variação de medidas de distribuição granulométrica por diâmetros característico e tempo de moagem.

<i>cv (%)</i>	<i>x₁₀</i>		<i>x₅₀</i>		<i>x₉₀</i>	
	4 min	240 min	4 min	240 min	4 min	240 min
5	67	57	83	29	83	43
10	67	71	83	57	83	57
15	83	71	83	86	100	71
20	83	86	100	86	100	86
25	83	86	100	86	100	86
30	83	100	100	86	100	100
35	100	100	100	100	100	100

Tabela 22 – Valores esperados para os coeficientes de variação das medidas de distribuição de tamanhos por diâmetro característico e tempo de moagem.

Diâmetros característicos	Tempo de moagem (min)	<i>cv esperado (%)</i>
<i>x₁₀</i>	4	9
	240	9
<i>x₅₀</i>	4	5
	240	11
<i>x₉₀</i>	4	4
	240	10

Além da verificação da precisão das medidas, os ensaios de reprodutibilidade puderam mostrar que existe um efeito relacionado com o tempo de armazenamento das alíquotas. Este efeito é mais intenso para maiores tempos de moagem e menores tamanhos característicos, obtendo um coeficiente de variação de 84% para x_{10} em 240 min. Este valor é quase 10 vezes superior ao esperado na Tabela 22, evidenciando o efeito significativo da aglomeração nas medidas de distribuição de tamanho.

As medidas de distribuição granulométricas associadas às reproduções dos ensaios de moagem apresentaram quase 70% de seus coeficientes de variação $< 15\%$. Verificando este valor na Tabela 21, constata-se que entre 70 e 100% dos coeficientes de variação nesta tabela possuem valores $< 15\%$. Portanto, a maior parte das medidas de reprodução de ensaios de moagem possuem precisão na mesma faixa de valor da maioria das medidas de reprodução de análise granulométrica. Concluindo-se, que os erros associados aos ensaios de moagem são frequentemente pequenos, ficando à margem dos coeficientes de variação das medidas de reprodução de análise granulométrica. Porém, os coeficientes de variação para os ensaios de moagem não podem ser desprezados, pois, em 25% dos casos, apresentaram valores significativos, conforme pode ser visto na Tabela 20 para o quartzo Serra Branca, em 240 min de moagem.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O modelo cinético de NAKAJIMA e TANAKA (1973) e os modelos energéticos dados pelas relações de energia-tamanho foram utilizados na modelagem dos dados experimentais resultantes dos ensaios de moagem de calcário e quartzo em moinho planetário de bolas. Os ajustes dos modelos foram analisados considerando os fatores de avaliação para cada um de seus parâmetros, quais sejam: coeficiente de determinação (R^2), erro padrão (EP), erro de ajuste (ε) e o índice de dependência (ID). Os limites do intervalo de confiança (IC) são apresentados no APÊNDICE C para cada um dos parâmetros envolvidos em cada um dos modelos. Aqui é verificada a qualidade do ajuste dos modelos cinético e energéticos aos pontos experimentais, levando em consideração suas características intrínsecas e definindo os seus limites de aplicabilidade de cada modelo.

4.1 AJUSTE DO MODELO CINÉTICO

As distribuições de tamanhos de partículas na forma de fração retida (em fração de volume) foram submetidas ao ajuste da Eq. 53. Para isso, a fração retida em um dado tempo de moagem t foi normalizada pela fração retida na alimentação ($t = 0$), obtendo-se como variável dependente a seguinte relação: *variável dependente* = $R(x, t) / R_0(x)$, em função de x e t . Essa equação tem 4 parâmetros: μ , K , n e v , que podem ser dependentes entre si no processo de ajuste utilizado pelo software *OriginPro 8*. Por exemplo, os parâmetros μ e K podem ser dependentes, considerando a seguinte relação: $\mu K = K^*$; em que, K^* é o valor ajustado para μK . No processo interativo utilizado nos ajustes, os valores de μ e K variam até que o produto entre estes parâmetros, dado por K^* , convirja para um valor que otimize o ajuste. Desta forma, K^* se comporta como uma constante de proporcionalidade inversa entre μ e K , indicando que a medida em que K aumenta, o valor de μ diminui e vice-versa. Com isso, é clara a dependência entre estes dois parâmetros, não existindo um valor específico ajustado para eles. Para resolver este problema, têm-se duas opções: a primeira é fixar o valor de um desses parâmetros para um

determinado valor, enquanto o outro será ajustado aos pontos experimentais. A segunda, é substituir o produto μK por K^* , ajustando-o em seguida. Na primeira opção se admite que um desses parâmetros possui valor predeterminado, o que não é verdade neste caso, já que os parâmetros não são conhecidos antes do ajuste. Porém, existem situações nas quais um dos parâmetros dependentes apresentam baixa incerteza associada. Logo, este parâmetro é fixado e novo ajuste é realizado, conforme procedimento mostrado na Figura 18. Na segunda opção, preserva-se a dependência experimental dos parâmetros, ajustando somente o valor de K^* . Outras relações de dependência são observadas, dadas pelas expressões a seguir:

$$K' = K^{*\nu} = (\mu K)^\nu \quad (72)$$

e

$$n' = n\nu. \quad (73)$$

Para reduzir as relações de dependência nos ajustes do modelo, substituiu-se as equações 72 e 73 na Eq. 53, resultando na seguinte expressão:

$$\frac{R(x, t)}{R_0(x)} \approx \exp(-K' x^{n'} t^\nu). \quad (74)$$

Os ajustes do modelo cinético às distribuições de tamanhos de partículas, utilizando a Eq. 74, foram realizados por tempo de moagem que, por sua vez, teve seu valor mantido fixo no processo iterativo de cada ajuste. Além disso, os ajustes não foram ponderados pelos desvios padrão experimentais relacionados à distribuição de tamanho (calculados por três medidas de cada distribuição de tamanho), pois os valores de K' , n' e ν não convergiram pelo algoritmo de *Levenberg-Marquardt* do *OriginPro 8*. Por este motivo, os ajustes foram realizados sem pesos, apesar dos desvios serem mostrados nos gráficos. As causas deste evento, podem estar relacionadas com a grande quantidade de dados a serem processados para cada ajuste. Os resultados são apresentados nas próximas seções para o calcário, o quartzo Tanhaçu e o quartzo Serra Branca.

4.1.1 Calcário: 1ª tentativa de ajuste

A Figura 25 apresenta os ajustes da Eq. 74 às distribuições de tamanhos resultantes da moagem de calcário para as diferentes velocidades de revolução utilizadas. As barras verticais são os desvios padrão normalizados pela fração retida da alimentação. Na Figura 25a, observa-se que, para os intervalos de 7 e 15 min, os desvios padrão se sobrepõem, indicando que não houve redução de tamanho significativa. O mesmo foi observado para os tempos de 30 e 60 min. Na Figura 25d, nota-se que a distribuição de tamanhos variou muito pouco com o avanço do tempo de moagem, indicando que o limite de moagem foi atingido após 7 min.

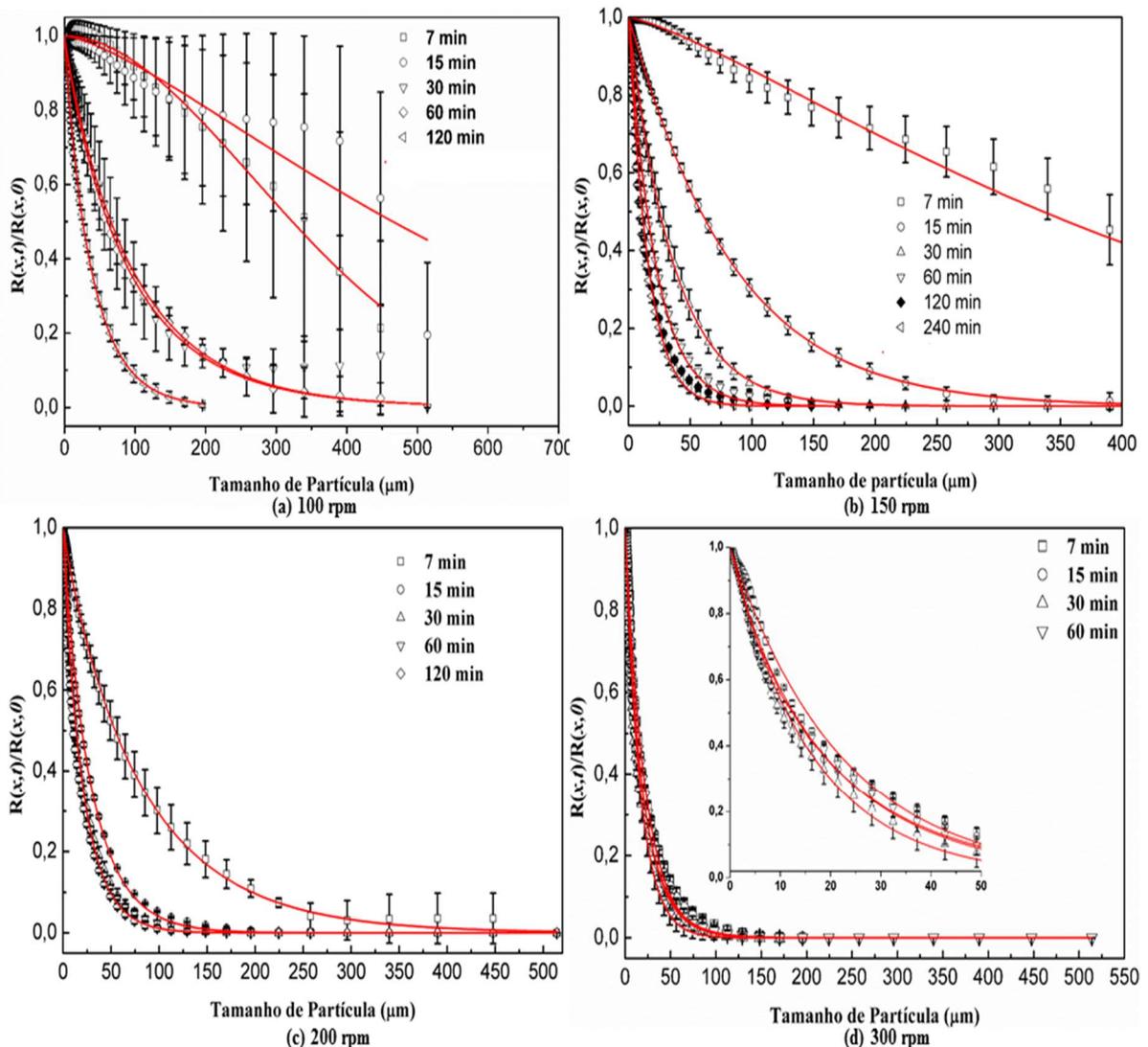


Figura 25 – Ajuste do modelo cinético às distribuições de tamanhos de calcário moído em diferentes velocidades de revolução e tempos de moagem, normalizadas pela fração retida da alimentação.

A Tabela 23 mostra os valores de R^2 para os ajustes realizados. Os valores estão muito próximos de 1, indicando um bom ajuste aos pontos experimentais. Porém, nas tabelas 24 e 25, que mostram os resultados dos ajustes para os parâmetros K' e ν , respectivamente, observa-se que ε possui valores muito elevados, chegando a ordem de 10^5 %. Nestas tabelas, os valores de ID , são iguais a 1 para todas as condições de moagem e, quando associados com os altos valores de ε , constata-se a existência de relações de dependência entre os parâmetros K' e ν . Na Tabela 26, n' apresenta valores de ID próximos de 1. Porém, os baixos valores de ε para a maioria dos ensaios, indicam baixa incerteza sobre os valores deste parâmetro. Neste caso, a existência de qualquer relação de dependência não influenciou a confiabilidades dos valores de n' .

Tabela 23 – Coeficientes de determinação (R^2) dos ajustes do modelo cinético às distribuições de tamanhos resultantes da moagem do calcário para diferentes velocidades de revolução.

Tempo de moagem (min)	Velocidades de revolução			
	100 rpm	150 rpm	200 rpm	300 rpm
7	0,989	0,978	0,999	0,997
15	0,891	0,999	0,999	0,996
30	0,995	0,999	0,998	0,998
60	0,999	0,999	0,998	0,998
120	0,999	0,998	0,998	-
240	-	0,997	-	-

- Experimento não realizado.

Tabela 24 – Fatores de avaliação do ajuste do modelo cinético para o parâmetro K' .

Vel. revolução	Fatores de avaliação	Tempos de moagem (min)					
		7	15	30	60	120	240
100 rpm	K'	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-
	EP	$1 \cdot 10^{-3}$	0,09	$1 \cdot 10^{-8}$	$44 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$	-
	ε (%)	$3 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^5$	159,9	375,4	129,9	-
	ID	1	1	1	1	1	-
150 rpm	K'	$5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
	EP	$4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
	ε (%)	8271,2	184,5	120,6	215,6	294,0	196,0
	ID	1	1	1	1	1	1
200 rpm	K'	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	-
	EP	$2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-5}$	-
	ε (%)	124,5	255,4	304,9	278,5	239,6	-
	ID	1	1	1	1	1	-
300 rpm	K'	$4 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$	-	-
	EP	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	-	-
	ε (%)	472,5	454,1	312,4	253,4	-	-
	ID	1	1	1	1	-	-

- Experimento não realizado.

Tabela 25 – Fatores de avaliação do ajuste do modelo cinético para o parâmetro v .

Vel. revolução	Fatores de avaliação	Tempos de moagem (min)					
		7	15	30	60	120	240
100 rpm	v	0,58	0,41	4,20	0,69	1,65	-
	EP	173,27	755,13	0,43	0,92	0,26	-
	ε (%)	$3 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^5$	10,1	131,7	15,7	-
	ID	1	1	1	1	1	-
150 rpm	v	1,03	1,00	1,58	1,65	1,56	1,53
	EP	40,79	0,68	0,36	0,50	0,52	0,41
	ε (%)	3881,0	66,6	22,3	29,7	32,7	26,3
	ID	1	1	1	1	1	1
200 rpm	v	3,52	1,85	1,79	1,63	1,57	-
	EP	0,62	0,94	0,89	0,67	0,49	-
	ε (%)	17,4	49,7	48,7	40,6	30,9	-
	ID	1	1	1	1	1	-
300 rpm	v	2,43	1,95	1,80	1,68	-	-
	EP	2,42	1,67	0,91	0,61	-	-
	ε (%)	97,5	83,8	49,7	35,9	-	-
	ID	1	1	1	1	-	-

- Experimento não realizado.

Tabela 26 – Fatores de avaliação do ajuste do modelo cinético para o parâmetro n' .

Vel. revolução	Fatores de avaliação	Tempos de moagem (min)					
		7	15	30	60	120	240
100 rpm	n'	1,92	1,40	0,94	0,91	0,94	-
	EP	0,12	0,29	0,04	0,01	0,02	-
	ε (%)	6,3	20,1	4,3	1,5	1,9	-
	ID	0,999	0,999	0,992	0,990	0,986	-
150 rpm	n'	1,28	1,04	1,00	1,00	1,03	1,01
	EP	0,11	0,01	0,01	0,03	0,04	0,04
	ε (%)	8,4	0,9	1,0	2,9	3,8	3,9
	ID	0,999	0,992	0,987	0,983	0,980	0,978
200 rpm	n'	0,93	0,94	0,93	0,91	0,94	-
	EP	0,01	0,02	0,03	0,03	0,03	-
	ε (%)	1,6	2,2	3,4	3,4	3,4	-
	ID	0,990	0,984	0,979	0,977	0,978	-
300 rpm	n'	1,00	0,92	0,97	0,87	-	-
	EP	0,04	0,04	0,03	0,03	-	-
	ε (%)	3,9	4,2	3,5	3,2	-	-
	ID	0,983	0,978	0,978	0,975	-	-

- Experimento não realizado.

De acordo com os critérios estabelecidos na Figura 18, o ajuste da Eq. 74 não foi satisfatório, apresentando alto nível de incerteza devido à dependência entre K' e v , que se relacionam da seguinte forma:

$$K_t = K' t^\nu. \quad (75)$$

Da mesma forma que ocorreu com K^* , K_t é uma constante de proporcionalidade inversa entre K' e t^ν , para t fixo. Substituindo a Eq. 75 na Eq. 74, obtém-se a seguinte formulação:

$$\frac{R(x, t)}{R_0(x)} \approx \exp(-K_t x^{n'}). \quad (76)$$

Conseqüentemente a Eq. 74 tem formulação sobreparametrizada, ou seja, possui mais parâmetros que o necessário. Por esse motivo, novos ajustes foram realizados, considerando a Eq. 76 em substituição da Eq. 74.

4.1.2 Calcário: ajuste utilizando a função K_t

Ajustes utilizando a Eq. 76 foram realizados e os resultados apresentados na Tabela 27, que mostra os valores de K_t acompanhados dos fatores de avaliação EP , ID e ε . As curvas ajustadas pela Eq. 74, na Figura 25, são as mesmas para o ajuste da Eq. 76, devido ao fato de se tratar de duas formulações de uma única equação (Eq. 53 do modelo cinético). Conseqüentemente, os valores de R^2 são iguais àqueles apresentados na Tabela 23. Além disso, os valores de n' na Tabela 26 são iguais aos obtidos pelo ajuste da Eq. 76, visto que, este parâmetro apresentou baixo EP e está presente tanto na Eq. 74 quanto na Eq. 76.

Na Tabela 27, observa-se, que os valores de EP e ε se encontram em níveis bem inferiores àqueles apresentados nas tabelas 24 e 25 para os parâmetros K' e ν , respectivamente. Observa-se, também, que os valores de ID estão próximos de 1, indicando que pode existir alguma relação de dependência entre K_t e n' , principalmente para menores tempos de moagem e menores velocidades de revolução. Vale salientar que a existência de uma relação de dependência entre n' e K_t resulta na variação de n' com o tempo de moagem, o que contraria o modelo de NAKAJIMA e TANAKA (1973), que prediz, como demonstrado no capítulo 2, que o parâmetro n' é constante. A variação dos valores de n' com o tempo de moagem pode ser observada na Tabela 26, para as velocidades de 100 e 150 rpm. Para 200 e 300 rpm, essa variação é pouco percebida, pois o limite de moagem que é atingido mais rapidamente, não ocorrendo grandes variações nos valores dos parâmetros do modelo.

Observando o erro (ε) na Tabela 27, constata-se que seus valores foram maiores para menores tempos de moagem e velocidades de revolução, conforme pode ser visto nos tempos de 7 e 15 min a 100 rpm e em 7 min de moagem a 150 rpm. O mesmo foi observado para os valores de ε das tabelas 24 e 25. Além disso, nota-se que ε tende a aumentar quando o limite de moagem é atingido. Por exemplo, a 150 rpm, ε reduziu de 25% para 1,6%, até 15 min de moagem e, em seguida, aumentou até 4,6%, em 120 min, mantendo-se estável em 240 min. Já para 200 rpm, em que o limite de moagem é atingido mais rapidamente do que em menores velocidades de revolução, ocorre um aumento de ε até 30 min de moagem e depois uma estabilização. A influência do limite de moagem também pode ser percebida quando se compara os valores de ε para 7 min de moagem, para todas as velocidades de revolução. Aumentando-se a velocidade de 100 para 300 rpm, ε reduz de 32% para ~6%.

Tabela 27 – Fatores de avaliação para a função K_t do modelo cinético ajustado às distribuições de tamanhos resultantes da moagem do calcário.

Vel. revolução	Fatores de avaliação	Tempos de moagem (min)					
		7	15	30	60	120	240
100 rpm	K_t ($\mu\text{m}^{-n'}$)	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,014	0,017	0,033	-
	EP	$3,4 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	-
	ε (%)	32,0	63,9	8,6	2,9	3,0	-
	ID	0,997	0,994	0,963	0,960	0,940	-
150 rpm	K_t ($\mu\text{m}^{-n'}$)	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,010	0,027	0,046	0,058	0,069
	EP	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$
	ε (%)	24,8	1,6	2,0	3,6	4,6	4,4
	ID	0,992	0,968	0,947	0,926	0,913	0,901
200 rpm	K_t ($\mu\text{m}^{-n'}$)	0,017	0,043	0,062	0,070	0,068	-
	EP	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	-
	ε (%)	3,0	3,3	4,3	4,2	4,1	-
	ID	0,959	0,929	0,909	0,900	0,902	-
300 rpm	K_t ($\mu\text{m}^{-n'}$)	0,045	0,067	0,065	0,078	-	-
	EP	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	-	-
	ε (%)	5,6	5,2	4,3	3,7	-	-
	ID	0,928	0,903	0,905	0,891	-	-

- Experimento não realizado.

O comportamento de ε com as variações do tempo e da velocidade de revolução pode estar relacionado com limitações sintetizadas na Tabela 2. Esta tabela mostra que o modelo cinético em estudo se ajusta melhor para distribuições de tamanhos muito dispersas; pequenos

tamanhos de partículas associados a grandes valores de *top size* e redução granulométrica significativa para maiores tempos de moagem, de forma a manter baixa a proporção da discrepância máxima. Em outras palavras, grandes tempos de moagem e maior velocidade de revolução, associados com aumento da dispersão granulométrica refletem em menores valores de ε , melhorando o ajuste do modelo. Por outro lado, a medida em que o tempo e a velocidade avançam, o limite de moagem fica cada vez mais evidente e o *top size* menor. Isso promove o aumento da proporção da discrepância máxima e a incompatibilidade das aproximações dadas pelas equações 47 e 52 na Tabela 2, diminuindo a qualidade dos ajustes do modelo cinético. As limitações apresentadas na Tabela 2 se contrapõe, no sentido de aumentar (ou diminuir) os valores de ε , o que torna o ajuste do modelo cinético bastante restritivo, de tal forma que os tempos de moagem e velocidades de revolução devem ser grandes o suficiente para reduzir significativamente os tamanhos das partículas sem reduzir muito o *top size* e sem que o limite de moagem seja atingido rapidamente.

Para verificar a influência da dispersão de tamanhos sobre a qualidade do ajuste do modelo cinético, comparou-se, na Figura 26, a relação x_{90}/x_{10} com os valores de ε associados à função K_t , apresentados na Tabela 27. Na Figura 26, observa-se que existe uma tendência dos valores de ε aumentarem enquanto a dispersão é reduzida e vice-versa. Os valores de ε do parâmetro n' se comportam de forma similar aos valores de ε do parâmetro K_t , visto que, a variação da dispersão de tamanhos deve se refletir na qualidade do ajuste e, portanto, sobre todos os parâmetros do modelo. A Figura 27 apresenta a comparação entre os valores de ε do parâmetro n' e x_{90}/x_{10} , em função do tempo de moagem, a 200 rpm. Pode-se observar que há uma tendência dos valores de ε diminuírem (ou aumentarem) com o crescimento (ou decréscimo) de x_{90}/x_{10} .

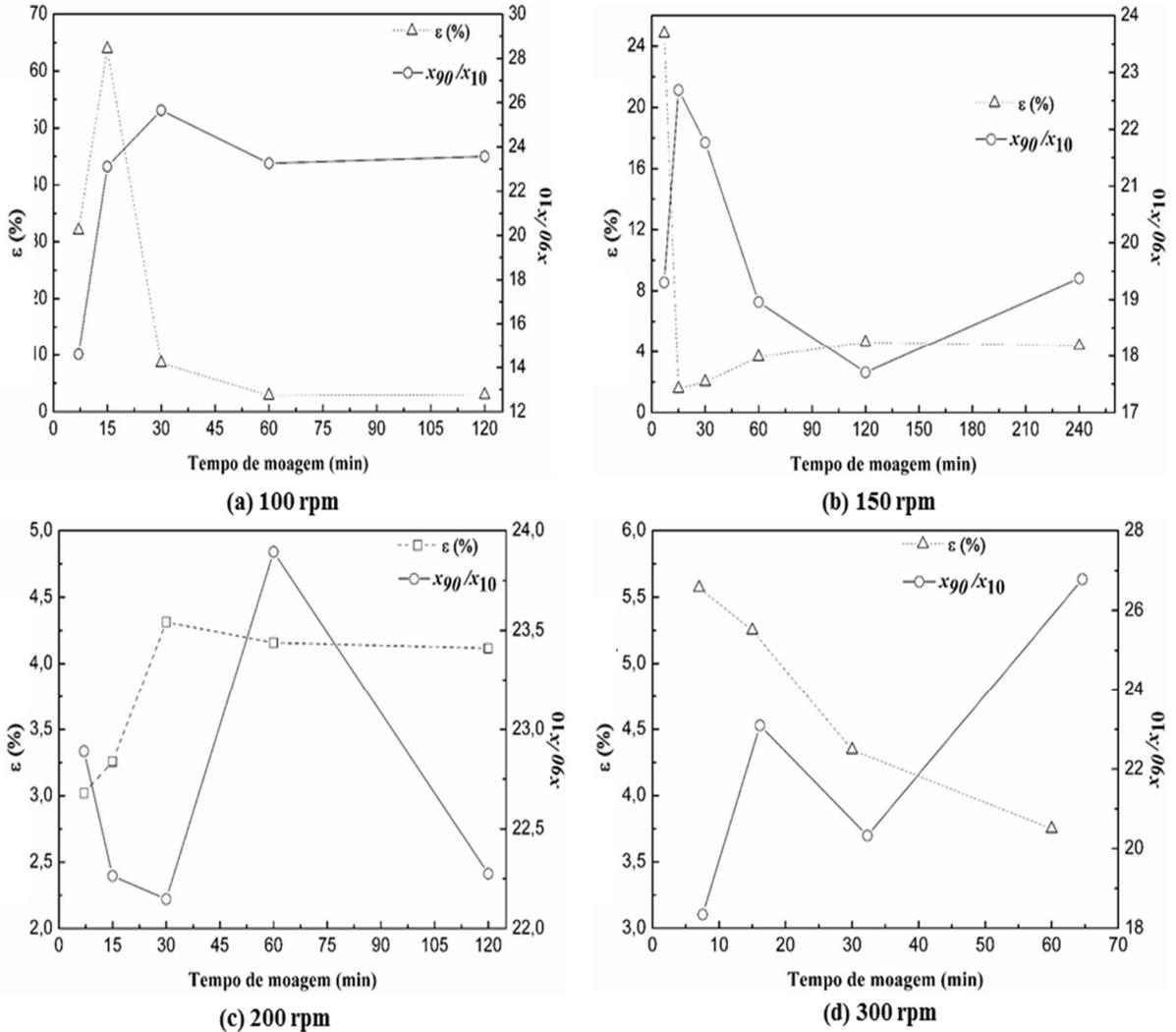


Figura 26 – Análise do parâmetro x_{90}/x_{10} e do erro do ajuste (ϵ) da função K_t para calcário moído em diferentes velocidades de revolução.

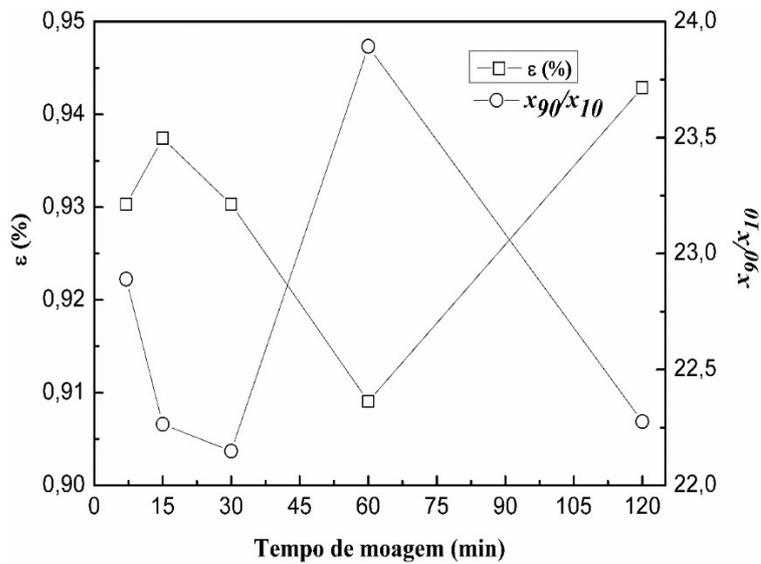


Figura 27 - Análise do parâmetro x_{90}/x_{10} e do erro do ajuste (ϵ) do parâmetro n' para calcário moído a 200 rpm.

Na Tabela 27, para 7 min de moagem a 100 e 150 rpm, constata-se que $\varepsilon > 10\%$ para K_t , enquanto para n' , estes foram satisfatórios ($\varepsilon < 10\%$). Conforme a Figura 18, os parâmetros com baixa incerteza e valores de ID próximos de 1, devem ser fixados para que as relações de dependência sejam eliminadas. A Tabela 28 apresenta os novos ajustes da Eq. 76 para 7 min, a 100 e 150 rpm, para n' fixo. Os valores de K_t permaneceram os mesmos após o reajuste, pois o valor fixado de n' foi igual ao apresentado na Tabela 27. Nesta tabela, verifica-se que os valores de ε ficaram bem abaixo de 10% após a eliminação das relações de dependência. O mesmo não poderia ter sido feito para 15 min a 100 rpm, pois, o valor de ε para n' também não foi satisfatório, impossibilitando a fixação de seu valor, conforme mostrado na Figura 18.

Tabela 28 – Fatores de avaliação para a função K_t do modelo cinético, reajustado às distribuições de tamanhos resultantes da moagem do calcário para n' fixo.

Vel. revolução	Fatores de avaliação	Tempo de moagem (min)
		7
100 rpm	K_t ($\mu\text{m}^{-n'}$)	$1,1 \cdot 10^{-5}$
	EP	$1,9 \cdot 10^{-7}$
	ε (%)	1,8
	n'	1,92
	ID	0
	R^2	0,989
150 rpm	K_t ($\mu\text{m}^{-n'}$)	$4,0 \cdot 10^{-4}$
	EP	$8,8 \cdot 10^{-6}$
	ε (%)	2,2
	n'	1,28
	ID	0
	R^2	0,978

Calcula-se os valores dos parâmetros K' e ν a partir dos valores de baixa incerteza para K_t , apresentados nas tabelas 27 e 28, utilizando a Eq. 75. A Figura 28 mostra o ajuste desta equação aos valores de K_t . A Tabela 29 apresenta valores e fatores de avaliação para os parâmetros K' e ν resultantes dos ajustes da Eq. 75. Observa-se que os valores de R^2 foram satisfatórios para 100 e 150 rpm, enquanto que para 200 e 300 rpm $R^2 < 0,9$. Os valores de ε ficaram acima de 10%, tanto para K' quanto para ν . Pela Figura 18, todos os ajustes da Eq. 75 e, conseqüentemente, do modelo cinético, devem ser rejeitados. Os valores de ID ficaram próximos de 1, indicando a existência de relação de dependência entre K' e ν e que não podem ser eliminadas devida as altas incertezas sobre ambos os parâmetros. Portanto, os resultados mostram que o modelo cinético não foi adequado para descrever as distribuições de tamanhos

resultantes da moagem de calcário em moinho planetário para nenhuma das condições operacionais testadas.

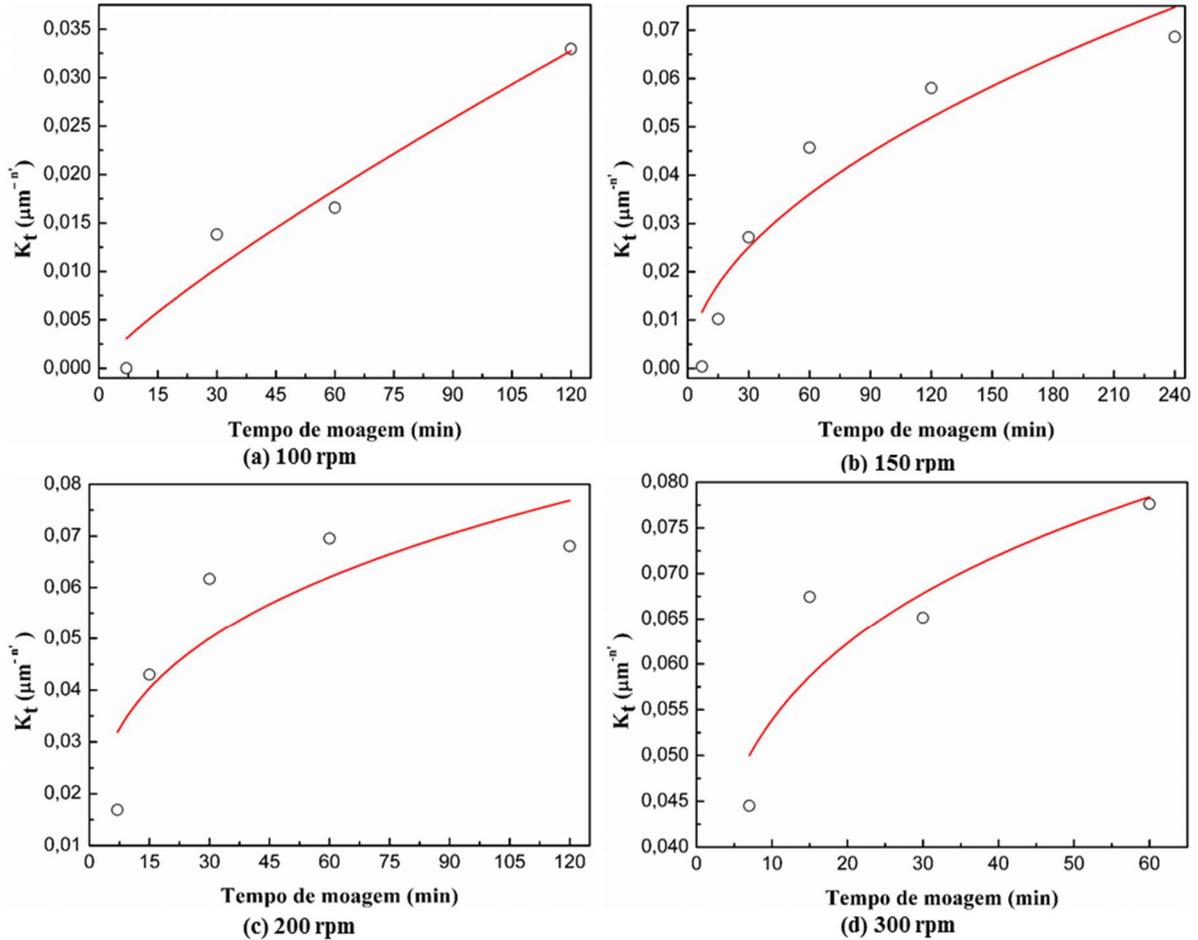


Figura 28 – Curvas ajustadas aos pontos determinados para a função K_t em função do tempo de moagem do calcário em diferentes velocidades de revolução.

Tabela 29 – Fatores de avaliação dos parâmetros K' e ν ajustados aos pontos determinados pelos valores de K_t .

Fatores de avaliação	Velocidades de revolução			
	100 rpm	150 rpm	200 rpm	300 rpm
$K' (\mu m^{n'} min^{-\nu})$	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	0,017	0,033
EP	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$
ε (%)	86,9	56,1	48,7	26,0
ν	0,833	0,526	0,310	0,209
EP	0,193	0,113	0,120	0,077
ε (%)	23,2	21,6	38,8	36,7
ID	0,990	0,974	0,953	0,949
R^2	0,934	0,904	0,746	0,801

4.1.3 Quartzo com tamanho 75x150 μm : ajuste com a função K_t

Como visto anteriormente, o ajuste da Eq. 74 aos pontos experimentais do calcário apresentou altos valores de ε e ID , evidenciando grande incerteza associada ao modelo cinético. Essa incerteza foi causada pela relação de dependência entre K' e v , dada pela Eq. 75. Por esse motivo, os ajustes do modelo cinético às distribuições de tamanhos resultantes da moagem do quartzo Tanhaçu e Serra Branca foram realizados utilizando apenas a função K_t , conforme será apresentado a seguir.

A Figura 29 apresenta os ajustes da Eq. 76 às distribuições de tamanhos para as amostras de quartzo Tanhaçu e Serra Branca, na faixa de 75x150 μm , moídas a 300 rpm, entre 2 e 960 min. Observa-se que as curvas do modelo se adequam bem aos pontos experimentais; preferencialmente para os maiores tempos de moagem. Na Figura 29b, observa-se que o modelo não se ajustou bem às distribuições de tamanhos para 2 min de moagem, pois praticamente não ocorreu fragmentação do material, ou seja, $R(x, t)/R(x, 0) \approx 1$.

A Tabela 30 apresenta os valores de R^2 e os fatores de avaliação dos ajustes para a função K_t e para o parâmetro n' . Os valores de R^2 são maiores para tempos maiores e praticamente nulo para 2 min de moagem do quartzo Serra Branca. Os valores de ε se comportam de forma similar, decrescendo com o tempo até atingir um mínimo em 120 min e depois voltando a aumentar para maiores tempos. Os valores de ID estão bem próximos de 1, indicando que pode existir relação de dependência entre a função K_t e o parâmetro n' .

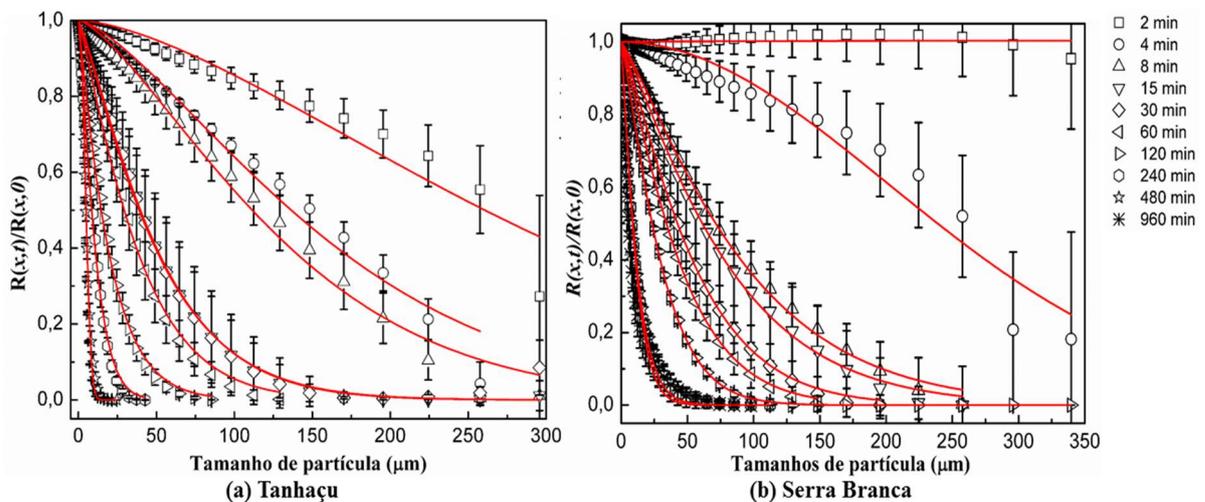


Figura 29 - Ajuste do modelo cinético às distribuições de tamanhos de quartzo moído a 300 rpm em diferentes tempos de moagem, normalizadas pela fração retida da alimentação, na faixa de 75x150 μm .

Tabela 30 – Fatores de avaliação para os parâmetros do modelo cinético K_t e n' ajustado às distribuições de tamanhos resultantes da moagem do quartzo na faixa de 75x150 μm .

Quartzo	Tempo de moagem (min)	n'	EP	ε (%)	$K_t (\mu\text{m}^{-n'})$	EP	ε (%)	ID	R^2
Tanhaçu	2	1,56	0,078	5,0	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	41,5	0,994	0,957
	4	1,42	0,043	3,0	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	21,4	0,990	0,986
	8	1,40	0,036	2,6	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	17,5	0,988	0,992
	15	1,21	0,017	1,4	$8,1 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	6,6	0,972	0,998
	30	1,17	0,021	1,8	$9,4 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	8,1	0,970	0,997
	60	1,16	0,021	1,8	0,014	$1,0 \cdot 10^{-3}$	7,4	0,964	0,997
	120	1,08	0,012	1,1	0,038	$1,4 \cdot 10^{-3}$	3,5	0,934	0,999
	240	1,23	0,019	1,6	0,050	$2,2 \cdot 10^{-3}$	4,5	0,922	0,998
	480	2,19	0,056	2,5	0,022	$2,0 \cdot 10^{-3}$	9,3	0,953	0,998
	960	2,41	0,069	2,9	0,027	$2,6 \cdot 10^{-3}$	9,8	0,947	0,997
Serra Branca	2	0,53	0,846	160	$-1,7 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	430	0,965	0,020
	4	1,97	0,108	5,5	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	59,0	0,997	0,962
	8	1,18	$9,5 \cdot 10^{-3}$	0,8	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	4,2	0,978	0,999
	15	1,17	$9,0 \cdot 10^{-3}$	0,8	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	3,8	0,976	0,999
	30	1,19	$8,3 \cdot 10^{-3}$	0,7	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	3,2	0,972	0,999
	60	1,19	$8,4 \cdot 10^{-3}$	0,7	0,010	$3,2 \cdot 10^{-4}$	3,1	0,968	0,999
	120	1,22	$9,3 \cdot 10^{-3}$	0,8	0,015	$4,5 \cdot 10^{-4}$	3,1	0,962	0,999
	240	1,21	0,028	2,3	0,052	$3,3 \cdot 10^{-3}$	6,5	0,920	0,997
	480	1,14	0,027	2,3	0,057	$3,6 \cdot 10^{-3}$	6,3	0,913	0,996
	960	1,14	0,041	3,6	0,080	$6,9 \cdot 10^{-3}$	8,6	0,889	0,992

A Figura 30 mostra a comparação entre x_{90}/x_{10} e os valores de ε da função K_t e do parâmetro n' para o quartzo Tanhaçu (figuras 30a e 30b) e Serra Branca (figuras 30c e 30d), em função do tempo de moagem. Nota-se que quando x_{90}/x_{10} cresce, os valores de ε decrescem, indicando que o modelo se ajusta melhor para distribuições de tamanho mais heterogêneas; conforme verificado para o calcário.

Conforme a Figura 18, novos ajustes da Eq. 76, com os valores de n' fixados, foram realizados para 2, 4 e 8 min de moagem do quartzo Tanhaçu e para 4 min do quartzo Serra Branca. A Tabela 31 apresenta os resultados dos novos ajustes. Os valores de ε foram reduzidos significativamente após a fixação dos valores de n' . Constata-se que somente o ajuste para 2 min de moagem do quartzo Serra Branca não foi satisfatório.

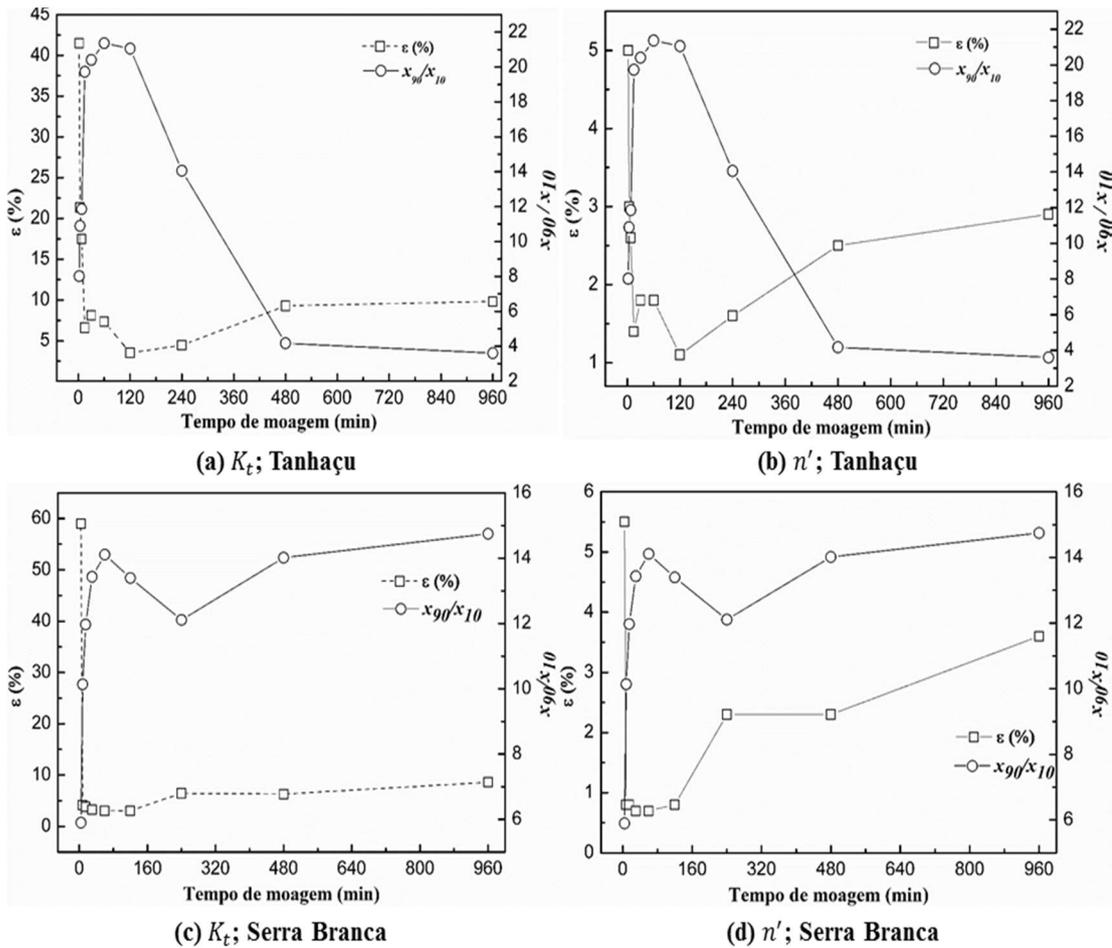


Figura 30 – Análise do parâmetro x_{90}/x_{10} e do erro do ajuste (ε) da função K_t e de n' para o quartzo na faixa de 75x150 μm em função do tempo de moagem.

Tabela 31 - Fatores de avaliação para a função K_t do modelo cinético, reajustado às distribuições de tamanhos resultantes da moagem do quartzo na faixa de 75x150 μm , para n' fixo.

Quartzo	Tempo de moagem (min)	n'	$K_t (\mu\text{m}^{-n'})$	EP	ε (%)	ID	R^2
Tanhaçu	2	1,56	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	3,0	0	0,957
	4	1,42	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	2,2	0	0,986
	8	1,40	$9,4 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	1,9	0	0,992
Serra Branca	4	1,97	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-7}$	3,4	0	0,962

A Figura 31 apresenta os ajustes da Eq. 75 aos valores de baixa incerteza de K_t , dados nas tabelas 30 e 31, em função do tempo de moagem. Na Figura 31a, a Eq. 75 não apresentou bom ajuste, enquanto que na Figura 31b o ajuste foi visualmente melhor. A Tabela 32 mostra os valores dos parâmetros K' e ν com os respectivos fatores de avaliação do ajuste. O valor de R^2 para o quartzo Tanhaçu ficou em torno de 0,5, enquanto que para o quartzo Serra Branca o valor foi de 0,94. O erro de ajuste (ε) apresentou valores elevados tanto para o quartzo Tanhaçu

quanto para o Serra Branca. Devido a isto, as relações de dependência não puderam ser eliminadas, resultando na rejeição dos ajustes do modelo cinético.

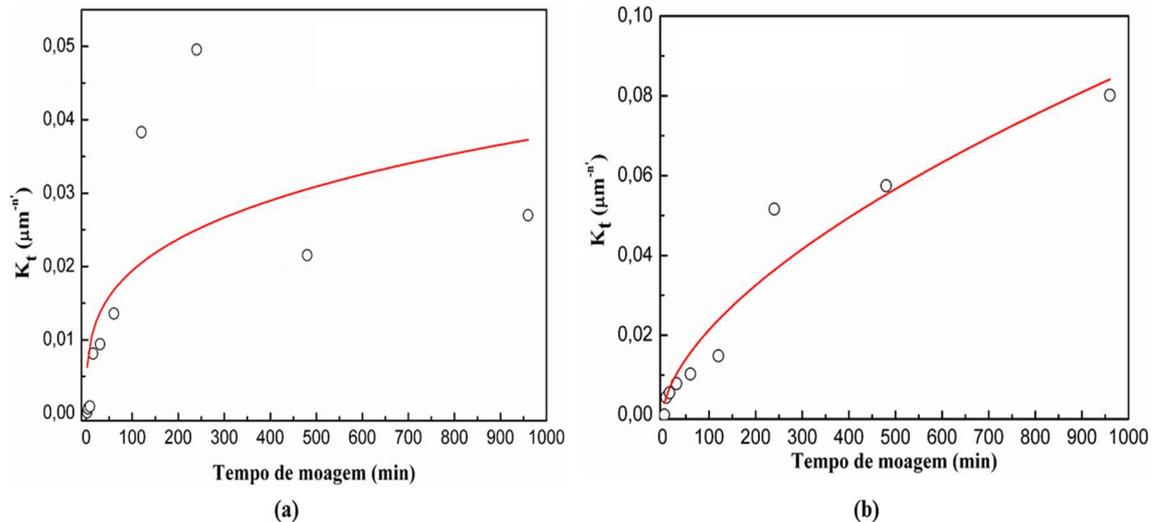


Figura 31 - Curvas ajustadas aos pontos determinados para a função K_t em função do tempo de moagem do quartzo (a) Tanhaçu e (b) Serra Branca.

Tabela 32 - Fatores de avaliação dos parâmetros K' e ν ajustados aos pontos determinados pelos valores de K_t para o quartzo Tanhaçu e Serra Branca.

Quartzo	Fatores de avaliação dos parâmetros	K' ($\mu m^{n'} min^{-\nu}$)	ν
Tanhaçu	Valor do parâmetro	$5,2 \cdot 10^{-3}$	0,288
	EP	$4,1 \cdot 10^{-3}$	0,138
	ε (%)	79,7	48,0
	ID	0,938	
	R^2	0,496	
Serra Branca	Valor do parâmetro	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,606
	EP	$7,0 \cdot 10^{-4}$	0,084
	ε (%)	53,6	13,8
	ID	0,985	
	R^2	0,944	

4.1.4 Quartzo com tamanho 38x75 μm : ajuste com a função K_t

A Figura 32a apresenta os ajustes da Eq. 76 às distribuições de tamanhos resultantes da moagem do quartzo Serra Branca, na faixa 38x75 μm , moído a 300 rpm. Observa-se uma redução significativa de tamanho de partícula entre 2 e 4 min de moagem. Porém, de 4 a 30 min, a distribuição de tamanhos não sofreu modificações significativas, pois os desvios padrão se sobrepõem. Isso pode ser melhor observado ao se comparar as figuras 32a e 32b, que

mostram as curvas de distribuição, para os tempos de 8, 15 e 30 min, compreendidas entre as curvas de 2 e 4 min de moagem. Isto indica que não houve fragmentação significativa entre 8 a 30 min. Isso pode ser explicado pela maior resistência à fratura das partículas parcialmente fragmentadas após 4 min de moagem; provavelmente devido a uma menor densidade de microtrincas existentes em seu volume. Deste modo, um estágio de latência surgiu entre 4 e 30 min, em que, a moagem não produziu fragmentação expressiva, mantendo a distribuição de tamanhos sem variações significativas. MANLAPIG, SEITZ e SPOTTISWOOD (1979) apresentaram em seu trabalho resultado semelhante a este para a moagem autógena. Os autores observaram estágios em que o tamanho de partícula foi reduzido lentamente por esforços de atrito/abrasão (estado de latência) e curtos intervalos de tempo de fragmentação massiva, produzida por impacto. Outro estado de latência é observado na Figura 32, no qual os desvios padrão das curvas de distribuição de tamanho se sobrepõem entre 240 e 960 min, evidenciando que o limite de moagem foi atingido.

A Tabela 33 mostra os valores dos parâmetros da Eq. 76 e os respectivos fatores de avaliação do ajuste do modelo. Os valores de R^2 estão próximos de 1 para todos os tempos de moagem e os valores de ε , relacionados ao parâmetro n' , ficaram abaixo de 6%; indicando um bom nível de confiabilidade. Para a função K_t , ε apresentou valores elevados até 30 min de moagem, ficando abaixo de 10% após este tempo. Os valores de ID ficaram próximos de 1, indicando que pode existir relação de dependência entre n' e K_t .

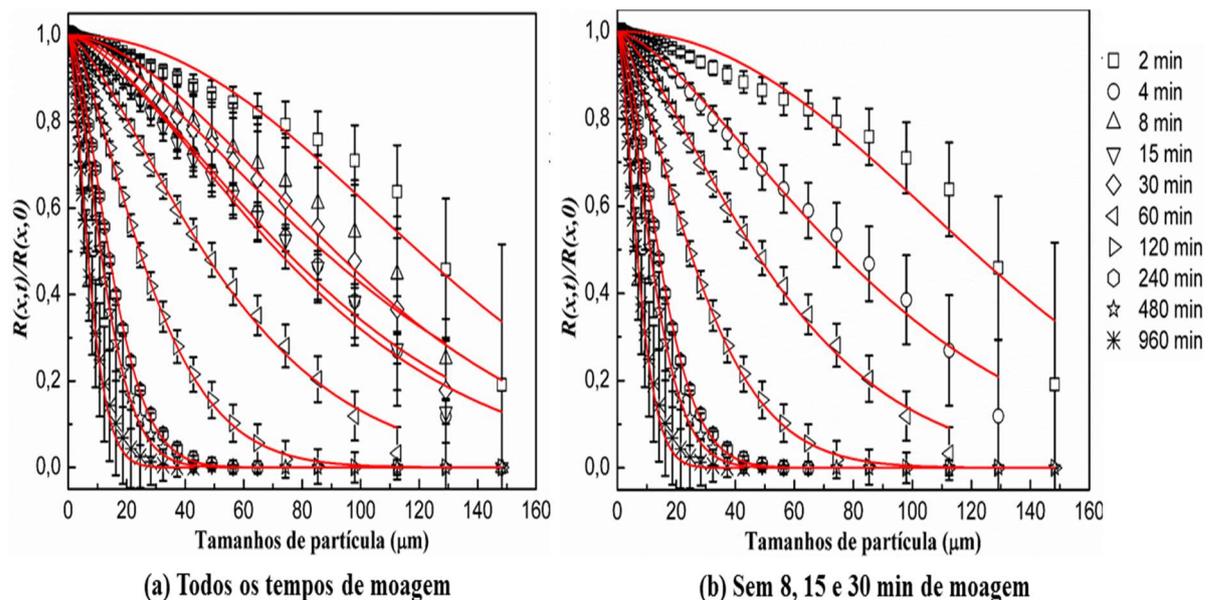


Figura 32 – Ajuste do modelo cinético às distribuições de tamanhos de quartzo moído a 300 rpm em diferentes tempos de moagem, normalizadas pela fração retida da alimentação, na faixa de $38 \times 75 \mu\text{m}$.

Tabela 33 – Fatores de avaliação para a função K_t e o parâmetro n' do modelo cinético ajustado às distribuições de tamanhos resultantes da moagem do quartzo Serra Branca na faixa de 38x75 μm .

Tempo de moagem (min)	n'	EP	ε (%)	K_t ($\mu\text{m}^{-n'}$)	EP	ε (%)	ID	R^2
2	2,11	0,119	5,6	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	56,0	0,996	0,958
4	1,48	0,030	2,0	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	12,7	0,988	0,994
8	1,73	0,087	5,1	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	39,4	0,992	0,967
15	1,49	0,043	2,9	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	18,6	0,988	0,989
30	1,50	0,040	2,7	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	17,7	0,990	0,989
60	1,40	0,016	1,1	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	6,1	0,981	0,998
120	1,46	$8,5 \cdot 10^{-3}$	0,6	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	2,8	0,974	0,999
240	1,61	0,010	0,6	0,010	$2,8 \cdot 10^{-4}$	2,7	0,968	0,999
480	1,51	0,015	1,0	0,018	$6,8 \cdot 10^{-4}$	3,8	0,958	0,999
960	1,51	0,032	2,1	0,040	$2,6 \cdot 10^{-3}$	6,5	0,932	0,997

A Figura 33 apresenta a análise da dispersão da distribuição granulométrica (x_{90}/x_{10}) e os valores de ε relacionados com a função K_t e o parâmetro n' em função do tempo de moagem. Os intervalos de tempo considerados foram: 2, 4, 60, 120, 240, 480 e 960 min. Os tempos de 8 a 30 min não foram considerados, pois não ocorreu fragmentação significativa do material neste intervalo, conforme mostrado na Figura 32. Observa-se, que tanto os valores de ε da função K_t (Figura 33a) quanto os do parâmetro n' (Figura 33b) apresentam uma tendência crescente para uma dispersão de tamanhos decrescente com o tempo de moagem. O mesmo comportamento foi observado para o calcário e quartzo na faixa de 75x150 μm .

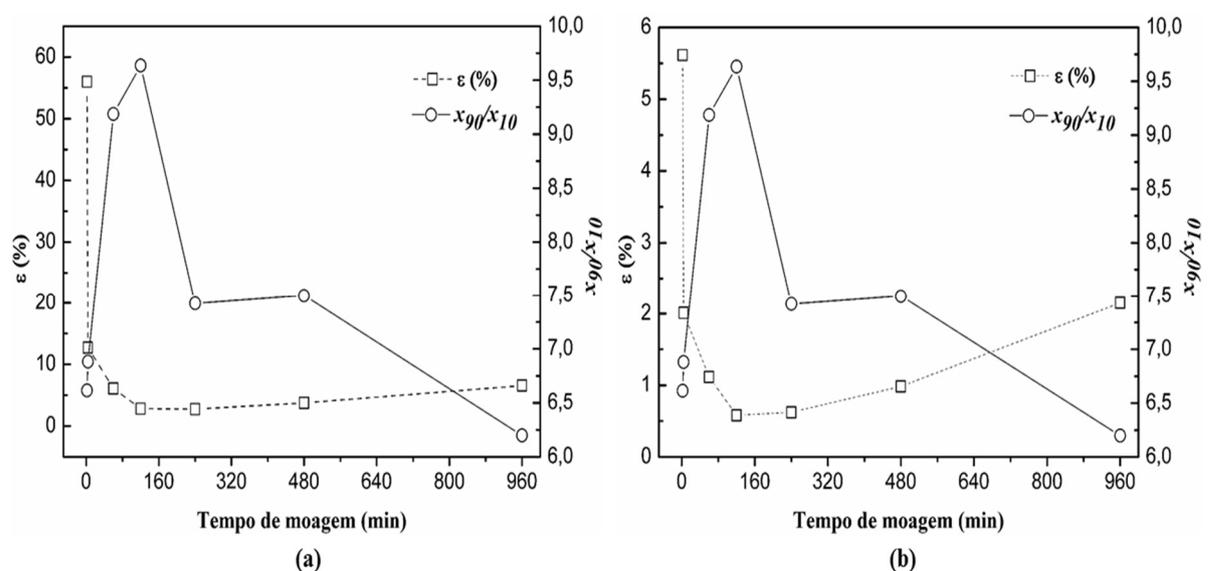


Figura 33 – Análise do parâmetro x_{90}/x_{10} e do erro do ajuste (ε) da (a) função K_t e de (b) n' para o quartzo na faixa de 38x75 μm em função do tempo de moagem.

Após analisar a variação dos valores de ε em relação à dispersão de tamanhos, realizou-se os procedimentos necessários para a eliminação das relações de dependência nos ajustes referentes ao intervalo de 2 a 30 min de moagem, conforme procedimento na Figura 18. Neste intervalo os valores de K_t apresentaram incerteza elevada e não poderiam ser utilizados nos ajustes da Eq. 75. Os valores de n' foram fixados e novos ajustes da Eq. 76 foram realizados. A Tabela 34 mostra os valores de K_t e dos fatores de avaliação resultantes dos novos ajustes. Os valores de K_t foram praticamente os mesmos daqueles apresentados na Tabela 33, porém, com um valor de $\varepsilon < 10\%$. Isso mostra que as relações de dependência foram a principal causa da elevada incerteza apresentada por K_t neste intervalo.

Tabela 34 - Fatores de avaliação para a função K_t do modelo cinético, reajustado às distribuições de tamanhos resultantes da moagem do quartzo na faixa de 38x75 μm , para n' fixo.

Tempo de moagem (min)	n'	$K_t (\mu\text{m}^{-n'})$	EP	ε (%)	ID	R^2
2	2,11	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-7}$	3,5	0	0,958
4	1,48	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	1,3	0	0,994
8	1,73	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	3,4	0	0,967
15	1,49	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	2,0	0	0,990
30	1,50	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	1,8	0	0,989

A Figura 34 mostra o ajuste da Eq. 75 aos valores de K_t dados nas tabelas 33 e 34. Nesta figura, foram considerados os mesmos intervalos de tempo da Figura 33. Observa-se que a curva se ajustou bem aos valores da função K_t . A Tabela 35 mostra os resultados do ajuste da Eq. 75. Nela, pode-se observar que R^2 possui valor próximo de 1, indicando ajuste satisfatório do modelo. O valor de ε para K' ficou acima de 10%, enquanto para ν , o valor ficou igual a 6%. O valor de ID , acima de 0,99, indica que está ocorrendo sobreparametrização e que o valor de ν deve ser fixado para a eliminação da dependência entre os parâmetros. A Tabela 35 mostra, entre parêntesis, os novos valores de K' e os fatores de avaliação do reajuste da Eq. 75 para ν fixo. Tanto o valor de ε quanto o de R^2 foram satisfatórios, indicando que o modelo cinético foi adequado em seus ajustes aos pontos experimentais para esse material. Nota-se que o valor de ν é praticamente igual a 1, o que indica que $n = m$, conforme pode ser observado na Figura 6b. Nesta condição, o modelo de NAKAJIMA e TANAKA (1973) tende a uma solução da equação da moagem por batelada dada pela condição de compensação, que é determinada sem a utilização de aproximações matemáticas. Desta forma, o erro de ajuste (ε) é mínimo, pois a discrepância máxima e os demais erros relacionados às aproximações são nulos. Vale salientar

que a condição de compensação é uma formulação limite, quando ν tende a 1 e, portanto, não é o modelo cinético proposto por NAKAJIMA e TANAKA (1973).

Comparado ao calcário e quartzo na faixa de 75x150 μm , o ajuste do modelo cinético para o quartzo com tamanho de 38x75 μm foi o de melhor qualidade. Neste ajuste, além de apresentar menores valores de ε para o parâmetro n' , também, apresentou o maior valor de R^2 . Além disso, apresentou os menores valores de ε dentre os ajustes da Eq. 75 com $R^2 > 0,9$.

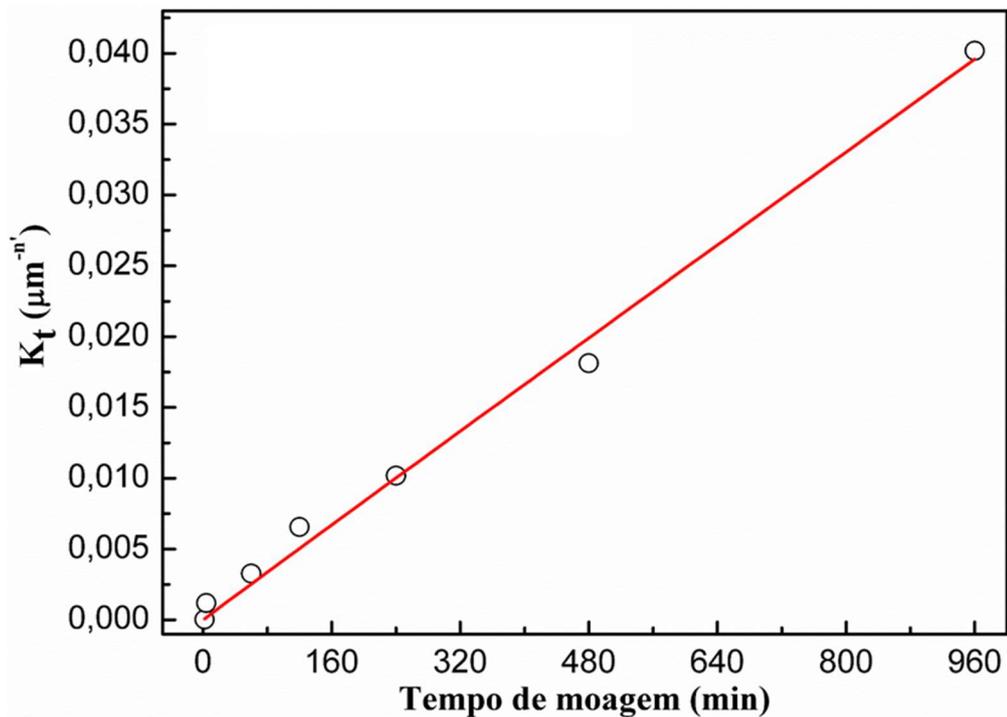


Figura 34 - Curva ajustada aos pontos determinados para a função K_t em função do tempo de moagem do quartzo Serra Branca na faixa de 38x75 μm .

Tabela 35 - Fatores de avaliação dos parâmetros K' e ν ajustados aos pontos determinados para a função K_t do quartzo Serra Branca na faixa de 38x75 μm .

Fatores de avaliação dos parâmetros	K' ($\mu\text{m}^{n'} \text{min}^{-\nu}$)	ν
Valor do parâmetro	$4,4 \cdot 10^{-5}$ ($4,4 \cdot 10^{-5}$)*	0,991 (0,991)
EP	$1,7 \cdot 10^{-5}$ ($1,1 \cdot 10^{-6}$)	0,059 (0,000)
ε (%)	39,3 (2,5)	6,0 (0,0)
ID		0,995 (0,000)
R^2		0,994 (0,994)

* Novos ajustes com alguns parâmetros fixados.

4.1.5 Considerações complementares

As diferenças observadas na qualidade dos ajustes do modelo cinético podem ser explicadas pelas limitações do modelo apresentadas na Tabela 2. Estas limitações causam menor efeito para materiais com alimentação e produtos com grande dispersão de tamanhos, para grandes tempos de moagem (com redução significativa de tamanho) e com grandes valores de *top size*. Além disso, a limitação dada pela Eq. 53, também, mostra que, em pequenos tempos de moagem e/ou alimentação em granulometria mais fina são essenciais para reduzir o valor da discrepância máxima, apresentada na Figura 6b. Nestas condições, o ajuste do modelo cinético é de melhor qualidade.

A Tabela 36 apresenta as variáveis granulométricas das amostras de calcário e os fatores de avaliação do ajuste das equações 75 e 76. Para o calcário, a moagem a 100 rpm foi insuficiente para reduzir o tamanho das partículas nos menores tempos de moagem, aumentando a proporção da discrepância máxima e, conseqüentemente, aumentando o erro do ajuste. A 150 rpm a qualidade do ajuste foi um pouco melhor, mas não satisfatória. Para esta velocidade o material apresentou distribuições granulométricas nem tão grossas quanto aquelas para 100 rpm e nem tão finas quanto para 200 e 300 rpm. Isso manteve o *top size* ainda em um tamanho satisfatório e uma menor proporção da discrepância máxima. As condições de moagem a 200 e 300 rpm causaram rápida redução de tamanho, até próximo do limite de moagem, aumentando, assim, o erro de ajuste.

A Tabela 37 apresenta as variáveis granulométricas das amostras de quartzo Tanhaçu e Serra Branca e os fatores de avaliação do ajuste do modelo cinético. Para o quartzo na faixa de 75x150 μm , as variáveis granulométricas desfavoráveis impactaram de forma mais relevante os fatores de avaliação do que as variáveis favoráveis no ajuste do modelo cinético. Na faixa de 38x75 μm , a qualidade do ajuste praticamente não foi influenciada pela discrepância máxima, por causa de uma alimentação com granulometria mais fina que, conseqüentemente, apresentou um valor para o parâmetro ν próximo a 1. Isso implica que $m = n$ e o modelo cinético é dado pela condição de compensação.

A Figura 35 mostra os valores de ε em função de x_{90}/x_{10} considerando todos os resultados obtidos para o parâmetro n' e a função K_t dos ajustes para o calcário e quartzo. Observa-se que os pontos apresentam tendências decrescentes, reduzindo os valores de ε com o aumento da dispersão de tamanhos. Essa figura mostra a importância da dispersão de tamanho

na qualidade do ajuste do modelo cinético aos pontos experimentais, que é de fundamental importância para determinar os limites de aplicação desse modelo.

Tabela 36 – Impacto de variáveis granulométricas sobre o ajuste do modelo cinético às amostras de calcário e síntese dos fatores de avaliação determinados.

Impactos e fatores de avaliação	100 rpm	150 rpm	200 rpm	300 rpm
Favorável	Grandes valores de <i>top size</i> ; dispersão crescente	Valores de <i>top size</i> ainda grandes; granulometria intermediária em relação as outras velocidades	Granulometria mais fina que reduz a discrepância máxima	Granulometria fina; dispersão crescente
Desfavorável	Granulometria ainda grosseira	Dispersão de tamanhos decrescente após 15 min; redução pouco significativa após 30 min	Pequenos valores de <i>top size</i> ; intervalos com dispersão decrescente; redução pouco significativa após 15 min	Pequenos valores de <i>top size</i> ; redução pouco significativa a partir de 7 min
ε para n'	1,5 a 20%	0,9 a 8,4%	1,6 a 3,4%	3,2 a 4,2%
ε para K'	87%	56%	49%	26%
ε para ν	23%	22%	39%	37%
R^2 Eq. 04	0,934	0,904	0,746	0,801
R^2 Eq. 05	0,891 a 0,999	0,978 a 0,999	0,998 a 0,999	0,996 a 0,998

Tabela 37 – Aspectos granulométricos do quartzo de tamanho 75x150 μm e 38x75 μm , favoráveis ou não às limitações do modelo cinético e os fatores de avaliação dos ajustes.

Aspectos e fatores de avaliação	Tanhaçu 75x150 μm	Serra Branca 75x150 μm	Serra Branca 38x75 μm
Favorável	Granulometria fina; redução significativa até 240 min	Grandes valores de <i>top size</i> ; dispersão crescente	Valores de $\nu \approx 1 \Rightarrow n = m \Rightarrow$ discrepância máxima e demais erros de aproximação nulos
Desfavorável	Pequenos valores de <i>top size</i> ; dispersão decrescente após 60 min	Granulometria grosseira; redução pouco significativa após 120 min	Não existem pontos desfavoráveis dentre os considerados
ε para n'	1,1 a 5%	0,7 a 5,7%	0,6 a 5,6%
ε para K'	80%	54%	2,5%
ε para ν	48%	14%	0%
R^2 Eq. 04	0,496	0,944	0,994
R^2 Eq. 05	0,957 a 0,999	0,962 a 0,999	0,958 a 0,999

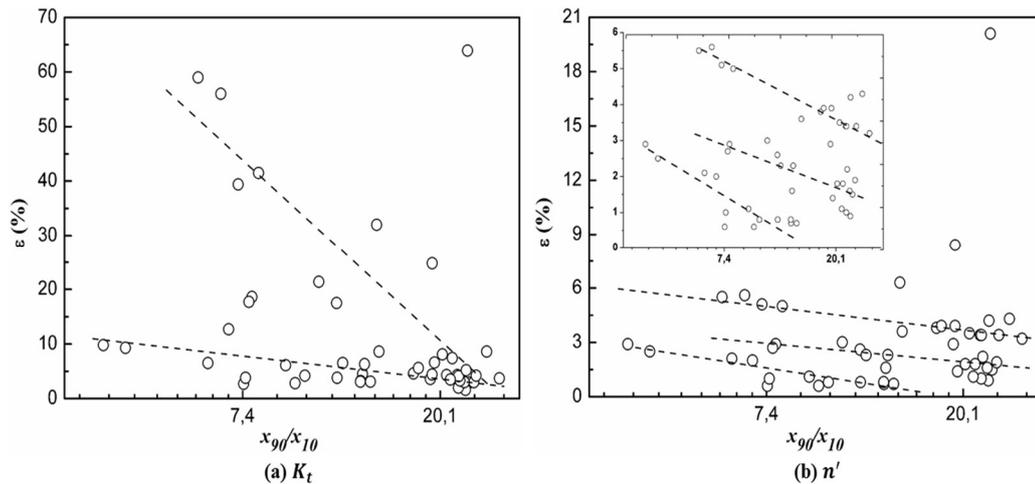


Figura 35 – Variação dos erros associados à função K_t e ao parâmetros n' resultantes dos ajustes do modelo cinético aos resultados dos ensaios de moagem com calcário e quartzo. Análise conjunta em função de x_{90}/x_{10} .

Observou-se que para a maioria dos ajustes da Eq. 75, os parâmetros K' e ν apresentaram valores elevados de ε , mesmo considerando somente os valores de baixa incerteza da função K_t . Isso pode ter causa na variação dos valores de n' com o tempo de moagem, tanto para o calcário quanto para o quartzo. Pela Eq. 73, sabe-se que ν é dado da seguinte forma: $\nu = n'/n$. No caso em que n'/n variar de forma proporcional ou não variar, ν permanece constante e, conseqüentemente, K' também, se μ e K forem constantes. Deste modo, a Eq. 75 pode apresentar um ajuste satisfatório. Porém, quando n' não varia proporcionalmente com n , ν deixa de ser uma constante e, portanto, a Eq. 75 não obtém um bom ajuste.

O parâmetro n' varia de forma inversa à dispersão granulométrica e por isso é chamado de índice de uniformidade. OPOCZKY (1976) mostrou que a variação do índice de uniformidade está relacionada com a adesão de partículas. A variação de n' em relação ao tempo de moagem, indica que as partículas passam por uma etapa de agregação (que seria uma pré-aglomeração) e, em seguida, são de fato aglomeradas, que é a etapa final do processo de aglomeração, caracterizada por forte adesão entre as partículas. Existem fatores para os quais o modelo cinético não possui fundamentação teórica, como por exemplo, uma cinética de quebra não linear, anormal e que propicia a formação de aglomerados de partículas. Então, o ajuste deste modelo pode não ser satisfatório para distribuições de tamanhos resultantes de uma moagem em que qualquer um destes fatores esteja presente. Explica-se, assim, o fato do ajuste do modelo cinético ter sido favorável somente para o quartzo Serra Branca (38x75 μm), que possui a alimentação com a menor granulometria dentre os demais materiais. Conseqüentemente, proporcionou uma maior resistência à fragmentação às partículas, impedindo a geração de finos, que são mais propícios à aglomeração.

4.2 AJUSTE DOS MODELOS ENERGÉTICOS

Conforme será visto a seguir, a relação de energia-tamanho de Walker e a relação tempo-tamanho da moagem ultrafina (STRAZISAR e RUNOVIC, 1996; MIO, KANO e SAITO, 2004) foram ajustadas aos pontos experimentais dados pelos diâmetros característicos x_{10} , x_{50} e x_{90} em função do tempo de moagem. Nesta etapa, os desvios padrão dos resultados experimentais foram considerados durante o ajuste de cada modelo.

Os resultados são apresentados em função do modelo e da natureza do material. A análise do ajuste foi realizada considerando a qualidade verificada pelos fatores de avaliação e uma análise comparativa dos parâmetros do modelo, buscando identificar diferenciações entre os materiais usados. Para discutir os resultados foram apresentadas imagens de microscopia eletrônica por varredura (MEV) e valores de dureza e tenacidade obtidos por ensaios de microdureza.

4.2.1 Ajuste da relação energia-tamanho para o calcário

A Tabela 38 mostra os diâmetros característicos com seus respectivos desvios padrão extraídos das distribuições de tamanhos de partículas resultantes da moagem do calcário. Os valores estão dispostos em função do tempo de moagem e da velocidade de revolução.

Antes da análise dos ajustes é necessário considerar que na Eq. 70 os parâmetros A e η apresentam uma relação de dependência dada pela seguinte equação:

$$A' = (\eta - 1)A. \quad (77)$$

Aqui, da mesma forma que ocorreu para o modelo cinético, os valores de A e $\eta - 1$ estão relacionados por uma relação inversamente proporcional, a qual resulta em elevados erros padrão. Para extinguir essa dependência, substitui-se a Eq. 77 na Eq. 70, fazendo com que a relação energia-tamanho tome a seguinte formulação:

$$X(t) = \frac{1}{\left[\frac{1}{X_0^{\eta-1}} + A't \right]^{1/\eta-1}}. \quad (78)$$

A Figura 36 apresenta os ajustes da Eq. 78 aos diâmetros característicos em função do tempo de moagem. Observa-se que para x_{90} , nas figuras 36b e 36c em 240 min e 120 min de moagem, respectivamente, a curva não está adequada aos pontos, apresentando valores menores do que aqueles obtidos experimentalmente. Nas figuras 36a e 36d, não foi possível visualizar diferenças entre o modelo e os pontos experimentais para o intervalo de tempo estabelecido.

Tabela 38 – Diâmetros característicos resultantes da moagem do calcário para diferentes velocidades de revolução.

Velocidade	Tempo de moagem (min)	x_{10} (μm)	dp (μm)	x_{50} (μm)	dp (μm)	x_{90} (μm)	dp (μm)
100 rpm	0	13,0	1,5	110,7	6,8	265,1	9,8
	7	16,2	3,1	101,6	9,6	235,9	23,6
	15	10,5	1,3	98,4	11,6	242,3	23,5
	30	5,2	1,1	46,0	11,4	132,2	18,9
	60	6,0	1,8	39,8	4,8	139,7	5,0
	120	3,4	0,1	21,0	0,8	81,0	3,9
150 rpm	0	13,0	1,5	110,7	6,8	265,1	9,8
	7	12,1	0,9	92,7	3,9	233,5	6,7
	15	5,6	0,1	42,2	1,1	127,9	4,7
	30	3,3	0,3	21,3	2,3	72,7	5,4
	60	2,6	0,1	12,8	0,8	49,7	2,9
	120	2,2	0,1	9,5	0,2	38,6	1,0
	240	1,8	0,1	8,0	0,7	34,7	2,2
200 rpm	0	13,0	1,5	110,7	6,8	265,1	9,8
	7	5,7	0,1	37,3	3,8	129,4	12,4
	15	2,9	0,1	15,8	0,3	64,4	0,1
	30	2,3	0,2	10,9	0,1	50,4	3,4
	60	2,0	0,3	10,2	0,4	48,2	1,0
	120	2,0	0,03	9,7	0,2	44,1	1,1
300 rpm	0	13,0	1,5	110,7	6,8	265,1	9,8
	7	3,0	0,3	12,3	0,2	54,0	1,8
	15	2,2	0,1	10,1	0,9	50,4	5,7
	30	2,0	0,04	9,5	0,7	41,5	8,0
	60	1,7	0,02	10,4	0,3	46,1	4,6

dp: desvio padrão

A Tabela 39 mostra os parâmetros da Eq. 78 e os respectivos fatores de avaliação dos ajustes. Os valores de R^2 são maiores que 0,9, com exceção dos ajustes para x_{10} e x_{50} , a 200 rpm. Os valores de ID são iguais ou próximos de 1 para todas as velocidades de revolução. Isso mostra que ocorre uma possível sobreparametrização do modelo em todos os ajustes realizados

para o calcário. Conseqüentemente, ε apresentou valores elevados ($>10\%$), principalmente para o parâmetro A' . Porém, para todos os diâmetros a 150 rpm e para x_{10} a 300 rpm, os valores de ε relacionados com o parâmetro η , ficaram $<10\%$. Conforme a Figura 18, parâmetros com baixa incerteza devem ser fixados. Em seguida, novo ajuste deve ser realizado, para que as relações de dependência sejam eliminadas e, conseqüentemente, reduzidos os valores de ε . A Tabela 39 apresenta, entre parêntesis, os resultados dos novos ajustes. Os valores de R^2 e de A' foram iguais aos obtidos nos ajustes anteriores, conseqüentemente, as curvas ajustadas são as mesmas apresentadas nas figuras 36b e 36d. Verifica-se que todos os valores de ε relacionados ao A' foram significativamente reduzidos com a fixação dos valores de η , ficando abaixo de 10%.

Até então, sabia-se que A' era somente uma função das condições operacionais e do material. A partir dos resultados na Tabela 39, observou-se que A' também varia com o diâmetro característico, decrescendo de x_{10} para x_{90} . Isso indica que os menores tamanhos de partícula possuem proporcionalmente uma maior taxa de redução do que os maiores tamanhos.

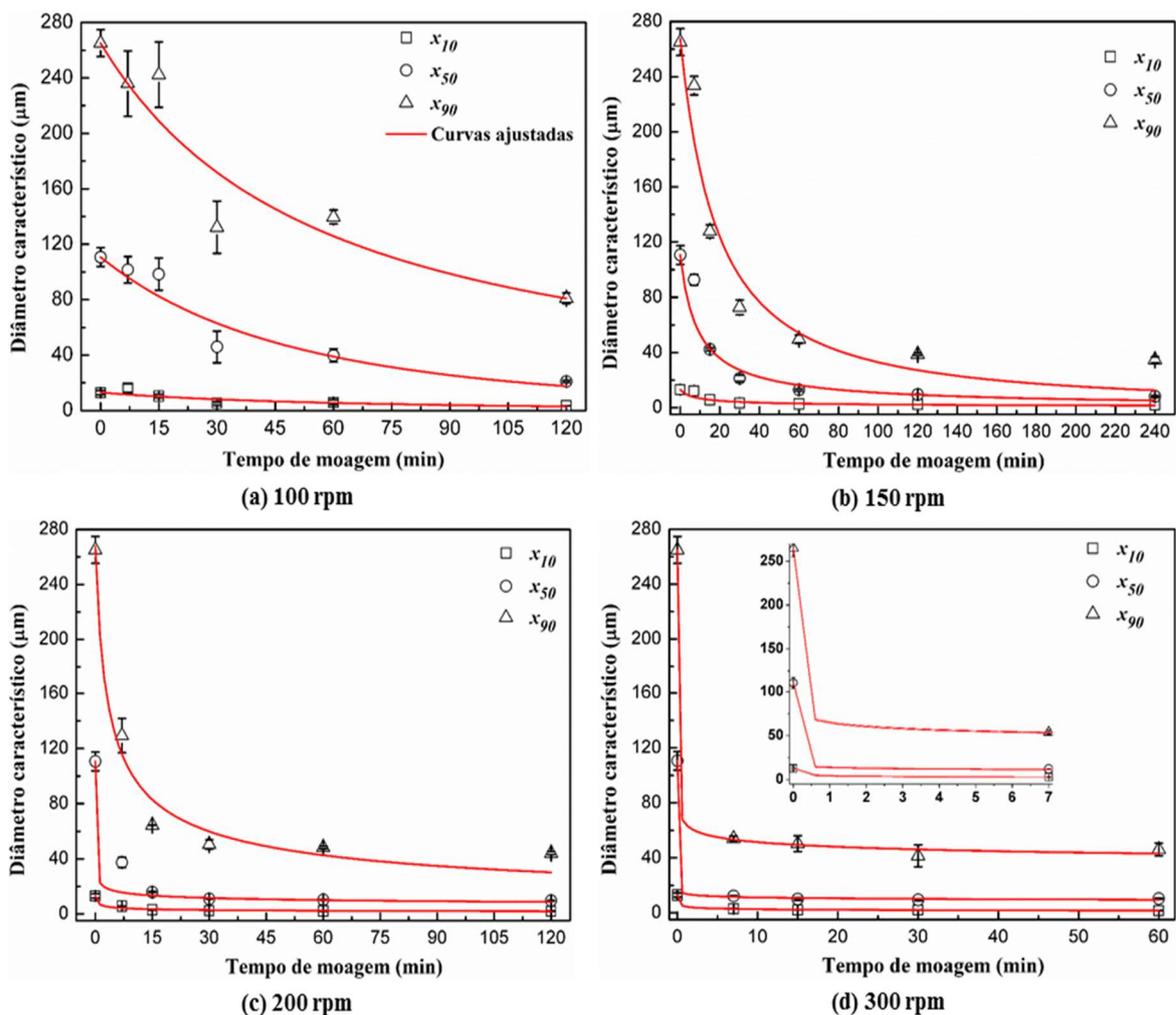


Figura 36 – Ajuste da relação energia-tamanho aos diâmetros característicos em função do tempo de moagem, para calcário moído por diferentes velocidades de revolução.

Tabela 39 - Fatores de avaliação dos parâmetros A' e η ajustados aos diâmetros característicos em função do tempo de moagem do calcário.

Velocidade	Diâmetros característicos			
	Parâmetros e Fatores de avaliação	$x_{10} (\mu m)$	$x_{50} (\mu m)$	$x_{90} (\mu m)$
100 rpm	$A' (\mu m^{1-\eta} s^{-1})$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$
	$EP (\mu m^{1-\eta} s^{-1})$	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$
	$\varepsilon (\%)$	67,7	52,0	111,4
	η	2,33	1,51	1,47
	EP	0,68	0,28	0,38
	$\varepsilon (\%)$	29,2	18,5	25,8
	ID	0,998	0,996	0,997
150 rpm	$A' (\mu m^{1-\eta} s^{-1})$	$2,0 \cdot 10^{-3}$ ($2,0 \cdot 10^{-3}$)*	$6,2 \cdot 10^{-4}$ ($6,3 \cdot 10^{-4}$)	$6,2 \cdot 10^{-5}$ ($6,2 \cdot 10^{-5}$)
	$EP (\mu m^{1-\eta} s^{-1})$	$3,8 \cdot 10^{-4}$ ($7,5 \cdot 10^{-5}$)	$2,0 \cdot 10^{-4}$ ($4,2 \cdot 10^{-5}$)	$5,0 \cdot 10^{-5}$ ($5,6 \cdot 10^{-6}$)
	$\varepsilon (\%)$	19,0 (3,8)	32,3 (6,7)	80,6 (9,0)
	η	2,89 (2,89)	2,13 (2,13)	2,32 (2,32)
	EP	0,14 (0,00)	0,13 (0,00)	0,21 (0,00)
	$\varepsilon (\%)$	4,8 (0,0)	6,1 (0,0)	9,0 (0,0)
	ID	0,958 (0,000)	0,953 (0,000)	0,986 (0,000)
200 rpm	$A' (\mu m^{1-\eta} s^{-1})$	$8,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-11}$
	$EP (\mu m^{1-\eta} s^{-1})$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
	$\varepsilon (\%)$	92,7	541,7	243,9
	η	4,59	5,84	6,09
	EP	0,93	2,27	0,63
	$\varepsilon (\%)$	20,3	38,7	10,3
	ID	0,905	0,998	1
300 rpm	$A' (\mu m^{1-\eta} s^{-1})$	$1,3 \cdot 10^{-3}$ ($1,3 \cdot 10^{-3}$)	$1,4 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{-18}$
	$EP (\mu m^{1-\eta} s^{-1})$	$4,0 \cdot 10^{-4}$ ($4,8 \cdot 10^{-5}$)	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
	$\varepsilon (\%)$	30,8 (3,7)	714,3	875,0
	η	5,73 (5,73)	12,05	10,78
	EP	0,53 (0,00)	3,02	2,36
	$\varepsilon (\%)$	9,24 (0,00)	25,1	21,9
	ID	0,980 (0,000)	0,999	1
R^2	0,973 (0,973)	0,974	0,998	

* Novos ajustes com alguns parâmetros fixados.

4.2.2 Ajuste da relação energia-tamanho para quartzo

A Tabela 40 apresenta os diâmetros característicos para as amostras do quartzo Tanhaçu e Serra Branca moídas por diferentes tempos. A Figura 37 mostra os ajustes da relação de Walker aos diâmetros característicos em função do tempo de moagem. Uma estabilização dos diâmetros característicos é observada nas figuras 37a e 37b para os maiores tempos. Na Figura 37c, esta estabilização não foi observada até 240 min.

Tabela 40 - Diâmetros característicos para as amostras do quartzo Tanhaçu e Serra Branca moídas a 300 rpm em diferentes tempos.

Quartzo	Tempo de moagem (min)	x_{10} (μm)	dp (μm)	x_{50} (μm)	dp (μm)	x_{90} (μm)	dp (μm)
Tanhaçu 75x150 μm	0	32,6	4,8	95,4	4,3	189,3	6,0
	2	21,8	2,6	85,5	1,8	174,6	3,0
	4	14,2	0,4	74,6	0,9	154,3	2,7
	8	12,2	3,5	69,7	4,6	145,1	6,4
	15	4,8	2,0	36,9	10,4	93,7	12,0
	30	4,1	1,1	35,6	6,3	83,3	13,1
	60	3,3	0,6	29,7	4,6	70,5	8,0
	120	2,0	0,1	15,3	1,3	42,3	3,8
	240	1,6	0,1	9,3	0,8	21,7	1,0
	480	2,4	0,1	4,9	0,2	9,8	0,6
	960	2,0	0,02	3,9	0,01	7,3	0,02
Serra Branca 75x150 μm	0	46,1	4,1	107,4	3,8	206,4	4,4
	2	45,1	7,0	108,4	5,7	207,3	6,6
	4	32,2	3,8	96,4	3,9	189,9	5,0
	8	12,9	4,2	58,5	11,9	130,6	17,4
	15	10,3	1,4	53,3	6,1	122,8	8,5
	30	7,6	0,8	43,3	4,6	102,1	8,3
	60	6,0	0,1	34,3	0,6	84,7	1,8
	120	4,6	0,3	24,2	2,3	61,7	3,5
	240	2,3	0,1	8,3	0,4	28,2	1,1
	480	2,3	0,1	8,7	1,2	31,5	6,1
	960	1,9	0,01	5,9	0,2	28,0	2,8
Serra Branca 38x75 μm	0	17,7	0,7	49,1	1,0	97,0	1,8
	2	12,9	2,6	42,0	4,8	85,6	8,2
	4	12,3	1,5	41,3	3,0	84,6	5,4
	8	11,8	0,5	41,3	0,7	85,3	1,0
	15	10,3	1,8	38,2	3,9	79,7	6,7
	30	10,9	0,7	40,3	1,1	83,1	1,6
	60	7,5	0,5	32,2	1,4	68,5	2,3
	120	5,0	0,1	22,0	0,4	48,0	1,1
	240	4,0	0,4	13,7	1,9	29,5	3,6

dp: desvio padrão.

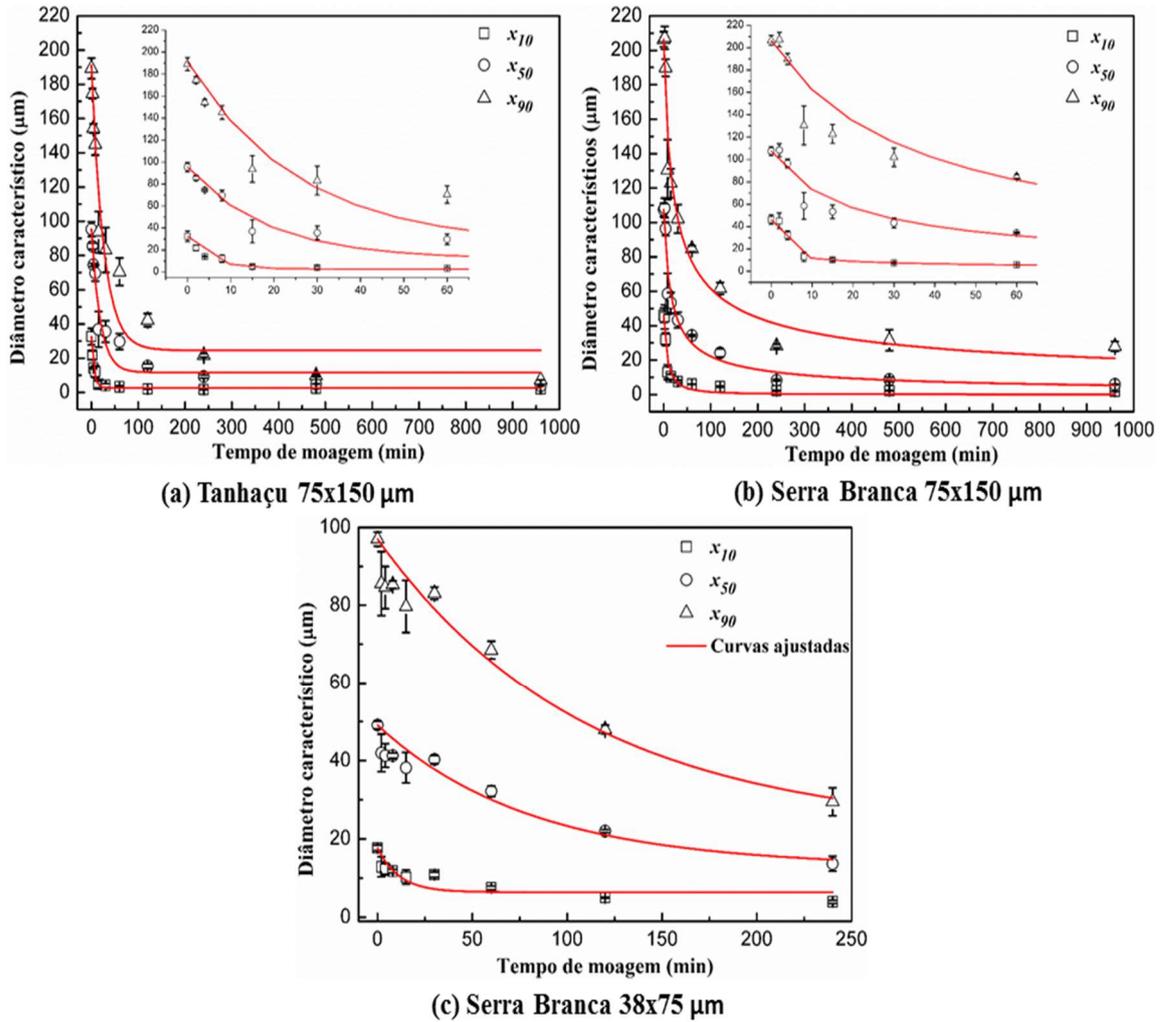


Figura 37 - Ajustes da relação energia-tamanho aos diâmetros característicos em função do tempo de moagem, para as amostras do quartzo Tanhaçu e Serra Branca moídas a 300 rpm.

A Tabela 41 apresenta os valores de A' e η com seus respectivos fatores de avaliação dos ajustes. Os coeficientes de determinação (R^2) apresentaram valores $> 0,9$ para a maioria dos resultados. Porém, os valores de ID se mantiveram próximos de 1 evidenciando sobreparametrização da Eq. 78. Conseqüentemente, os parâmetros apresentaram, para alguns dos ajustes, valores elevados de ε , principalmente para o parâmetro A' . Por outro lado, para o quartzo Tanhaçu, os ajustes para x_{50} e x_{90} , apresentaram os menores valores de ε , tanto para A' quanto para η . Para o quartzo Serra Branca (75x150 μm), somente os valores de ε relacionados ao parâmetro η ficaram em níveis aceitáveis, enquanto, que para a faixa 38x75 μm , ε ficou acima de 10% para os dois parâmetros. Para eliminar as relações de dependência entre os parâmetros A' e η , existentes nos ajustes para o quartzo Serra Branca (75x150 μm), foi necessário fixar os valores de η , que possuem baixa incerteza, para, em seguida, realizar-se novo ajuste. O mesmo procedimento não foi feito para a faixa fina do quartzo Serra Branca e

para o x_{10} do quartzo Tanhaçu, devido ao fato de que tanto A' quanto η apresentaram valores elevados de ε . Portanto, não foi possível a determinação confiável de um dos parâmetros para ser fixado. A Tabela 41 apresenta os resultados dos novos ajustes para o quartzo Serra Branca (75x150 μm), entre parêntesis. O valor de R^2 e de A' praticamente não variaram, apresentando a mesma curva ajustada na Figura 37b. Os valores de ε para o parâmetro A' , após a eliminação das relações de dependência ($ID = 0$), foram reduzidos significativamente para valores $< 10\%$. Na Tabela 41, observa-se, que os valores de A' e η decrescem de x_{10} para x_{90} . O mesmo comportamento foi observado para o parâmetro A' nos ajustes para o calcário.

Tabela 41 - Fatores de avaliação dos parâmetros A' e η ajustados aos diâmetros característicos em função do tempo de moagem.

Quartzo	Diâmetros característicos			
	Fatores de avaliação dos parâmetros	$x_{10} (\mu\text{m})$	$x_{50} (\mu\text{m})$	$x_{90} (\mu\text{m})$
Tanhaçu 75x150 μm	$A' (\mu\text{m}^{1-\eta} \text{min}^{-1})$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$
	$EP (\mu\text{m}^{1-\eta} \text{min}^{-1})$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-6}$
	$\varepsilon (\%)$	59,2	6,5	9,9
	η	4,37	2,47	2,27
	EP	0,65	0,05	0,05
	$\varepsilon (\%)$	14,9	2,0	2,2
	R^2	0,472	0,994	0,995
Serra Branca 75x150 μm	$A' (\mu\text{m}^{1-\eta} \text{min}^{-1})$	$2,2 \cdot 10^{-4}$ ($2,1 \cdot 10^{-4}$)*	$1,3 \cdot 10^{-4}$ ($1,3 \cdot 10^{-4}$)	$6,5 \cdot 10^{-5}$ ($6,6 \cdot 10^{-5}$)
	$EP (\mu\text{m}^{1-\eta} \text{min}^{-1})$	$2,6 \cdot 10^{-5}$ ($9,8 \cdot 10^{-6}$)	$6,1 \cdot 10^{-5}$ ($1,3 \cdot 10^{-5}$)	$5,0 \cdot 10^{-5}$ ($5,2 \cdot 10^{-6}$)
	$\varepsilon (\%)$	11,8 (4,7)	46,9 (9,9)	76,9 (7,9)
	η	3,5 (3,5)	2,33 (2,33)	2,16 (2,16)
	EP	0,15 (0,00)	0,17 (0,00)	0,21 (0,00)
	$\varepsilon (\%)$	4,3 (0,0)	7,3 (0,0)	9,7 (0,0)
	R^2	0,933 (0,932)	0,947 (0,947)	0,976 (0,976)
Serra Branca 38x75 μm	$A' (\mu\text{m}^{1-\eta} \text{min}^{-1})$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
	$EP (\mu\text{m}^{1-\eta} \text{min}^{-1})$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
	$\varepsilon (\%)$	56,7	163,9	200,0
	η	3,46	2,47	1,95
	EP	0,36	0,61	0,64
	$\varepsilon (\%)$	10,4	24,7	32,8
	R^2	0,966	0,962	0,950

* Novos ajustes com alguns parâmetros fixados.

4.2.3 Análise conjunta para a relação energia-tamanho

As diferenças observadas entre a qualidade dos ajustes para os materiais analisados podem ser explicadas pelas restrições conceituais do modelo energético baseado na relação energia-tamanho utilizado. Como mencionado, este modelo não considera a aglomeração inerente à moagem ultrafina a seco. A consequência direta da aglomeração é o surgimento de um limite de moagem aparente, que não é previsto por este modelo.

Nota-se, na Eq. 78, que a medida em que t cresce, os valores dos diâmetros característicos decrescem indefinidamente, sem a existência de um tamanho mínimo limite. Por não prever uma estabilização dos diâmetros característicos, os ajustes da relação energia-tamanho não foram satisfatórios para os materiais que atingiram ou ficaram próximos de atingir o limite de moagem. Considerando isso, calculou-se aproximadamente os valores do limite de moagem e do tempo necessário para atingi-lo utilizando a série de Taylor, conforme equação a seguir:

$$x_g(t) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{x_g^{(j)}(t_{\min})}{j!} (t - t_{\min})^j, \quad (79)$$

em que, x_g é o diâmetro característico com um percentual passante igual a g , por exemplo: para x_{10} , $g = 10\%$; t_{\min} é o tempo de moagem que o diâmetro característico levou para atingir o seu tamanho mínimo no intervalo de tempo utilizado. Considerou-se a expansão de $x_g(t)$ na vizinhança do ponto determinado como sendo o valor mínimo do diâmetro característico. Isto porque, neste ponto, $x_g(t)$ está próximo de uma estabilização e, portanto, as derivadas de ordem cada vez maiores tendem a zero. Derivando a Eq. 79 em t , obtém-se a seguinte expressão:

$$x_g'(t) \approx x_g'(t_{\min}) + x_g''(t_{\min})(t - t_{\min}). \quad (80)$$

Esta equação foi truncada até a derivada segunda. Supondo que t_l seja o tempo necessário para que o diâmetro atinja o limite de moagem, então, $x_g'(t_l) = 0$. Substituindo este valor na Eq. 80, obtém-se o seguinte:

$$x_g'(t_{\min}) + x_g''(t_{\min})(t_l - t_{\min}) \approx 0 \quad \therefore$$

$$t_l \approx t_{\min} - \frac{x_g'(t_{\min})}{x_g''(t_{\min})}. \quad (81)$$

Substituindo t por t_l na Eq. 79, truncada até a derivada segunda, obtém-se uma estimativa do valor do limite de moagem. Os valores de $x_g'(t_{\min})$ e $x_g''(t_{\min})$ foram calculados numericamente utilizando o software *OriginPro 8*.

A Tabela 42 apresenta os valores estimados do limite de moagem (l), do tempo necessário para que o limite seja atingido (t_l) e da relação entre o limite de moagem e o diâmetro inicial, dada por $l/x_g(0)$. A relação $l/x_g(0)$ e t_l indicam o quanto o limite de moagem é significativo em relação aos outros valores do diâmetro característico. Quanto maior for o valor de $l/x_g(0)$ e menor for t_l , mais rapidamente o diâmetro característico atinge o seu limite e, consequentemente, o ajuste da relação energia-tamanho não é satisfatório.

Observa-se na Tabela 42, que existe uma tendência dos valores de ε serem maiores para t_l pequeno e uma proporção $l/x_g(0)$ elevada. Para o calcário, os menores valores de ε foram obtidos para 150 rpm, cujos valores de t_l e de $l/x_g(0)$ foram os maiores e menores, respectivamente, comparando-se cada diâmetro característico para cada velocidade de revolução. Comportamento parecido foi verificado para o quartzo. O menor valor para t_l e o maior valor para $l/x_g(0)$ foram apresentados por x_{10} , em comparação aos diâmetros x_{50} e x_{90} do quartzo Tanhaçu. Isto refletiu em maiores valores de ε para x_{10} do que para os outros diâmetros. Para o quartzo Serra Branca, observa-se que para a faixa de 38x75 μm o valor de $l/x_g(0)$ é maior do que os observados para a faixa de 75x150 μm . Esta uma das causas dos valores de ε serem menores para a maior faixa de tamanho do quartzo Serra Branca.

Tabela 42 – Valores de ε , limite de moagem (l), tempo para se atingir o limite (t_l) e $l/x_g(0)$, utilizados na análise do ajuste da relação energia-tamanho para o calcário e quartzo.

Material		Parâmetros	x_{10}	x_{50}	x_{90}
Calcário	100 rpm	ε para A' (%)	67,7	52,0	111,4
		ε para η (%)	29,2	18,5	25,8
		t_l (min)	47,8	-	24,1
		l (μm)	5,0	-	127,9
		$l/x_g(0)$	38,5%	-	48,2%
	150 rpm	ε para A' (%)	3,8	6,7	9,0
		ε para η (%)	0	0	0
		t_l (min)	436,5	305,8	293,2
		l (μm)	1,5	7,6	33,8
		$l/x_g(0)$	11,5%	6,9%	12,8%
	200 rpm	ε para A' (%)	92,7	541,7	243,9
		ε para η (%)	20,3	38,7	10,3
t_l (min)		130,3	210,4	-	
l (μm)		2,0	9,3	-	
$l/x_g(0)$		15,4%	8,4%	-	
300 rpm	ε para A' (%)	3,7	714,3	875,0	
	ε para η (%)	0	25,1	21,9	
	t_l (min)	-	30,7	43,4	
	l (μm)	-	9,5	40,0	
	$l/x_g(0)$	-	8,6%	15,1%	
Quartzo	Tanhaçu	ε para A' (%)	59,2	6,5	9,9
		ε para η (%)	14,9	2,0	2,2
		t_l (min)	48,0	1082,9	1072,7
		l (μm)	1,7	3,8	7,0
		$l/x_g(0)$	5,2%	4,0%	3,7%
	Serra Branca 75x150 μm	ε para A' (%)	4,7	9,9	7,9
		ε para η (%)	0	0	0
		t_l (min)	-	213,8	627,4
		$l/x_g(0)$	-	7,5%	14,1%
Serra Branca 38x75 μm	ε para A' (%)	56,7	163,9	200,0	
	ε para η (%)	10,4	24,7	32,8	
	t_l (min)	300	404,6	437,3	
	$l/x_g(0)$	21,5%	16,3%	14,7%	

- Valores negativos para l ou t_l .

4.2.4 Ajuste da relação tempo-tamanho para o calcário

A Figura 38 apresenta os ajustes da relação tempo-tamanho, dada pela Eq. 67, aos diâmetros característicos em função do tempo de moagem. Nas figuras 38a, 38b e 38c, ao

contrário da relação energia-tamanho, a relação tempo-tamanho se adequou melhor em maiores tempos de moagem.

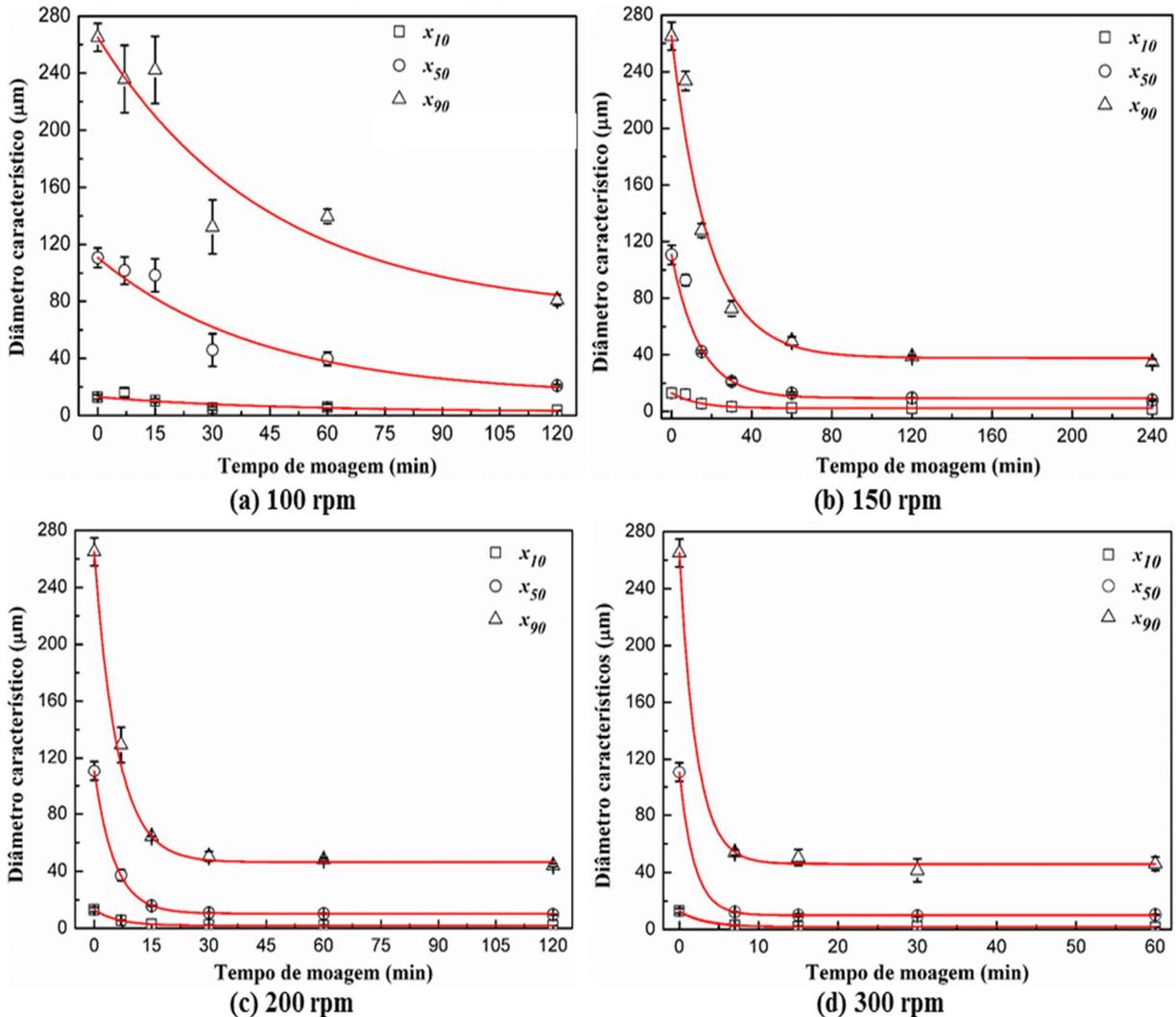


Figura 38 - Ajustes da relação de tempo-tamanho da moagem ultrafina aos diâmetros característicos em função do tempo de moagem, para calcário moído por diferentes velocidades de revolução.

A Tabela 43 apresenta os fatores de avaliação dos ajustes dos parâmetros K_p , l_{10} , l_{50} e l_{90} , que são a taxa de moagem e os limites de moagem para x_{10} , x_{50} e x_{90} , respectivamente. Os valores de R^2 se mantiveram acima de 0,9, com exceção do ajuste para o diâmetro x_{10} a 300 rpm, que ficou entorno de 0,6. Os valores de ε ficaram abaixo de 10% para a maioria dos resultados. Para x_{10} , a 100 rpm, o parâmetro K_p apresentou $\varepsilon > 10\%$, enquanto, que para o parâmetro l_{10} , $\varepsilon < 10\%$. Conforme a Figura 18, pode-se, então, fixar o valor de l_{10} para eliminar as relações de dependência entre K_p e l_{10} ; indicadas pelo valor de ID próximo de 1. O mesmo procedimento não foi tomado para x_{10} a 300 rpm devido ao fato de que o elevado valor

de ε para K_p não foi causado por relações de dependência, pois ID apresentou um valor muito pequeno. A Tabela 43 mostra, entre parêntesis, o novo ajuste para x_{10} , a 100 rpm, com $l_{10} = 3,27$. Os valores de ε para K_p ficaram abaixo de 10% após o reajuste. Isso mostrou que as relações de dependência foram a principal causa da elevada incerteza sobre o parâmetro K_p .

Tabela 43 - Fatores de avaliação da taxa de moagem (K_p) e limite de moagem (l) ajustados aos diâmetros característicos em função do tempo de moagem para o calcário.

Velocidade	Diâmetros característicos			
	Fatores de avaliação	x_{10} (μm)	x_{50} (μm)	x_{90} (μm)
100 rpm	K_p (min^{-1})	0,034 (0,034)*	0,023	0,014
	EP (min^{-1})	0,012 (0,003)	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
	ε (%)	35,3 (8,8)	20,9	26,4
	l (μm)	3,27 (3,27)	14,75	40,93
	EP (μm)	0,24 (0,00)	4,00	26,08
	ε (%)	7,3 (0,0)	27,1	63,7
	ID	0,933	0,954	0,939
	R^2	0,926	0,985	0,975
150 rpm	K_p (min^{-1})	0,076	0,071	0,054
	EP (min^{-1})	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$
	ε (%)	2,6	5,6	8,7
	l (μm)	2,23	9,44	37,75
	EP (μm)	0,09	0,45	1,91
	ε (%)	4,0	4,8	5,1
	ID	0,371	0,049	0,108
	R^2	0,987	0,968	0,967
200 rpm	K_p (min^{-1})	0,162	0,191	0,166
	EP (min^{-1})	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
	ε (%)	1,8	4,0	2,4
	l (μm)	1,98	10,32	45,53
	EP (μm)	0,02	0,20	2,45
	ε (%)	1,0	1,9	5,4
	ID	0,168	0,252	0,976
	R^2	0,997	0,975	0,991
300 rpm	K_p (min^{-1})	0,258	0,551	0,483
	EP (min^{-1})	0,079	0,016	0,038
	ε (%)	30,6	2,9	7,9
	l (μm)	1,77	10,18	46,63
	EP (μm)	0,09	0,19	1,75
	ε (%)	5,1	1,9	3,8
	ID	0,026	0,681	0,748
	R^2	0,575	0,994	0,998

* Novos ajustes com alguns parâmetros fixados.

A Figura 39 mostra os valores de l em função da velocidade de revolução. Para l_{10} , constata-se um decréscimo de seus valores com a velocidade. Os limites de moagem para x_{50} e x_{90} , aumentam de 150 para 200 rpm e se estabilizam a 300 rpm. CHEN, LIAN, *et al.* (2015) observaram um comportamento semelhante na moagem de calcita, via seca, com bolas de zircônia, em moinho planetário. Estes autores constataram que o limite de moagem cresceu para todos os diâmetros característicos quando a velocidade de revolução aumentou de 600 para 1000 rpm, indicando que as partículas formaram aglomerados maiores em velocidades maiores. Portanto, o aumento observado para l_{50} e l_{90} , na Figura 39, foi causado pela aglomeração de partículas finas sobre as grossas. Por outro lado, o aumento da velocidade de revolução resultou em uma produção de partículas finas ($< l_{10}$), que superou a taxa de aglomerações nesta faixa de tamanho. Isso causou a redução de l_{10} .

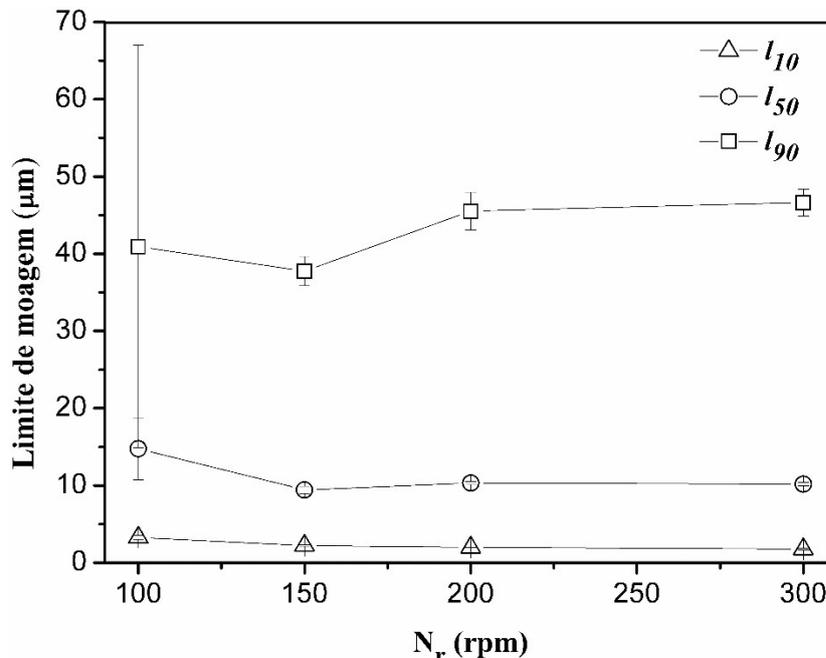


Figura 39 – Limite de moagem (l) em função da velocidade de revolução para os ajustes da relação tempo-tamanho aos diâmetros x_{10} , x_{50} e x_{90} .

4.2.5 Ajuste da relação tempo-tamanho para quartzo

A Figura 40 apresenta os ajustes da relação tempo-tamanho aos diâmetros característicos em função do tempo de moagem para o quartzo. Para a granulometria 75x150 μm , até 60 min, as curvas se adequam melhor aos diâmetros característicos determinados para

o quartzo Tanhaçu. Ao se considerar todo o intervalo (até 960 min) as curvas se adequam melhor para os diâmetros do quartzo Serra Branca. Na Figura 40c, pode-se dizer que as curvas deste modelo se adequam bem aos pontos experimentais.

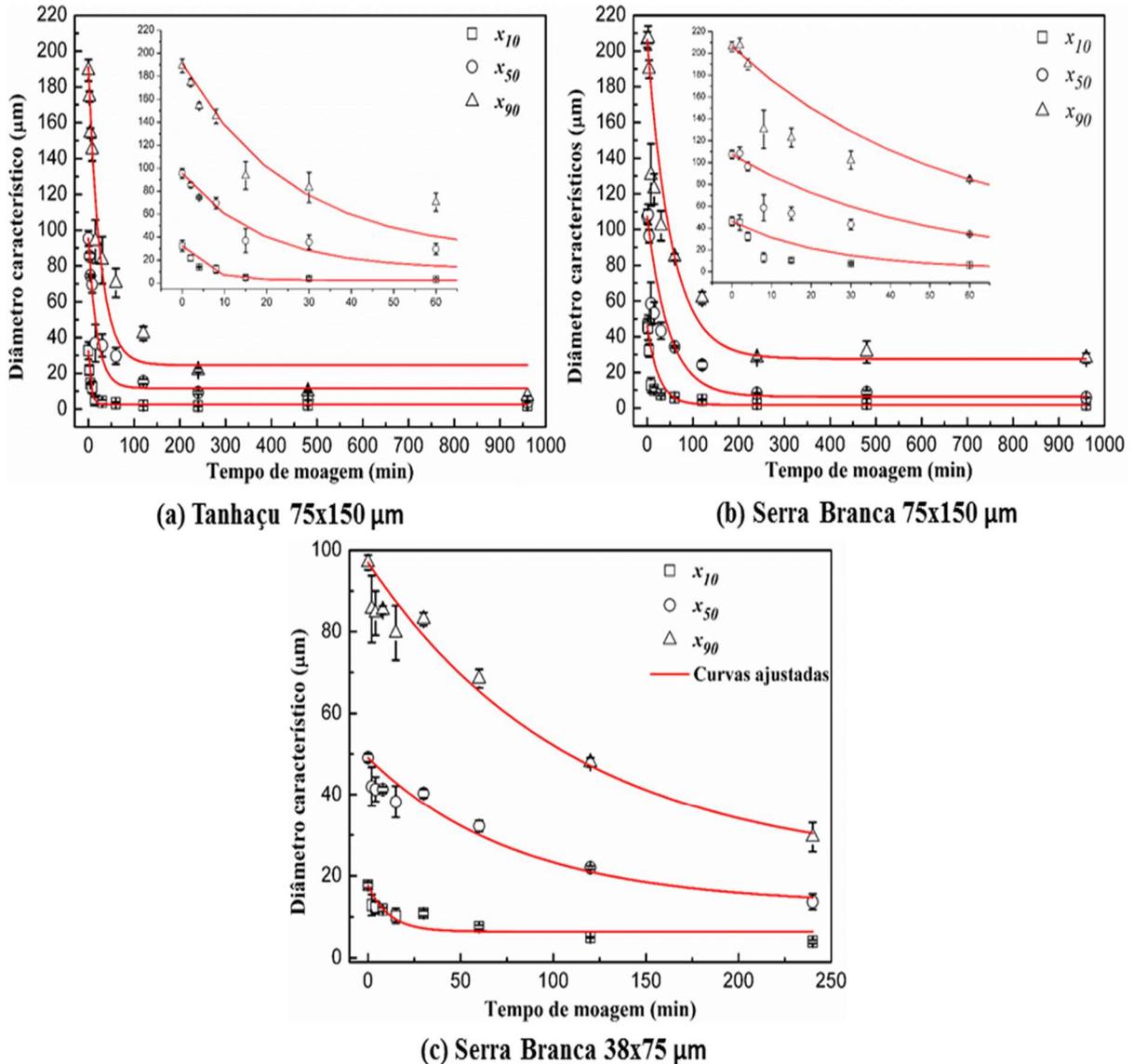


Figura 40 - Ajustes da relação de tempo-tamanho da moagem ultrafina aos diâmetros característicos em função do tempo de moagem, para os quartzos Tanhaçu e Serra Branca, nas faixas de 75x150 μm e 38x75 μm , moídos a 300 rpm.

A Tabela 44 mostra os valores dos parâmetros K_p e l com seus respectivos fatores de avaliação do ajuste. Os valores de R^2 ficaram em níveis satisfatórios para o quartzo Tanhaçu e Serra Branca, na faixa de 75x150 μm . Enquanto, que para o quartzo Serra Branca, na faixa mais fina, R^2 apresentou valores $< 0,9$. O erro de ajuste ε para o parâmetro K_p apresentou valores elevados para x_{50} e x_{90} do quartzo Tanhaçu e para todos os diâmetros característicos do quartzo Serra Branca (38x75 μm). Os valores de $\varepsilon > 10\%$ para o parâmetro l foram observados para

x_{90} do quartzo Serra Branca na faixa grossa, e para x_{50} e x_{90} do quartzo Serra Branca na faixa fina. Os valores de ID foram maiores para os diâmetros x_{50} e x_{90} do quartzo Serra Branca (38x75 μm).

Tabela 44 - Fatores de avaliação da taxa de moagem (K_p) e limite de moagem (l) ajustados aos diâmetros característicos em função do tempo de moagem para o quartzo.

Quartzo	Diâmetros característicos			
	Fatores de avaliação dos parâmetros	x_{10} (μm)	x_{50} (μm)	x_{90} (μm)
Tanhaçu 75x150 μm	K_p (min^{-1})	0,228	0,059	0,012
	EP (min^{-1})	0,018	0,012	$1,6 \cdot 10^{-3}$
	ε (%)	7,9	20,3	13,3
	l (μm)	2,00	3,90	7,30
	EP	0,04	0,04	0,10
	ε (%)	2,0	1,0	1,4
	ID	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
	R^2	0,960	0,980	0,973
Serra Branca 75x150 μm	K_p (min^{-1})	0,041	0,021	0,019 (0,019)*
	EP (min^{-1})	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$ (0,0)
	ε (%)	6,3	5,2	7,9 (0,0)
	l (μm)	1,91	6,34	27,60 (27,54)
	EP	0,06	0,53	2,96 (2,33)
	ε (%)	3,1	8,4	10,7 (8,5)
	ID	$8,4 \cdot 10^{-3}$	0,072	0,312 (0,000)
	R^2	0,838	0,978	0,982 (0,982)
Serra Branca 38x75 μm	K_p (s^{-1})	0,038	0,013	$9,3 \cdot 10^{-3}$
	EP (s^{-1})	0,011	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-3}$
	ε (%)	28,9	36,9	39,8
	l (μm)	4,85	14,40	24,09
	EP	0,34	5,64	16,08
	ε (%)	7,0	39,2	66,8
	ID	0,393	0,944	0,939
	R^2	0,912	0,955	0,947

* Novos ajustes com alguns parâmetros fixados.

Conforme a Figura 18, os valores de l não podem ser fixados (valores de ID muito pequenos). Logo, os ajustes devem ser rejeitados. Para x_{90} do quartzo Serra Branca (75x150 μm), apesar de ID possuir valor baixo, ε excede muito pouco 10%. Logo, pode-se tentar eliminar as dependências entre os parâmetros. A Tabela 44 mostra, entre parênteses, os fatores de avaliação do novo ajuste para x_{90} do quartzo Serra Branca (75x150 μm), para $K_p = 0,019$.

Observa-se, que o valor de l ficou praticamente o mesmo e o seu valor de ε foi reduzido para 8,5%.

4.2.6 Determinação da constante k'

A Figura 41 apresenta o comportamento do parâmetro K_p para x_{10} , x_{50} e x_{90} , em função da velocidade de revolução (N_r). Para esta figura foram utilizados somente os valores de K_p associados com valores de $\varepsilon < 10\%$, apresentados na Tabela 43. Nesta figura, observa-se uma tendência crescente dos valores de K_p com a velocidade de revolução. Esta mesma tendência foi observada por MIO, KANO e SAITO (2004) quando relacionaram os valores de K_p , obtidos experimentalmente, com as diferentes velocidades de revolução utilizadas nos ensaios de moagem de gibbistita em moinho planetário. Constata-se, ainda, um comportamento linear dos valores de K_p em função de N_r na escala log-log. Logo é possível dizer que:

$$K_p = \alpha N_r^d, \quad (82)$$

em que, α e d são parâmetros da equação. A Figura 41 mostra a curva ajustada pela Eq. 82 em linha cheia. Os resultados do ajuste estão apresentados na Tabela 45. Nesta tabela, pode-se perceber um valor de ID muito próximo de 1, indicando sobreparametrização da equação, resultando em elevado valor de ε para o parâmetro α . Antes de eliminar as relações de dependência e implementar novo ajuste, realizou-se a comparação entre a Eq. 82 e a Eq. 71, determinando-se as seguintes igualdades:

$$G(N_r) = \rho N_r^d; \quad (83)$$

$$\frac{\alpha}{\rho} = k \frac{(Rhd_m^3)}{W}, \quad (84)$$

em que, ρ é um parâmetro ainda não especificado. Por uma análise dimensional realizada na Eq. 84, conclui-se que ρ possui a seguinte unidade de medida: $s^{d-3} (kg/m^3)$. Nota-se, na Tabela 45, que d possui valor bem próximo de 3 e que está associado a um baixo valor de ε .

Assumindo, então, que $d = 3$, pode-se simplificar a unidade de medida de ρ para a seguinte forma: kg/m^3 . Novos ajustes para a Eq. 82 foram realizados para $d = 3$. A curva resultante deste ajuste está indicada na Figura 41 por uma linha tracejada. A Tabela 45 apresenta entre parênteses os resultados para o novo ajuste da Eq. 82 para $d = 3$. Observa-se, que o valor de ε para o parâmetro α foi reduzido significativamente, ficando abaixo de 10% após d ter sido fixado. Além disso, os valores de R^2 permaneceram próximos de 1.

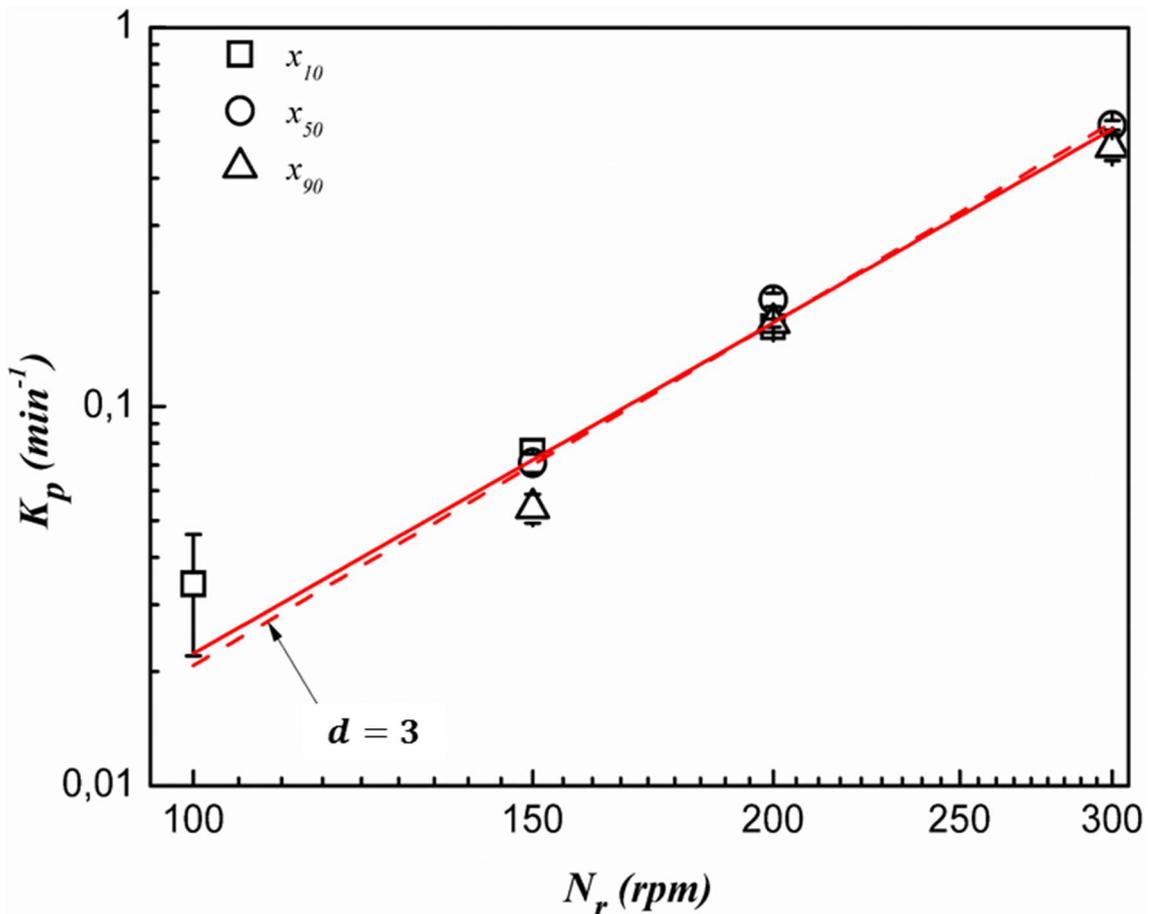


Figura 41 – Valores de K_p em função da velocidade de revolução (N_r) ajustados pela equação $K_p = \alpha N_r^d$, para d não fixado (linha cheia) e $d = 3$ (linha tracejada) fixado antes do ajuste; as barras verticais associadas a cada ponto representam o erro padrão (EP).

A partir da Eq. 84, pode-se calcular a constante k , que está associada com as propriedades mecânicas e granulometria inicial (antes da moagem) dos materiais. Sendo um parâmetro fundamental na determinação da resistência à fragmentação, de tal forma que materiais com maior k possuem uma taxa de moagem maior e, conseqüentemente, são menos resistentes à fragmentação do que materiais com menor valor de k . Portanto, a existência de

um banco de dados com valores dessa constante será de grande importância para complementar, junto às outras propriedades, a caracterização mecânica de diversos materiais.

Para o cálculo de k é necessário se conhecer os valores das variáveis operacionais R , h e d_m , dadas pela Tabela 6, e $W = 0,6$ kg, que é a massa da alíquota de calcário utilizada nos ensaios de moagem. O valor de α é dado na Tabela 45 e o de ρ ainda não é conhecido. Observa-se que a unidade de medida do parâmetro ρ é a mesma para a densidade (kg/m^3). Sabe-se que, a densidade dos corpos moedores é uma das variáveis operacionais que influenciam na cinética de quebra em um moinho planetário (MIO, KANO e SAITO, 2004; CHEN, LIAN, *et al.*, 2015). Logo, supõe-se que ρ seja proporcional à densidade dos corpos moedores (ρ_0) (aço; $\rho_0 = 7.900 \text{ kg/m}^3$), de tal forma que $\rho = C\rho_0$, em que, C é uma constante adimensional. O valor desta constante não é conhecido e, portanto, os valores de ρ e k não podem ser determinados diretamente. Deste modo, os valores de k devem ser obtidos em função de C , da seguinte forma:

$$k' = Ck = 0,96 \frac{\text{g}}{\text{J}} \pm 0,023 \frac{\text{g}}{\text{J}}. \quad (85)$$

O valor de k' é proporcional ao valor de k para calcário metamórfico, com granulometria inicial (alimentação) de $75 \times 250 \mu\text{m}$, com um erro propagado de α para k' de $\pm 2,4\%$.

Tabela 45 - Resultado do ajuste da equação $K_p = \alpha N_r^d$ aos pontos determinados pelos valores de K_p em função da velocidade de revolução (N_r) para d desconhecido e $d = 3$.

Parâmetros e fatores de avaliação	Resultado do ajuste
α (min^2)	$3,6 \cdot 10^{-8}$ ($2,1 \cdot 10^{-8}$)*
EP (min^2)	$2,2 \cdot 10^{-8}$ ($5 \cdot 10^{-10}$)
ε (%)	61,1 (2,4)
d	2,89 (3,00)
EP	0,12 (0,00)
ε (%)	4,2 (0,0)
ID	0,998 (0,000)
R^2	0,983 (0,981)

* Novos ajustes com alguns parâmetros fixados.

Para o quartzo, k' foi calculada utilização a Eq. 71 combinada com a Eq. 82, para $d = 3$, resultando na seguinte expressão:

$$K_p = kC\rho_0 N_r^3 \frac{Rhd_m^3}{W} \therefore$$

$$k' = Ck = \frac{K_p W}{\rho_0 R h (d_m N_r)^3} \quad (86)$$

Da Eq. 86 é possível obter, para cada valor de K_p , com $\varepsilon < 10\%$, um valor de k' . O quartzo foi moído com bolas de zircônia, em que $\rho_0 = 5.700 \text{ kg/m}^3$. Os valores de k' estão apresentados na Tabela 46. Para o quartzo Serra Branca, foi possível calcular os valores de k' para x_{10} , x_{50} e x_{90} . Uma média de k' foi determinada e os valores de EP (propagado de K_p para k') foram propagados para a média.

Tabela 46 – Valores de k' acompanhados dos seus respectivos erros e desvio padrão obtidos para o quartzo.

Material	Tanhaçu	Serra Branca (75x150 μm)		
	x_{10}	x_{10}	x_{50}	x_{90}
$k' \text{ (g/J)}$	0,53	0,10	0,05	0,04
EP propagado* (g/J)	0,04	0,006	0,003	0,003
Média (g/J)	0,53	0,06		
EP da média** (g/J)	-	0,002		
cv (%)	7,9	3,3		

*Erro padrão de K_p propagado para k . **Erro padrão calculado considerando EPs dos valores de k para cada diâmetro característico propagados para a média. (-) Não calculado.

Observa-se que o valor de k' para o quartzo Tanhaçu é maior do que aquele apresentado para o x_{10} do quartzo Serra Branca. Como se trata das mesmas condições operacionais, pode-se dizer que o quartzo Tanhaçu possui menor resistência a fragmentação do que o quartzo Serra Branca.

4.2.7 Análise conjunta para a relação tempo-tamanho

A qualidade do ajuste da relação tempo-tamanho está ligada principalmente ao limite de moagem, que pode variar em função das condições de moagem e da natureza do material. Constatou-se que quando o diâmetro característico fica próximo de atingir o seu limite, o parâmetro l apresenta menor incerteza do que em diâmetros que não possuem ainda um limite bem estabelecido. Para o calcário moído a 100 rpm, o ajuste da relação tempo-tamanho foi

satisfatório somente para os valores do diâmetro x_{10} . As partículas menores, com maior resistência à fragmentação, atingiram o limite mais rapidamente do que as maiores, resultando em um valor de l com baixa incerteza. Para os ensaios de moagem do calcário a 150 e 200 rpm, as partículas finas recobriram as mais grossas, protegendo-as dos impactos dos corpos moedores. Isso não ocorreu para os ensaios a 100 rpm, devida a menor quantidade de partículas finas produzidas. Este efeito, denominado de “amortecimento” (AUSTIN, LUCKIE e KLIMPEL, 1984; BILGILI e SCARLETT, 2005), reduz a taxa de fragmentação das partículas mais grossas, resultando na estabilização dos diâmetros maiores, i.e., x_{50} e x_{90} . Os valores do diâmetro x_{10} também apresentaram estabilização, causada pela maior resistência à fragmentação e possível aglomeração das partículas menores. Logo, os ajustes da relação tempo-tamanho para 150 e 200 rpm foram satisfatórios para os três diâmetros característicos analisados. A 300 rpm, o ajuste apresentou fatores de avaliação satisfatórios para x_{50} e x_{90} , não sendo adequado para x_{10} . Para esta velocidade, a energia de fragmentação disponível foi suficiente para fragmentar as partículas mais finas sem que estas atingissem o limite de moagem para o intervalo de tempo utilizado. A medida em que a quantidade de partículas mais finas fica maior, o efeito de amortecimento também aumenta. Isso resultou na estabilização dos diâmetros maiores (x_{50} e x_{90}). Conseqüentemente, a relação tempo-tamanho se ajustou com menores incertezas relacionadas ao parâmetro l .

O ajuste da relação tempo-tamanho para o quartzo Tanhaçu (75x150 μm) foi satisfatório somente para o diâmetro x_{10} . Duas hipóteses podem ser consideradas para explicar este resultado: (i) partículas menores atingem o tamanho limite de moagem antes das maiores; (ii) partículas mais finas são mais suscetíveis à aglomeração entre si do que com partículas grossas. Na primeira hipótese, é necessário que a quantidade de partículas finas seja pequena; caso contrário poderia ocorrer estabilização dos diâmetros x_{50} e x_{90} pelo efeito de amortecimento. De acordo com a Tabela 40 foi verificado que após 960 min de moagem, 50% das partículas do quartzo Tanhaçu possuem tamanho inferior a 3,9 μm ; enquanto que após 120 min a 100 rpm, apenas 10% das partículas de calcário eram < 3,4 μm . Isso sugere que a fração de finos do quartzo Tanhaçu seria suficiente para recobrir as partículas grossas; causando a estabilização dos diâmetros x_{50} e x_{90} . Como isso não ocorreu (ver Tabela 40), conclui-se que as partículas finas se aglomeraram entre si diminuindo as chances de recobrimento das mais grossas.

Para os ajustes do quartzo Serra Branca (75x150 μm), observa-se, que os fatores de avaliação apresentaram valores satisfatórios para todos os diâmetros característicos. Os maiores diâmetros foram estabilizados pelo efeito de amortecimento e os menores pela maior resistência

à fragmentação das partículas finas. Na comparação dos valores de k' , foi verificado que o quartzo Serra Branca é mais resistente à fragmentação do que o Tanhaçu para a granulometria 75x150 μm . Conseqüentemente, o quartzo Tanhaçu produziu uma maior quantidade de finos, confirmando a hipótese deste quartzo apresentar uma aglomeração preferencial de partículas finas.

Para os ajustes do quartzo Serra Branca (38x75 μm), observou-se que o parâmetro l do diâmetro x_{10} , apresentou $\varepsilon < 10\%$. Porém, K_p apresentou valor de ε elevado, causado por uma variação decrescente de x_{10} menor do que a prevista pela relação tempo-tamanho. Por sua vez, a fragmentação das partículas maiores desta faixa de tamanho não foi influenciada pelo efeito de amortecimento, fazendo com que os diâmetros x_{50} e x_{90} continuassem a decrescer com o tempo de moagem.

4.2.8 Análise conjunta para os modelos energéticos

A Tabela 47 apresenta quais foram as condições de moagem testadas em que o ajuste de cada modelo energético foi satisfatório. Observa-se que a relação tempo-tamanho obteve mais resultados satisfatórios (13) do que a relação energia-tamanho (9), dentre as 29 condições analisadas. Conforme discutido anteriormente, o limite de moagem foi o principal parâmetro para explicar a qualidade dos ajustes dos modelos energéticos. Os materiais que atingiram o limite moagem para os diâmetros característicos para determinadas condições, foram melhores ajustados pela relação tempo-tamanho do que pela relação energia-tamanho. Desta forma, pode-se prever para quais materiais e condições de moagem poderiam ser ajustados os modelos energéticos. A Tabela 48 mostra quais combinações, de resistência à fragmentação e velocidade de revolução, os modelos energéticos podem apresentar ajuste satisfatório.

No estabelecimento do limite de moagem pelos materiais foram levantados três efeitos principais, quais sejam: aumento da resistência à fragmentação pela redução do tamanho de partícula; efeito de amortecimento; efeito de aglomeração. Imagens de MEV foram utilizadas para verificar a existência destes efeitos. As figuras 42 e 43 apresentam as imagens de MEV para o calcário e quartzo. Na Figura 42, observa-se que as partículas mais grossas não estão recobertas por partículas finas, indicando a ausência do efeito de amortecimento. Mesmo assim, os valores dos diâmetros característicos reduzem em taxas cada vez menores com o tempo de moagem, conforme pode ser visto nas figuras 38 e 40. Na Figura 43 é possível perceber o efeito

de amortecimento e a aglomeração de partículas. Conforme pode ser visto nas figuras 43a e 43b observa-se que as partículas maiores apresentam uma superfície de aspecto rugoso e forma arredondada, indicando que estas estão recobertas por partículas finas, confirmando o efeito de amortecimento e/ou aglomeração. Na Figura 43c, observa-se pouca ou quase nenhuma partícula fina aderida às superfícies das partículas grossas, apresentando estas um aspecto pontiagudo. Isso confirma a ausência do efeito de amortecimento para o quartzo Tanhaçu. Tanto para o calcário quanto para o quartzo é possível observar aglomerados de partículas com tamanho < 10 μm . Conclui-se que o efeito de amortecimento e a aglomeração de partículas foram as principais causas dos diâmetros característicos atingirem o limite de moagem.

Tabela 47 – Resultados dos ajustes realizados com os modelos energéticos.

Material	Velocidade (rpm)	x_{10}	x_{50}	x_{90}
Calcário	100	<i>TT</i>	<i>N</i>	<i>N</i>
	150	<i>ET; TT</i>	<i>ET; TT</i>	<i>ET; TT</i>
	200	<i>TT</i>	<i>TT</i>	<i>TT</i>
	300	<i>ET</i>	<i>TT</i>	<i>TT</i>
Tanhaçu	300	<i>TT</i>	<i>ET</i>	<i>ET</i>
Serra Branca (75x150 μm)		<i>ET; TT</i>	<i>ET; TT</i>	<i>ET; TT</i>
Serra Branca (38x75 μm)		<i>N</i>	<i>N</i>	<i>N</i>

ET – ajuste satisfatório para a relação energia-tamanho; *TT* – ajuste satisfatório para a relação tempo-tamanho; *N* – para nenhum dos modelos energéticos o ajuste foi satisfatório.

Tabela 48 – Síntese da influência da resistência à fragmentação do material e da velocidade de revolução sobre a qualidade do ajuste dos modelos energéticos.

Resistência à fragmentação	Relação energia-tamanho	Relação tempo-tamanho
Baixa	<ul style="list-style-type: none"> • Manter a velocidade baixa: a velocidade deve ser reduzida até que a energia não seja mais suficiente para realizar a fragmentação; • não manter a velocidade alta: os diâmetros atingem o limite de moagem rapidamente prejudicando o ajuste desta relação 	<ul style="list-style-type: none"> • Manter a velocidade baixa: a energia pode ser insuficiente para fragmentar as partículas após um determinado tempo de moagem; • manter a velocidade alta: os diâmetros atingem o limite de moagem rapidamente
Alta	<ul style="list-style-type: none"> • Não manter a velocidade baixa: os diâmetros atingem rapidamente o limite de moagem; • manter a velocidade alta: aumentar a velocidade para que a energia seja sempre suficiente para a fragmentação das partículas 	<ul style="list-style-type: none"> • Manter a velocidade baixa: os diâmetros atingem rapidamente o limite de moagem; • manter a velocidade alta: a velocidade deve ser alta o suficiente para que o limite de moagem seja atingido no intervalo de tempo utilizado para a moagem

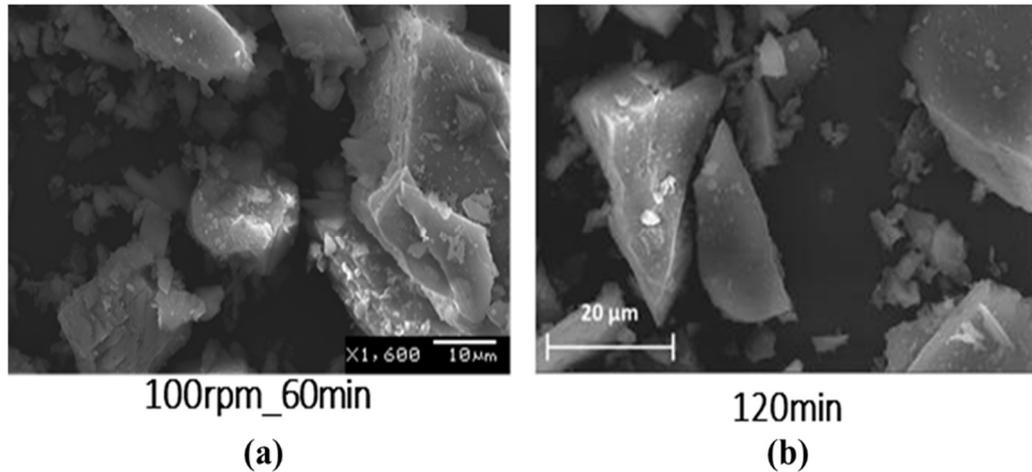


Figura 42 – Imagens de MEV para (a) calcáreo e (b) quartzo Serra Branca (38x75 µm).

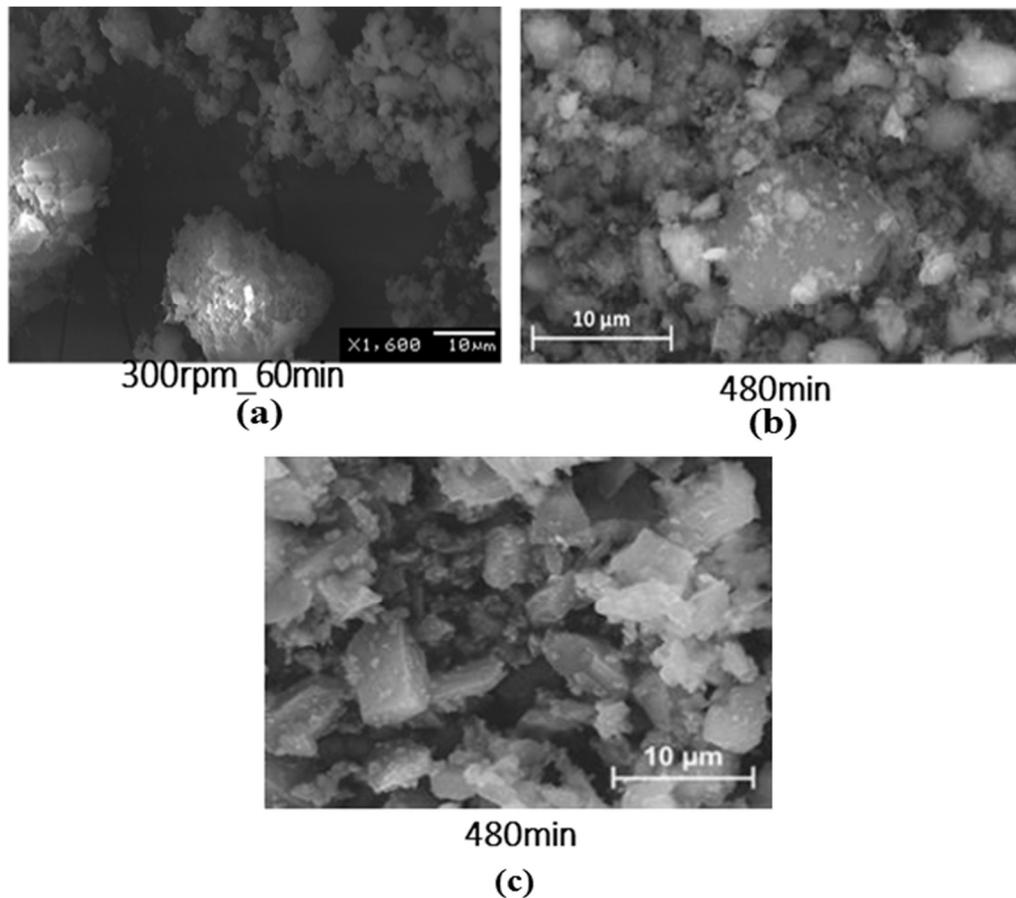


Figura 43 - Imagens de MEV para (a) calcáreo, (b) quartzo Serra Branca (75x150 µm) e (c) quartzo Tanhaçu mostrando a existência do efeito de amortecimento e da aglomeração.

A Figura 44 apresenta a comparação entre as taxas de redução do x_{50} , dada pela derivada primeira de x_{50} , em função dos valores de x_{50} para o quartzo Serra Branca nas duas faixas de tamanho. Observa-se, que para um mesmo valor de diâmetro médio, entre 40 e 50 µm, a taxa de redução do x_{50} foi maior para 38x75 µm. Isso se deve ao fato de que a moagem do quartzo Serra Branca (75x150 µm) produziu, para uma distribuição granulométrica cujo valor de x_{50}

seja igual ao da fração 38x75 μm , uma quantidade maior de partículas finas. A medida em que x_{50} diminuiu, as taxas de redução para as duas faixas de tamanho se igualaram a partir de 60 min, devido ao aumento sustentado da resistência à fragmentação das partículas. A taxa de redução continuou a diminuir até se igualar a zero, indicando que o limite de moagem foi atingido. Aparentemente, a taxa de decréscimo para 38x75 μm segue na mesma trajetória da taxa para a faixa de 75x150 μm , indicando que ambos os materiais possuem o mesmo limite de moagem.

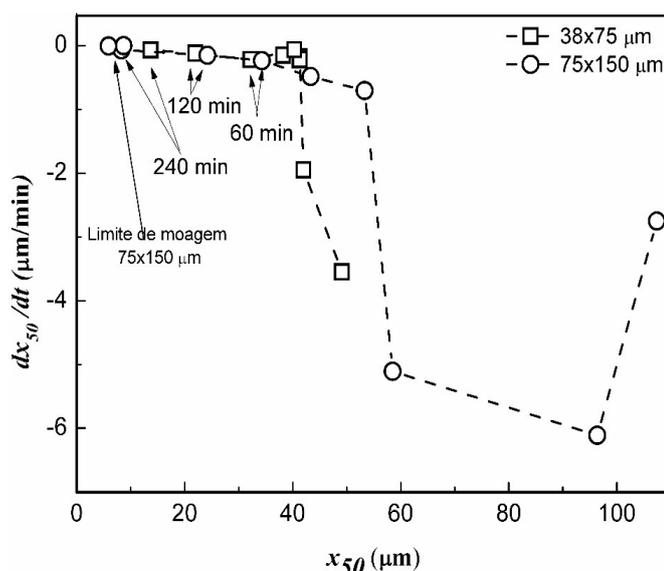


Figura 44 – Comparação entre as taxas de redução de x_{50} , do quartzo Serra Branca na faixa de 38x75 μm e 75x150 μm , em função de x_{50} .

Utilizando a relação tempo-tamanho foi possível determinar k' , que está relacionado com k , que por sua vez, é um parâmetro que representa as propriedades do material e sua granulometria. Através k' , pôde-se identificar diferenças na resistência à fragmentação dos materiais utilizados nos ensaios de moagem.

Para uma análise mais profunda, outros materiais e condições de moagem foram considerados. BARROS (2015) estudou o mesmo calcário metamórfico analisado aqui, moído em condições diferentes, e o calcário sedimentar, procedente de Jandaira (RN). A faixa de tamanho da alimentação destes minerais foi de 450x850 μm . Os ensaios de moagem para estes materiais foram realizados, via seco, no mesmo moinho planetário, com os mesmos potes e esferas de zircônia, descritos no capítulo 3 desta dissertação (BARROS, 2015).

A Tabela 49 relaciona os diferentes materiais testados, a condição de moagem e os valores de k' com a dureza Vickers (HV), a tenacidade à fratura (K1c) e dureza Mohs. Os valores de HV e K1c para o quartzo foram medidos por VASCONCELOS (2015), pelo método da indentação estática (microdureza), utilizando o microdurômetro Buehler Micromet 5103,

com uma carga de 100 gf, durante 1 minuto com penetrador Vickers. Para o cálculo de K1c, foi utilizado o módulo de Young médio dos planos cristalográficos do quartzo (1120), (1010) e (0001) igual a 86,6 GPa (GUZZO, JACOMINE e DE MELLO, 2001). Para o quartzo Serra Branca as indentações foram realizadas sobre os planos (0001) e (10 $\bar{1}$ 0), enquanto para o Tanhaçu, dois planos foram escolhidos aleatoriamente, já que este foi identificado como policristalino. Portanto, foram obtidos dois valores de HV e K1c para cada amostra de quartzo, sendo apresentados na Tabela 49 somente o maior valor de cada propriedade. Os valores dos diâmetros característicos, os resultados dos ajustes do modelo e a constante k' para estes calcários estão apresentados nas tabelas D.1 e D.2 do APÊNDICE D.

Na Tabela 49, comparando-se os valores de k' do calcário metamórfico, verifica-se que ele é maior para a maior faixa de tamanho, confirmando que esta constante é função do tamanho da alimentação. Comparando os valores de k' para o calcário metamórfico e sedimentar (450x850 μm) não foi apresentada diferença significativa, indicando que estes materiais se comportam de forma similar para a mesma granulometria de alimentação e condições de moagem. Para o quartzo, a maior resistência à fragmentação apresentada pelo Serra Branca (75x150 μm) em relação ao Tanhaçu na comparação dos valores de k' , foi confirmada pelos valores da dureza Vickers (HV) e da tenacidade à fratura (K1c) de ambas as amostras. Estas propriedades possuem menor valor para o quartzo Tanhaçu do que para o Serra Branca. Observa-se também que o calcário, sendo ele metamórfico ou sedimentar, apresenta k' maior do que a do quartzo, indicando que o calcário possui a menor resistência à fragmentação. Isso foi confirmado pelos valores de HV e K1c, que são menores para o calcário.

Tabela 49 – Valores da dureza Vickers (HV), tenacidade à fratura (K1c) e da constante k , acompanhados pelos desvios padrão (dp), para cada material testado.

Material	Faixa (μm)	Condição de moagem	k' (g/J)	EP	Dureza Mohs	HV (GPa)	dp	K1c (MPa·m ^{1/2})	dp
<i>Calcário</i>		100 a 300 rpm							
Metamórfico	75x250	Aço	0,96	0,02	3*(1)	1262 ⁽³⁾	-	0,2 ⁽⁴⁾	-
	450x850	Zircônia	2,6	0,05		1262	-	0,2	-
Sedimentar	450x850	Zircônia	2,5	0,09		1262	-	0,2	-
<i>Quartzo</i>		300 rpm							
Tanhaçu	75x150	Zircônia	0,53	0,04	7 ⁽²⁾	8158,1 ⁽⁵⁾	519,8	0,73 ⁽⁵⁾	0,1
Serra Branca	75x150	Zircônia	0,06	0,002		8640,7 ⁽⁵⁾	549,2	0,92 ⁽⁵⁾	0,1

Fontes: (1) SAMPAIO e ALMEIDA (2008); (2) ROBERTSON (1961); (3) TAYLOR (1949) – Valor médio para a calcita; (4) ATKINSON (1987) – K1c para a calcita; (5) VASCONCELOS (2015) – Foram considerados os maiores valores para cada amostra de quartzo. *Dureza Mohs para calcita.

A Figura 45 mostra os valores da constante k em função de HV e K1c para o calcário (75x250 μm) e quartzo (75x150 μm). Observa-se um comportamento decrescente de k em relação a HV e K1c, mostrando que materiais mais duros e tenazes possuem uma menor taxa de moagem quando comparados a materiais com menor valor de k' , moídos nas mesmas condições. O calcário possui uma granulometria mais grossa que o quartzo, resultando em um valor de k' maior. Porém, considerando os valores de HV e K1c para o calcário na Tabela 49, espera-se que o valor de k' para 75x150 μm ainda seja maior do que para o quartzo nesta granulometria.

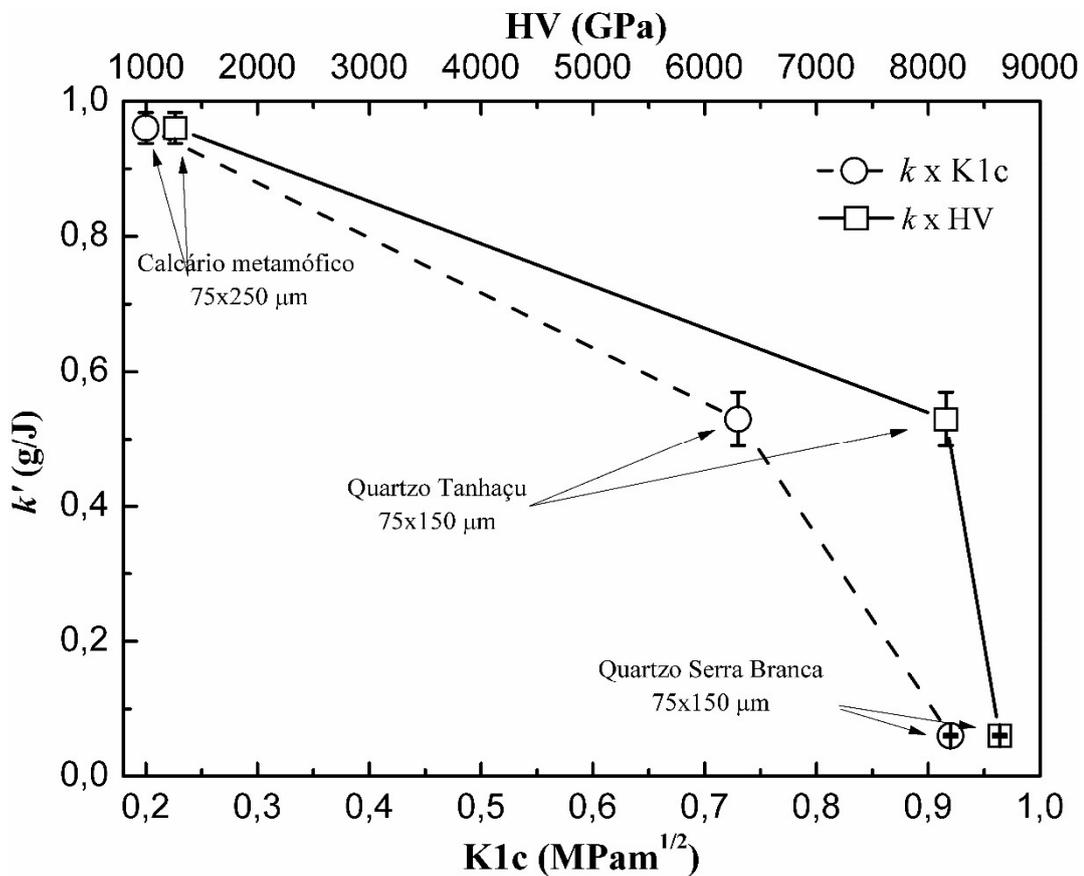


Figura 45 – Relação da dureza Vickers (HV) e a tenacidade à fratura (K1c) com os valores da constante k para o calcário e quartzo, com alimentação na faixa de 75x150 μm .

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÃO

A partir das análises dos fatores de avaliação dos ajustes dos modelos cinético e energético foi possível determinar os limites de aplicação de cada modelo considerando as condições operacionais de moagem e a natureza dos materiais. O emprego dos modelos possibilitou caracterizar a ocorrência da aglomeração e resistência à fragmentação das partículas dos materiais testados.

A avaliação do modelo cinético (Eq. 53) mostrou que os ajustes não foram satisfatórios para a maioria das condições operacionais e materiais testados. Este modelo, baseado fundamentalmente na equação da moagem por batelada, foi satisfatório somente para a condição de compensação apresentada nos ajustes aos resultados experimentais do quartzo Serra Branca na faixa de 38x75 μm . O modelo cinético apresentou diversas limitações resultantes das aproximações realizadas para sua dedução, o que comprometeu sua validade para a maioria das condições de moagem e materiais utilizados neste trabalho. Por outro lado, a aplicação do modelo cinético resultou na determinação do parâmetro n' , com incerteza satisfatória, que está diretamente associado ao índice de dispersão da distribuição de tamanho de partículas. Como n' variou em função do tempo de moagem para os dois materiais testados, pode-se concluir que eventos de aglomeração e interações mecânicas multipartículas sejam os responsáveis pelas grandes incertezas associadas aos demais parâmetros do modelo, i.e., K' e ν .

Dentre os modelos energéticos, a relação tempo-tamanho (Eq. 67) foi a que melhor se ajustou para os materiais cujos diâmetros característicos indicaram estabilização de seus valores por atingirem o limite de moagem às condições operacionais utilizadas nos experimentos. Por sua vez, a relação energia-tamanho (Eq. 61) apresentou os melhores resultados para os materiais que não mostraram tendência de estabilização dos diâmetros característicos no intervalo de tempo de moagem utilizado. Essas constatações permitem concluir que ambas as relações energia-tamanho e tempo-tamanho se complementam na descrição dos resultados experimentais aqui estudados. Logo é provável que um modelo intermediário que considere tanto o limite de moagem, dado pelo parâmetro l , quanto a taxa de redução dos diâmetros característicos, dado pelo expoente η , seja o mais recomendado para a representação dos processos de moagem ultrafina de minerais industriais.

A partir dos ajustes da relação tempo-tamanho foi possível determinar empiricamente uma relação entre a taxa de moagem e a velocidade de revolução dada pela seguinte equação: $K_p = \alpha N_r^3$. Para que esta equação fosse válida, foi considerado a existência de um parâmetro ρ_0 que pode ser igual ou proporcional a densidade dos corpos moedores. Considerando isso, foi possível determinar os valores do parâmetro k' , que caracteriza o material conforme a sua resistência à fragmentação. Para a faixa de tamanho 75x150 μm , os valores do parâmetro k' para os materiais estudados, calcário, quartzo Tanhaçu e quartzo Serra Branca, foram: 0,96 g/J, 0,53 g/J e 0,06 g/J, respectivamente. Isso mostrou que o calcário possui menor resistência à fragmentação do que o quartzo Tanhaçu e este foi menos resistente do que o quartzo Serra Branca. Tais resultados foram corroborados pelos valores de tenacidade à fratura, dureza Vickers e dureza Mohs que são maiores para o quartzo Serra Branca, em seguida para o quartzo Tanhaçu e, por último, para o calcário. A faixa de tamanho 450x850 μm do calcário apresentou valores de k' maiores do que para a faixa 75x250 μm ; confirmando o fato de grandes partículas possuírem menor resistência a fragmentação do que as menores.

Seja por uma abordagem energética ou cinética, os futuros modelos terão mais chances de descrever os processos de moagem ultrafina quando introduzirem em suas definições os seguintes elementos: variações na uniformidade da distribuição de tamanho de partícula e limite de moagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED, M. M. A contribution to new measure for evaluation of a particle size distribution. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min Metall. C)**, 116, 2007. 221-229.
- ATKINSON, B. K. **Fracture Mechanics of Rock**. London: Academic Press Geology Series, 1987.
- AUSTIN, L. G. A commentary on the Kick, Bond and Rittinger laws of grinding. **Powder Technology**, 7, 1973. 315-317.
- AUSTIN, L. G.; LUCKIE, P. T. Methods for determination of breakage distribution parameters. **Powder Technology**, 5, 1972. 215-222.
- AUSTIN, L. G.; LUCKIE, P. T.; KLIMPEL, R. R. **Process engineering of size reduction: ball milling**. Hoboken: Society of Mining Engineers, 1984.
- BALANI, P. N. et al. Influence of excipients in comilling on mitigating milling-Induced amorphization or structural disorder of crystalline pharmaceutical actives. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, 99, n. 5, 2010. 2462-2474.
- BALAZ, P. **Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering**. [S.l.]: Springer, v. XIII, 2008. 103-129 p. Disponível em: <<http://www.springer.com/978-3-540-74854-0>>.
- BARROS, F. B. M. **Moagem ultrafina do calcário em moinho planetário de bolas: influência de parâmetros operacionais sobre o tamanho, a morfologia e a cristalinidade das partículas cominuídas**. Relatório Final - PIBIC/FACEPE. Laboratório de Tecnologia Mineral/UFPE. Recife, p. 2-24. 2015.
- BILGILI, E.; SCARLETT, B. Population balance modeling of non-linear effects in milling processes. **Powder Technology**, 153, 2005. 59-71.
- BOYCE, W. E.; DIPRIMA, R. C. **Elementary differential equations and boundary value problems**. 7^a. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- BURMEISTER, C. F.; KWADE, A. Process engineering with planetary ball mills. **Chem. Soc. Rev.**, 42, 2013. 7660-7667.
- CAPECE, M.; BILGILI, E.; DAVE, R. Identification of the breakage rate and distribution parameters in a non-linear population balance model for batch milling. **Powder Technology**, 208, 2011. 195-204.
- CAPECE, M.; DAVE, R.; BILGILI, E. Influence of non-linear breakage kinetics on the attainment of self-similarity for dry milling processes. **Chemical Engineering Science**, 97, 2013. 96-107.

CHAVES , A. P.; PERES, A. E. C. **Teoria e prática do tratamento de minérios**. 2º. ed. São Paulo: Signus, v. 3, 2003. 563-639 p.

CHEN, Y. et al. Effects of rotation speed and media density on particle size distribution and structure of ground calcium carbonate in a planetary ball mill. **Advanced Powder Technology**, 26, 2015. 505-510.

CHOI, S. et al. Applications of grinding kinetics analysis to fine grinding characteristics. **Powder Technology**, 115, 2001. 209-214.

CSÓKE, B.; RÁCZ, A.; MUCSI, G. Determination of the Bond work index of binary mixtures by. **International Journal of Mineral Processing** , 123, 2013. 78-86.

DIEMER, R. B. et al. Interpretation of size reduction data via moment models. **Powder Technology** , 156, 2005. 83-94.

DIETER, G. E. Fratura. In: DIETER, G. E. **Metalurgia Mecânica**. Tradução de Antono S. S. Silva; L. H. Almeida e P. E. V. Miranda. 2ª. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S. A., 1981. p. 213-250.

EISENHAUER, J. G. Regression through the origin. **Teaching Statistics**, Autum, 25, n. 3, 2003. 76-80.

EVERSON, R. C.; EYRE, D.; CAMPBELL, Q. P. Spline method for solving continuous batch grinding and similarity equations. **Computers chem. Engng** , 21, n. 12, 1997. 1433-1440.

FADDA, S. et al. Modelling breakage and reagglomeration during fine dry in ball mill device. **Powder Technology**, 3 maio 2009. 207-216.

FATHI, M. H.; ZHRANI, E. M. Mechanical alloying synthesis and bioactivity evaluation of nanocrystalline fluoridated hydroxyapatite. **Journal of Crystal Growth** , 311, 2009. 1392-1403.

FIGUEIRA, H. V.; ALMEIDA, S. L.; LUZ, A. B. **Capítulo 4 - Cominuição**. 4º. ed. Rio de Janeiro: CETEM-MCT, 2004. 111 - 193 p.

FRITSCH. **Fritsch Pulverisette planetary ball mill models**, 2015. Disponível em: <<http://www.fritsch.de/produkte/mahlen/planetenmuehlen/pulverisette-52-classic-line/download/>>. Acesso em: 22 setembro 2015.

GARCIA, F.; BOLAY, L.; FRANCES, C. Changes of surface and volume properties of calcite during a batch wet grinding process. **Chem. Eng. J.**, 85, 2002. 177-187.

GENT, M. et al. A correlation between Vickers Hardness indentation values and the Bond Work Index for the grinding of brittle minerals. **Powder Technology**, 224, 2012. 217-222.

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. Modeling and simulation of granulation processes. In: MCGRAW-HILL PROFESSIONAL **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 8ª. ed. [S.l.]: McGraw Hill Professional, Access Engineering, 2008. Cap. 21.14.

- GUPTA, V. K. Validation of an energy–size relationship obtained from a similarity. **Powder Technology**, 249, 2013. 396-402.
- GUPTA, V. K.; KAPUR, P. C. A pseudo-similarity solution to the integro-differential equation of batch grinding. **Powder Technology**, 12, 1975. 175-178.
- GUREVITCH, L. S.; KREMER, Y. B.; FIDLIN, A. Y. Batch grinding kinetics. **Powder Technology**, 69, 1992. 133-137.
- GUZZO, P. L.; JACOMINE, L.; DE MELLO, J. D. B. Evaluation of hardness and fracture toughness in natural quartz by indentation experiments. **Proceedings of the 16th Brazilian Congress of Mechanical Engineering**, Uberlândia (MG), 02, 2001. 155-161.
- GUZZO, P. L.; SANTOS, J. B.; DAVID, R. C. Particle size distribution and structural changes in limestone ground in planetary ball mill. **International Journal of Mineral Processing**, 2014. 41-48.
- GUZZO, P. L.; TINO, A. A. A.; SANTOS, J. B. The onset of particle agglomeration during the dry ultrafine grinding of limestone in a planetary ball mill. **Powder Technology**, 284, 2015. 122-129.
- HAHN, G. J. Statistical Intervals. In: WADSWORTH, H. M. **Handbook of Statistical Methods for Engineers and Scientists**. 2^a. ed. New York: McGraw-Hill, 1997. Cap. 5, p. 5.1-5.14.
- HOGG, R. Breakage mechanisms and mill performance in ultrafine grinding. **Powder Technology**, 105, 1999. 135-140.
- HOGG, R.; DYNYS, A. J.; CHO, H. Fine grinding of aggregated powders. **Powder Technology**, 122, 2002. 122–128.
- KAPUR, P. C. The energy-size reduction relationships in comminution. **Chemical Engineering Science**, 26, 1971. 11-16.
- KAPUR, P. C. Self-preserving size spectra of comminuted particles. **Chemical Engineering Science**, 27, 1972. 425-431.
- KAPUR, P. C.; FUERSTENAU, D. W. Energy-size reduction "laws" revisited. **International Journal of Mineral Processing**, 20, 1987. 45-57.
- KHEIFETS, A. S.; LIN, I. J. Energetic approach to kinetics of batch ball milling. **International Journal of Mineral Processing**, 54, 1998. 81-97.
- KING, R. P. Comminution operations. In: KING, R. P. **Modeling & Simulation of Mineral Processing Systems**. 1^a. ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 2001. Cap. 5, p. 127-212.
- KNIEKE, C.; SOMMER, M.; PEUKERT, W. Identifying the apparent and true grinding limit. **Powder Technology**, 195, 2009. 25-30.

KOSTOGLU, M.; KARABELAS, A. J. On the self-similar solution of fragmentation equation: numerical evaluation with implications for the inverse problem. **Journal of Colloid and Interface Science**, 284, 2005. 571-581.

LEDVIJ, Originlab. **Site da © OriginLab Corporation**, 2003. Disponível em: <http://www.originlab.com/pdfs/curve_fitting_made_easy.pdf>. Acesso em: 04 fevereiro 2015.

LI, T. et al. Effects of dry grinding on the structure and granularity of calcite and its polymorphic transformation into aragonite. **Powder Technology**, 254, 2014. 338-343.

LINS, F. F.; ADAMIAN, R. Minerais coloidais, teoria DLVO estendida e forças estruturais. **CETEM/MCT/Série Tecnologia Mineral**, Rio de Janeiro, 78, 2000. 29p.

MAGDALINOVIC, N. A procedure for rapid determination of the bond work index. **International Journal of Mineral Processing**, 27, 1989. 125-132.

MANLAPIG, E. U.; SEITZ, R. A.; SPOTTISWOOD, D. J. Analysis of the breakage mechanisms in autogenous grinding. **XII International Mineral Processing Congress**, v. I, 1979.

MANTZARIS, N. V. Transient and asymptotic behaviour of the binary breakage problem. **Journal of physics a: mathematical and general**, 38, 2005. 5111-5132.

MATIJAŠIĆ, G.; GLASNOVIC, A. Batch grinding in laboratory ball mills: selection function. **Chemical Engineering and Technology**, 32, n. n° 10, 2009. 1560-1566.

MATIJAŠIĆ, G.; KURAJICA, S. Grinding kinetics of amorphous powder obtained by sol-gel process. **Powder Technology**, 197, 2010. 165-169.

MIO, H. et al. Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling. **Materials Science and Engineering**, A332, 2002. 75-80.

MIO, H.; KANO, J.; SAITO, F. Scale-up method of planetary ball mill. **Chemical Engineering Science**, 59, 2004. 5909-5916.

NAKAJIMA, Y.; TANAKA, T. Solution of batch grinding equation. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, 12, 1973. 23-25.

NOMURA, S.; TANAKA, T. Analysis of energy-size reduction relationships in batch tumbling ball mills. **Powder Technology**, 208, 2011. 610-616.

OHENOJA, K. et al. Effect of polydispersity index on the grinding limits of highly concentrated limestone suspensions. **Chemical Engineering Technology**, 37, n. 5, 2014. 833-839.

ONUMA, E.; ASAI, N.; JIMBO, G. Estimation of steady-state characteristics of closed-circuit grinding system from locked-cycle test data. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 9, n. 6, 1976. 485-488.

OPOCZKY, L. Fine Grinding and agglomeration of silicates. **Powder Technology**, Lausanne, 17, 1977. 1-7.

ORIGINLAB. Site da © **OriginLab Corporation**, 2015. Disponível em: <<http://www.originlab.com/doc/Origin-Help>>. Acesso em: 02 fevereiro 2015.

OVERBEEK, J. T. G. Interparticle Forces in Colloid Science. **Powder Technology**, 37, 1984. 195-208.

OZKAHRAMAN, H. T. A meaningful expression between bond work index, grindability index and friability value. **Minerals Engineering**, 18, 2005. 1057–1059.

PEUKERT, W.; SCHWARZER, H. C.; STENGER, F. Control of aggregation in production and handling of nanoparticles. **Chemical Engineering and Processing**, 44, 2005. 245-252.

POUJOL, I. B.; BAILON, J. P.; L'ESPÉRANCE, G. Ball-mill grinding kinetics of master alloys for steel powder metallurgy applications. **Powder Technology**, 210, 2011. 267-272.

RAMKRISHNA, D. **Population Balances: Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering**. San Diego: Academic Press, 2000.

RAO, B. V.; DATTA, A. Analysis of nonlinear batch grinding in stirred media mills using self-similarity solution. **Powder Technology**, 169, 2006. 41-48.

REID, K. J. A solution to the batch grinding equation. **Chemical Engineering Science**, 20, 1965. 953-963.

ROBERTSON, F. KNOOP HARDNESS NUMBERS FOR 127 OPAQUE MINERALS. **Geological Society of America Bulletin**, 72, 1961. 621-638.

SAKTHIVEL, S.; KRISHNAN, V. V.; PITCHUMANI, B. Influence of suspension stability on wet grinding for production of mineral nanoparticles. **Particuology**, 6, 2008. 120-124.

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. Calcário e Dolomito. In: LUZ, A. B. D.; LINS, F. A. F. **Rochas e Minerais Industriais Usos e Especificações**. 2ª. ed. Rio de Janeiro: CETEM-MCT, 2008. Cap. 16, p. 363-402.

SANTOS, B. C. D. et al. Determinação da energia específica de moagem de feldspatos da província pegmatítica do Seridó-Borborema pelo método de Bond. **IV Congresso Nacional de engenharia Mecânica**, Recife, 2006. 10p.

SANTOS, F. P. **Resolução da equação de balanço populacional pelo método de quadratura direta baseado em momentos generalizados**. Dissertação, Mestrado em Engenharia Química. UFRJ/COPPE. Rio de Janeiro, p. 96. 2010.

SANTOS, J. B. **Influência do tempo e da carga de corpos moedores na granulometria resultante da moagem ultrafina de rochas calcárias**. Relatório Final - PIBIC. Laboratório de Tecnologia Mineral/UFPE. Recife, 2009. p. 17.

SANTOS, J. B. **Análise das propriedades de quebra associadas à moagem ultrafina de calcário em moinho planetário.** Relatório Final - PIBIC. Laboratório de Tecnologia Mineral/UFPE. Recife, 2010a. p. 15.

SANTOS, M. P. A.; COSTA, C. A. Moagem de pós de carbetto de silício em moinho planetário. **Cerâmica**, 51, 2005. 392-397.

SHINOHARA, K. et al. Fine-grinding characteristics of hard materials by attrition mill. **Powder Technology**, 103, 1999. 292-296.

SHOJI, K.; LOHRASB, S.; AUSTIN, L. G. The variation of breakage parameters with ball and powder loading in dry ball milling. **Powder Technology**, 25, 1980. 109 - 114.

SINTON, C. W. **Raw Material for Glass and Ceramics: Sources, Processes and Quality Control.** New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006.

SOARES, B. R. **Influência da granulometria e da procedência do quartzo natural sobre o tamanho e a morfologia da sílica ultrafina produzida em moinho planetário.** Relatório Final - PIBIC. Laboratório de Tecnologia Mineral/UFPE. Recife, 2013. p. 15.

SOARES, B. R.; MIRANDA, G. G. **Distribuição granulométrica, morfologia e reatividade da sílica ultrafina resultante da moagem de quartzo natural em moinho planetário.** Relatório Final - PIBIC. Laboratório de Tecnologia Mineral/UFPE. Recife, 2012. p. 13.

STRAZISAR, J.; RUNOVIC, F. Kinetics of comminution in micro- and sub-micrometer ranges. **International Journal of Mineral Processing**, 44-45, 1996. 673-682.

SWAIN, J. J. Nonlinear Regression. In: WADSWORTH, H. M. **Handbook of Statistical Methods for Engineers and Scientists.** 2ª. ed. New York: McGraw-Hill, 1997. Cap. 18, p. 18.1 - 18.31.

TAKIMI, A. S. **Obtenção de superligas NiCrAlY nanoestruturadas por moagem de alta energia e sua aplicação por aspersão térmica hipersônica (HVOF).** Dissertação em engenharia. UFRGS/PPGEM. Porto Alegre, p. 91. 2004.

TAYLOR, E. W. Correlation of the Moh's scale of hardness with the Vickers's hardness numbers. **Min. Mag**, v. 28, p. 718-721, 1949.

TTD - Técnica e Tecnologia de Desintegração. **TTD moinhos planetários de ação periódica e contínua**, 2015. Disponível em: <http://ttdspb.com/pt/m_planeta/>. Acesso em: 22 setembro 2015.

VASCONCELOS, S. L. D. **Propriedades mecânicas e estruturais de quartzo natural de duas procedências:** Subsídios para análise do processo de moagem ultrafina em moinho planetário. Relatório Final. Laboratório de Tecnologia Mineral/UFPE. Recife, 2012. p. 13.

VOLLER, V. R. A note on energy-size reduction of comminution. **Powder Technology**, 36, 1983.

WELLENKAMP, F. J. Moagens fina e ultrafina de minerais industriais: uma revisão. **Série Tecnologia Mineral**, Rio de Janeiro, 75, 1999. 56p.

YOKOYAMA, T.; INOUE, Y. Selection of fine grinding mills. In: SALMAN, A. D.; GHADIRI, M.; HOUNSLOW, M. J. **Handbook of PowderTechnology, Volume 12**. [S.l.]: Elsevier B.V., v. 12, 2007. Cap. 10, p. 487-508.

YU, A. B.; STANDISH, N. A study of particle size distributions. **Powder Technology**, 62, 1990. 101-118.

ZHANG, Q.; KANO, J.; SAITO, F. Fine grinding of materials in dry systems and mechanochemistry. In: SALMAN, A. D.; GHADIRI, M.; HOUNSLOW, M. J. **Handbook of PowderTechnology**. [S.l.]: Elsevier B.V., v. 12, 2007. Cap. 11, p. 509-527.

APENDICE A – Ajuste de equações não lineares no *OriginPro 8*

A seguir é apresentado um tutorial dos procedimentos dos ajustes de equações aos dados experimentais utilizando o software *OriginPro 8*. Este tutorial corresponde a um resumo do manual de instruções disponível no site da fabricante OriginLab.

A Figura A.1 mostra os procedimentos para acessar a operação “*Nonlinear Curve Fit*”, utilizada para o ajuste de equações não lineares, a partir da janela principal do software. Primeiramente, clica-se em “*Analysis*” na parte superior da janela principal; em seguida, seleciona-se “*Nonlinear Curve Fit*” e, depois, “*Open Dialog*”. Uma janela, mostrada na Figura A.2, é aberta.

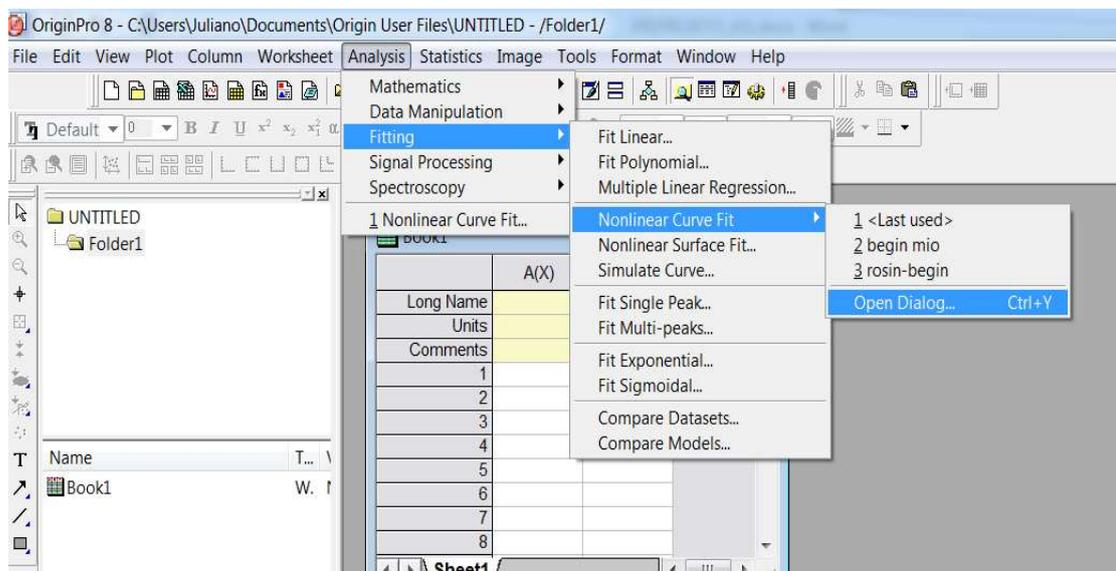


Figura A.1 – Comandos para acessar a janela de ajustes de equações no OriginPro 8.

A Figura A.2 mostra a janela de ajustes de equações. Para saber se o banco de dados possui a equação que se deseja ajustar, basta selecionar a categoria, no menu “*Category*” (Figura A.2b), (exponencial, polinomial, potência, etc.) e depois selecionar qual a função desta categoria representa a equação procurada, no menu “*Function*” (Figura A.2c). Após a escolha da função, pode-se pressionar o botão “*Fit*” que está circulado na Figura A.2a e o ajuste da equação é executado.

Caso não tenha sido possível encontrar função compatível com a equação procurada, deve-se criá-la. Ainda na janela de ajuste, clicar no botão “*Create/edit fitting functions*” indicado na Figura A.2a. Irá abrir uma janela (“*Fitting Function Organizer*”) na qual se poderá

criar ou até mesmo editar as funções preexistentes no banco de dados, conforme mostrado na Figura A.3.

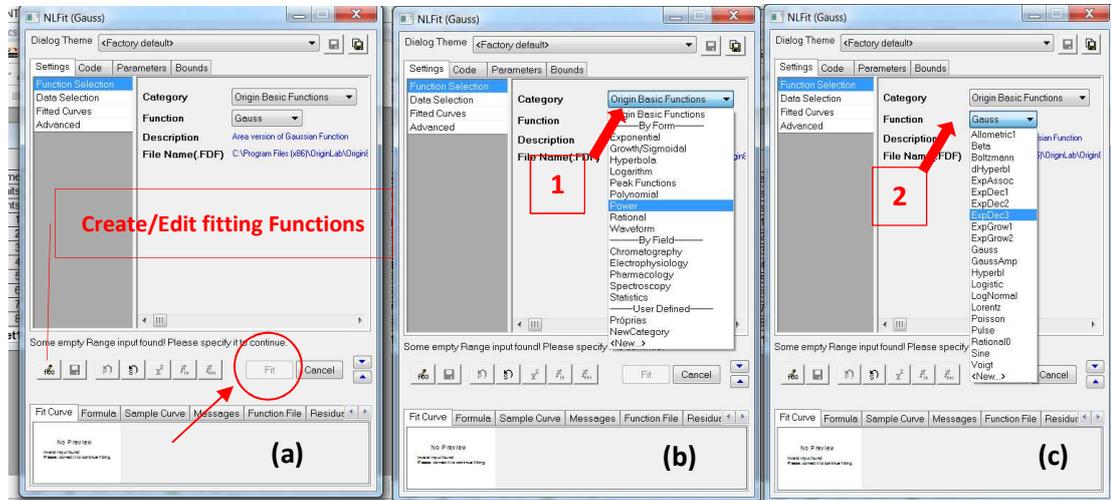


Figura A.2 – (a) Janela de ajuste de equações, (b) selecionando o menu “*Category*” e em (c) seguida o menu “*Function*”.

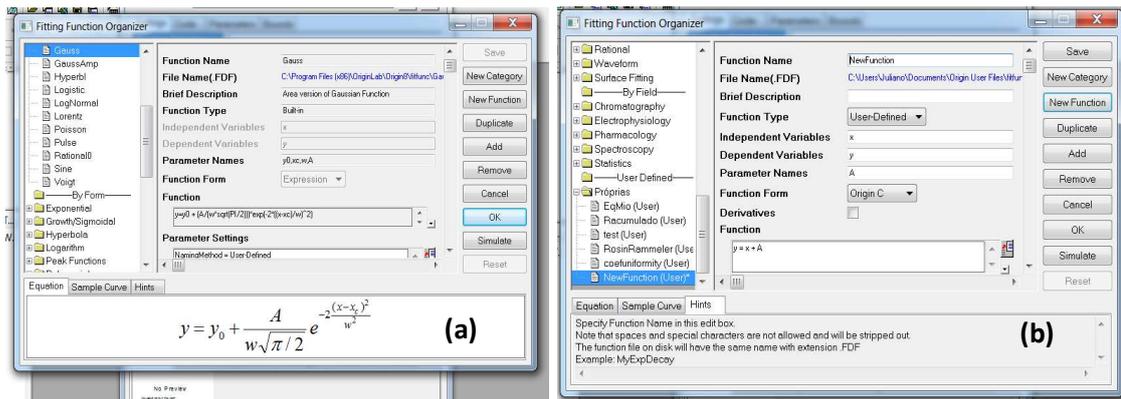


Figura A.3 – (a) Janela para criar e editar funções no *OriginPro 8* e (b) janela para se criar nova função.

Para criar a função, clica-se no botão “*New Category*”, dá-se um nome a nova categoria; em seguida, deixar selecionada a categoria criada na lista do lado esquerdo, para que a nova função seja estabelecida sobre esta categoria; clicar em “*New Function*”, para abrir a janela mostrada na Figura A.3b. Nesta janela, pode-se nomear funções (“*Functions Name*”); escolher em qual diretório o arquivo desta nova função será guardado (“*File Name (.FDF)*”); o tipo de função (“*User-Defined*” – mais comumente usada ou “*External DLL*”); definir as variáveis independentes (“*Independent Variables*”), variável dependente (“*Dependent Variables*”) e os nomes dos parâmetros da equação (“*Parameter Names*”). No caso de haver mais de uma variável independente ou parâmetro, colocá-los separados por vírgulas nos campos indicados. No campo “*Function*”, na Figura A.3b, digitar a função a ser criada, como por exemplo: $y =$

$x + a$, onde x é a variável independente, y a dependente e a o parâmetro da equação. Sempre observar um espaço antes e depois do sinal de igualdade “=”. Por último, clicar em “Save” e depois “OK”, desta forma, a nova função é armazenada no banco de dados.

Após a função ter sido criada, voltar para a janela de ajuste. É necessário informar valores iniciais de interação para cada parâmetro da função. Para iniciar os parâmetros, clicar em “Parameters” na janela de ajuste. A Figura A.4 mostra a janela de parâmetros. Nesta janela, inserir no campo “Value” os valores iniciais de interação dos parâmetros. Estes valores não devem ser muito maiores ou menores que os valores ótimos, ou seja, devem ser bons “chutes” dos parâmetros. No caso em que se sabe o valor do parâmetro, marcar o campo “Fixed” na caixa correspondente. Desta forma, o valor se manterá fixo para as interações. Após terem sido preenchidos os campos, clicar em “Fit”, assim, o procedimento de ajuste será concluído.

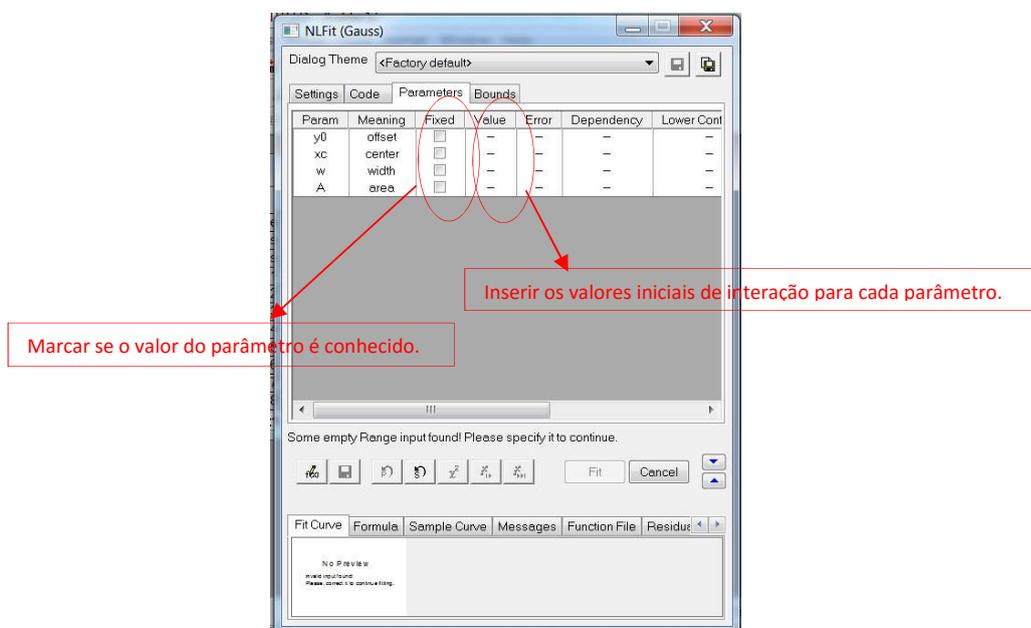


Figura A.4 – Janela para introduzir os parâmetros, do modelo.

O *OriginPro 8* utiliza o algoritmo de interação de Levenberg-Marquardt (L-M), que resolve problemas de ajuste utilizando o método dos mínimos quadrados para funções não lineares (SWAIN, 1997; OriginLab, 2015). Este algoritmo produz interações numéricas a partir de valores iniciais atribuídos aos parâmetros da equação (inicialização de parâmetros – Figura A.4). Essas interações convergem para valores que minimizam a soma das diferenças entre a função de ajuste e os dados empíricos (minimizam os valores do *Chi-quadrado*), conforme o método dos mínimos quadrados. Quanto mais próximo for o valor inicial do valor de convergência (valor ótimo do parâmetro), menos interações são necessárias. No caso em que os valores iniciais são muito diferentes do valor ótimo ou inadequados ao modelo, pode não

ocorrer a convergência ou convergir e obter valores incoerentes para os parâmetros. Por exemplo, sabe-se que um determinado parâmetro não assume valores negativos, porém, após a equação ter sido ajustada, o valor calculado é negativo. Pode-se concluir o seguinte: esta incoerência é atribuída a uma escolha equivocada do modelo ou o valor inicial do parâmetro fornecido é muito diferente do seu valor ótimo (LEDVIJ, 2003; OriginLab, 2015).

APÊNDICE B - Fatores de avaliação dos ajustes dos modelos

Este apêndice apresenta as definições detalhadas dos fatores de avaliação da qualidade do ajuste de uma determinada equação aos dados experimentais. Esses fatores são determinados pelo *software OriginPro 8*, após o ajuste das equações. Os fatores empregados neste trabalho foram: coeficiente de determinação (R^2), erro padrão (EP), intervalo de confiança (IC) e o índice de dependência (ID).

B.1 COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO (R^2)

O R^2 é uma medida da qualidade do ajuste da equação/modelo. É baseado na relação entre a soma do quadrado dos resíduos (SQR) e a soma total do quadrado das variações (STQ), conforme equação a seguir (EISENHAUER, 2003; LEDVIJ, 2003; OriginLab, 2015):

$$R^2 = 1 - \frac{SQR}{STQ}. \quad (B.1)$$

O coeficiente de determinação também pode ser dado da seguinte forma (EISENHAUER, 2003; LEDVIJ, 2003; OriginLab, 2015):

$$R^2 = \frac{STQ - SQR}{STQ} = \frac{SQreg}{STQ}, \quad (B.2)$$

em que, $STQ = SQR + SQreg$; $SQreg$ é a soma dos quadrados das variações devida à regressão (ajuste), que serão definidas a seguir. Dado um conjunto de dados com n valores $\{y_j\}$ e para cada m desses valores existe um valor determinado pelo modelo selecionado $\{f_j\}$, em que $j = 1, 2, \dots, m$. Assim, as somas dos quadrados são definidas da seguinte forma (EISENHAUER, 2003):

$$SQR = \sum_{j=1}^{n-m} (y_j - f_j)^2, \quad (B.3)$$

$$STQ = \sum_{j=1}^n (y_j - \bar{y})^2 \quad e \quad (B.4)$$

$$SQreg = \sum_{j=1}^m (f_j - \bar{y})^2. \quad (B.5)$$

O software *OriginPro 8* utiliza o método de Regressão Através da Origem (RAT), no qual a curva do modelo passa pela origem ou sua equação é modificada para que isso ocorra (EISENHAUER, 2003). Além disso, o *OriginPro 8* pode considerar erros relacionados aos pontos experimentais aos quais o modelo será ajustado. Desta forma, o coeficiente de determinação utilizado pelo software é dado pela seguinte equação (OriginLab, 2015):

$$R^2 = 1 - \frac{SQR}{STQ} = 1 - \frac{\sum_j \omega_j (y_j - f_j)^2}{\sum_j \omega_j y_j^2}, \quad (B.6)$$

em que, ω_j é o peso dado pelo quadrado do inverso do erro experimental para a medida y_j . No caso em que os erros experimentais não são conhecidos, então, $\omega_j = 1$ e a Eq. B.6 é reduzida para o caso de regressão através da origem sem a consideração de erros. Adicionalmente, a Eq. B.6 passa por uma correção resultante do algoritmo *L-M*, o que gera a seguinte modificação na Eq. B.6 (OriginLab, 2015):

$$R^2 = 1 - \left[\frac{\sum_j \omega_j (y_j - f_j)^2}{\sum_j \omega_j y_j^2 - \left(\frac{\sum_j \omega_j y_j}{\sum_j \omega_j} \right)^2 \sum_j \omega_j} \right]. \quad (B.7)$$

Nota-se que a modificação foi feita somente no denominador, ou seja, em *STQ*. Na tabela ANOVA, presente nos dados de saída do ajuste de modelos não lineares no *OriginPro 8*, para a linha relacionada ao *STQ* aparece o termo *corrected*, referente à correção dada pela Eq. B.7 e o *uncorrected*, para a *STQ* não corrigida (OriginLab, 2015).

Por fim, para interpretar o R^2 , observa-se que quanto menor for o *SQR* com relação ao *STQ*, maior é este coeficiente. Sendo assim, quanto mais próximo de 1 estiver o coeficiente,

melhor será o ajuste e quanto mais próximo de 0, pior será o ajuste da equação. LEDVIJ (2003) afirma que R^2 é uma fração da variação total dos pontos experimentais (STQ) que está bem ajustada pelo modelo escolhido.

B.2 ERRO PADRÃO (EP)

O erro padrão indica o quanto é confiável o valor do parâmetro fornecido pelo ajuste da equação. Por exemplo, se o erro padrão é pequeno, então uma pequena variação no valor do parâmetro pode gerar modificações no ajuste da equação, ou seja, o coeficiente de determinação pode ser reduzido. Diz-se que, nesta situação, o valor do parâmetro está bem especificado. Porém, quando o erro padrão é relativamente grande, então, maiores variações no parâmetro não geram modificações significativas no coeficiente de determinação. Desta forma, diz-se que o valor do parâmetro não é bem “conhecido” (LEDVIJ, 2003). Quantitativamente, este erro é dado como o desvio padrão resultante das interações geradas pelo algoritmo $L-M$ para cada parâmetro do modelo e utilizado para calcular o intervalo de confiança (OriginLab, 2015).

B.3 INTERVALO DE CONFIANÇA (IC)

O *OriginPro 8* calcula um intervalo de confiança, com base na distribuição *t-student*, para cada parâmetro ajustado. O software fornece os limites inferior (*Lower Confidence Limit - LCL*) e superior (*Upper Confidence Limit - UCL*) deste intervalo, que possui uma probabilidade de 95% do valor do parâmetro ajustado se encontrar neste intervalo. IC se relaciona com EP da seguinte forma:

$$IC = \hat{\theta}_j \pm EP \times t_{(0,025; n-k)} \Rightarrow$$

$$LCL = \hat{\theta}_j - EP_{\theta_j} \times t_{(0,025; n-k)} \quad e \quad (B.8)$$

$$UCL = \hat{\theta}_j + EP_{\theta_j} \times t_{(0,025; n-k)}, \quad (B.9)$$

em que, EP_{θ_j} é o erro padrão do valor do parâmetro ajustado $\hat{\theta}_j$ do modelo que possui ao todo k parâmetros (OriginLab, 2015; HAHN, 1997). Nota-se que quanto maior for EP maior será IC , indicando uma maior incerteza associada ao parâmetro.

Define-se como o erro de ajuste a relação entre o erro padrão e o valor do parâmetro ajustado, conforme equação a seguir:

$$\varepsilon_{\theta_j} = \frac{EP_{\theta_j}}{\theta_j}, \quad (B.9)$$

em que, ε_{θ_j} é o erro de ajuste para o parâmetro θ_j . O erro de ajuste nada mais é do que o coeficiente de variação resultante das interações de ajuste, refletindo a incerteza sobre os valores do parâmetro ajustado.

B.4 ÍNDICE DE DEPENDÊNCIA DOS PARÂMETROS (ID)

Este fator assume valores entre 0 e 1; quando igual a 1, significa que o modelo pode estar (mas não necessariamente) sobreparametrizado. Isso indica que ao menos dois parâmetros do modelo se relacionam entre si. Neste caso, alguns procedimentos devem ser tomados para eliminar estas relações de dependência (ver capítulo 3). Por outro lado, quando $ID = 0$, indica que não existem relações de dependência entre os parâmetros do modelo. A dependência dos parâmetros pode ser usada para verificar se determinados parâmetros são ou não redundantes em um dado modelo para um ID muito próximo de 1. Se forem redundantes, o modelo escolhido pode não ter sido o mais adequado ou os valores iniciais dos parâmetros podem ter sido mal escolhidos, ou ainda, parâmetros que deveriam ter sido fixados e não foram.

APÊNDICE C – Limites dos intervalos de confiança dos modelos ajustados

LCL: Lower Confidence Limit;

UCL: Upper Confidence Limit.

Limites de IC encontrados para o modelo cinético ajustado à distribuição granulométrica.

Tabela C.1 – Limites dos intervalos de confiança para os parâmetros do modelo cinético ajustado às distribuições granulométricas do calcário.

Vel. revolução	Parâmetro	Fatores de avaliação	Tempos de moagem (min)					
			7	15	30	60	120	240
100 rpm	K'	LCL	$-7,61 \cdot 10^{-4}$					
		UCL	$1,43 \cdot 10^{-3}$					
	n'	LCL	1,81	1,17	0,90	0,89	0,92	1,81
		UCL	2,03	1,61	0,98	0,92	0,95	2,03
	v	LCL	0,25					
		UCL	1,67					
150 rpm	K'	LCL	$-2,35 \cdot 10^{-3}$					
		UCL	0,01					
	n'	LCL	1,20	1,03	0,99	0,98	0,99	0,97
		UCL	1,37	1,04	1,02	1,03	1,06	1,04
	v	LCL	0,21					
		UCL	0,84					
200 rpm	K'	LCL	$-9,58 \cdot 10^{-3}$					
		UCL	0,04					
	n'	LCL	0,92	0,92	0,90	0,88	0,91	0,92
		UCL	0,94	0,96	0,96	0,94	0,97	0,94
	v	LCL	-0,07					
		UCL	0,69					
300 rpm	K'	LCL	$3,96 \cdot 10^{-3}$					
		UCL	0,07					
	n'	LCL	0,97	0,88	0,94	0,85	0,97	0,88
		UCL	1,04	0,95	1,01	0,90	1,04	0,95
	v	LCL	-0,12					
		UCL	0,54					

Tabela C.2 – Limites dos intervalos de confiança para os parâmetros do modelo cinético ajustado às distribuições granulométricas do quartzo.

Quartzo	Tempo de moagem	n'		K'		ν	
		LCL	UCL	LCL	UCL	LCL	UCL
Tanhaçu	2	1,40	1,71	$-4,32 \cdot 10^{-3}$	0,02	-0,03	0,61
	4	1,33	1,51				
	8	1,33	1,47				
	15	1,17	1,24				
	30	1,13	1,22				
	60	1,12	1,21				
	120	1,05	1,10				
	240	1,19	1,27				
	480	2,08	2,30				
	960	2,27	2,54				
Serra Branca 75x150 μm	2	-1,16	2,22	$3,49 \cdot 10^{-4}$	$2,97 \cdot 10^{-3}$	0,41	0,80
	4	1,76	2,19				
	8	1,16	1,20				
	15	1,15	1,19				
	30	1,18	1,21				
	60	1,17	1,21				
	120	1,20	1,24				
	240	1,15	1,26				
	480	1,08	1,19				
	960	1,06	1,23				
Serra Branca 38x75 μm	2	1,88	2,35	$4,63 \cdot 10^{-7}$	$8,80 \cdot 10^{-5}$	0,84	1,14
	4	1,42	1,54				
	8	1,55	1,90				
	15	1,41	1,58				
	30	1,42	1,58				
	60	1,36	1,43				
	120	1,44	1,47				
	240	1,59	1,63				
	480	1,48	1,54				
	960	1,44	1,57				

Limites de IC calculados para os ajustes da relação energia-tamanho aos diâmetros característicos x_{10} , x_{50} e x_{90} .

Tabela C.3 – Limites dos intervalos de confiança para os parâmetros da relação energia-tamanho ajustada aos diâmetros característicos do calcário.

Velocidade de revolução	Parâmetro	Limites	x_{10}	x_{50}	x_{90}
100 rpm	A'	UCL	$3,77 \cdot 10^{-3}$	$2,46 \cdot 10^{-3}$	$1,81 \cdot 10^{-3}$
		LCL	$-1,09 \cdot 10^{-3}$	$-4,30 \cdot 10^{-4}$	$-9,20 \cdot 10^{-4}$
	m	UCL	4,22	2,3	2,51
		LCL	0,43	0,72	0,43
150 rpm	A'	UCL	$2,89 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$
		LCL	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,80 \cdot 10^{-4}$	$-5,00 \cdot 10^{-5}$
	m	UCL	2,59	2,41	2,79
		LCL	0,14	1,85	1,85
200 rpm	A'	UCL	$2,93 \cdot 10^{-3}$	$3,86 \cdot 10^{-6}$	$-3,35 \cdot 10^{-10}$
		LCL	$-1,29 \cdot 10^{-3}$	$-3,38 \cdot 10^{-6}$	$2,53 \cdot 10^{-10}$
	m	UCL	7,17	12,14	7,85
		LCL	2,01	-0,45	4,33
300 rpm	A'	UCL	$2,52 \cdot 10^{-3}$	$3,33 \cdot 10^{-12}$	$4,72 \cdot 10^{-17}$
		LCL	$3,54 \cdot 10^{-6}$	$-3,06 \cdot 10^{-12}$	$-4,41 \cdot 10^{-17}$
	m	UCL	7,43	21,65	18,31
		LCL	4,03	2,45	3,26

Tabela C.4 - Limites dos intervalos de confiança para os parâmetros da relação energia-tamanho ajustada aos diâmetros característicos do quartzo.

Quartzo	Parâmetro	Limites	x_{10}	x_{50}	x_{90}
Tanhaçu 75x150 μm	A'	UCL	$2,85 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$9,95 \cdot 10^{-5}$
		LCL	$-3,67 \cdot 10^{-5}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$6,32 \cdot 10^{-5}$
	m	UCL	5,84	2,58	2,39
		LCL	2,91	2,36	2,16
Serra Branca 75x150 μm	A'	UCL	$2,75 \cdot 10^{-4}$	$2,71 \cdot 10^{-4}$	$1,78 \cdot 10^{-4}$
		LCL	$1,58 \cdot 10^{-4}$	$-5,86 \cdot 10^{-6}$	$-4,71 \cdot 10^{-5}$
	m	UCL	3,8	2,72	2,64
		LCL	3,14	1,95	1,69
Serra Branca 38x75 μm	A'	UCL	$3,48 \cdot 10^{-4}$	$-3,05 \cdot 10^{-4}$	$-5,83 \cdot 10^{-4}$
		LCL	$-5,54 \cdot 10^{-5}$	$1,83 \cdot 10^{-4}$	$3,83 \cdot 10^{-4}$
	m	UCL	4,3	3,91	3,46
		LCL	2,62	1,03	0,44

Limites de IC calculados para os ajustes da relação tempo-tamanho aos diâmetros característicos x_{10} , x_{50} e x_{90} .

Tabela C.5 – Limites dos intervalos de confiança para os parâmetros da relação tempo-tamanho ajustada aos diâmetros característicos do calcário.

Velocidade de revolução	Parâmetro	Limites	x_{10}	x_{50}	x_{90}
100 rpm	K_p	UCL	0,07	0,04	0,02
		LCL	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$9,53 \cdot 10^{-3}$	$4,03 \cdot 10^{-3}$
	l	UCL	3,95	25,85	113,35
		LCL	2,59	3,64	-31,48
150 rpm	K_p	UCL	0,08	0,08	0,06
		LCL	0,07	0,06	0,04
	l	UCL	2,42	10,44	41,95
		LCL	2,03	8,44	33,56
200 rpm	K_p	UCL	0,17	0,21	0,18
		LCL	0,15	0,17	0,16
	l	UCL	2,04	10,89	49,49
		LCL	1,91	9,75	43,13
300 rpm	K_p	UCL	0,51	0,60	0,60
		LCL	$8,29 \cdot 10^{-3}$	0,50	0,36
	l	UCL	1,99	10,80	52,19
		LCL	1,55	9,56	41,07

Tabela C.6 - Limites dos intervalos de confiança para os parâmetros da relação tempo-tamanho ajustada aos diâmetros característicos do quartzo.

Quartzo	Parâmetro	Limites	x_{10}	x_{50}	x_{90}
Tanhaçu 75x150 μm	K_p	UCL	0,27	0,09	0,02
		LCL	0,19	0,03	$8,2 \cdot 10^{-3}$
	l	UCL	2,10	4,01	7,52
		LCL	1,91	3,80	7,08
Serra Branca 75x150 μm	K_p	UCL	0,05	0,019	0,016
		LCL	0,04	0,024	0,022
	l	UCL	2,05	7,54	34,30
		LCL	1,78	5,13	20,89
Serra Branca 38x75 μm	K_p	UCL	0,17	0,02	0,0171
		LCL	$4,00 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-3}$
	l	UCL	3,47	-0,95	-10,16
		LCL	9,40	26,78	54,16

APÊNDICE D – Valores dos diâmetros característicos e resultados dos ajustes da relação tempo-tamanho para os calcários metamórficos e sedimentar determinados por BARROS (2015).

Tabela D.1 – Diâmetros característicos, com seus desvios padrão (dp), para as amostras de calcário metamórfico e sedimentar estudados por BARROS (2015).

Calcário	Tempo de moagem (min)	x_{10} (μm)	dp (μm)	x_{50} (μm)	dp (μm)	d_{90} (μm)	dp (μm)
Metamórfico	0	542,5	-	968,5	12,6	1560,3	0,1
	1	65,7	-	522,2		1198,2	-
	2	8,7	-	184,0	73,9	506,0	0,5
	4	5,2	-	81,5	-	284,2	-
	8	4,2	-	70,3	-	252,6	-
	15	2,8	-	33,1	-	113,9	-
	30	2,2	45,5	16,0	23,8	51,3	1,3
	60	1,8	-	12,3	-	45,2	-
	120	1,7	50,8	15,5	28,9	51,1	1,3
	240	1,7	-	15,3	-	51,0	-
	480	1,8	52,1	16,2	31,5	53,6	1,3
	960	1,8	-	17,0	-	71,5	1,0
1920	1,9	-	15,8	-	50,9	-	
Sedimentar	0	595,4		1032,9	-	1572,1	-
	1	57,0	10,3	592,9	57,8	1329,2	44,8
	2	24,5		291,9	-	926,7	-
	4	13,6	3,3	101,2	23,4	669,3	221,6
	8	7,4		61,0	-	292,9	-
	15	4,6		45,5	-	130,3	-
	30	3,5		37,2	-	91,0	-
	60	2,4	1,1	23,6	11,7	56,0	27,8
	120	1,9		12,3	-	31,8	-
	240	1,5	0,5	8,0	3,8	23,3	11,4
	480	1,0		6,6	-	24,4	-
960	1,7	0,2	16,1	2,6	83,3	26,9	

Fonte: BARROS, F. B. M. Moagem ultrafina do calcário em moinho planetário de bolas: influência de parâmetros operacionais sobre o tamanho, a morfologia e a cristalinidade das partículas cominuídas. Relatório Final - PIBIC/FACEPE. Laboratório de Tecnologia Mineral/UFPE. Recife, p. 2-24. 2015.

- Não realizado.

Tabela D.2 – Resultados dos ajustes da relação tempo-tamanho para os calcários metamórfico e sedimentar.

Calcário	Fatores de avaliação dos parâmetros	$x_{10} (\mu m)$	$x_{50} (\mu m)$	$x_{90} (\mu m)$
Metamórfico	$K_p (min^{-1})$	2,15	0,74	0,50
	$EP (min^{-1})$	0,02	0,04	0,05
	$\varepsilon (\%)$	0,9	5,4	10,0
	UCL	2,19	0,83	0,57
	LCL	2,11	0,64	0,34
	$l (\mu m)$	2,40	22,16	71,79
	EP	0,35	8,74	29,89
	$\varepsilon (\%)$	14,6	39,4	41,6
	UCL	3,18	41,38	137,58
	LCL	1,63	2,93	5,99
	ID	0,101	0,130	0,142
	R^2	1	0,992	0,970
	$k (g/J)$	5,0	1,7	1,2
	$EP \text{ propagado de } K_p$	0,04	0,09	0,12
Sedimentar	$K_p (min^{-1})$	2,39	0,62	0,23
	$EP (min^{-1})$	0,11	0,02	0,01
	$\varepsilon (\%)$	4,6	3,2	4,3
	UCL	2,64	0,67	0,26
	LCL	2,13	0,57	0,21
	$l (\mu m)$	5,48	24,01	55,60
	EP	1,91	6,65	16,07
	$\varepsilon (\%)$	34,8	27,7	28,9
	UCL	9,73	38,84	91,40
	LCL	1,23	9,19	19,79
	ID	0,107	0,148	0,182
	R^2	0,999	0,999	0,995
	$k (g/J)$	5,6	1,5	0,5
	$EP \text{ propagado de } K_p$	0,26	0,05	0,02