



UNIVERSIDADE DE UBERABA

PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E EXTENSÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
MESTRADO PROFISSIONAL

JOSÉ DE FREITAS REZENDE NETO

MICRONIZAÇÃO DO PESTICIDA CLOROTALONIL EM DIFERENTES TIPOS DE  
ESFERAS

UBERABA, MG  
2021





JOSÉ DE FREITAS REZENDE NETO

MICRONIZAÇÃO DO PESTICIDA CLOROTALONIL EM DIFERENTES TIPOS DE  
ESFERAS

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Mestrado Profissional da Universidade de Uberaba (PPGEQ-MP/UNIUBE).

Orientador: Prof. Dr. Antônio Manoel Batista da Silva

UBERABA, MG  
2021

Catálogo elaborado pelo Setor de Referência da Biblioteca Central UNIUBE

R339m Rezende Neto, José de Freitas.  
Micronização do pesticida clorotalonil em diferentes tipos de esferas / José de Freitas Rezende Neto. – Uberaba, 2021.  
52 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade de Uberaba. Programa de Mestrado em Engenharia Química, concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Agroindustriais.  
Orientador: Prof. Dr. Antônio Manoel Batista da Silva.

1. Pesticidas – Partículas. 2. Defensivos agrícolas. 3. Engenharia Química. I. Silva, Antônio Manoel Batista da. II. Universidade de Uberaba. Programa de Mestrado em Engenharia Química. III. Título.

CDD 632.95

JOSÉ DE FREITAS REZENDE NETO

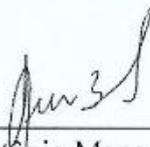
MICRONIZAÇÃO DO PESTICIDA CLOROTALONIL EM DIFERENTES TIPOS DE  
ESFERAS

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Mestrado Profissional da Universidade de Uberaba (PPGEQ-MP/UNIUBE).

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Agroindustriais.

Aprovada em: 26/02/2021.

BANCA EXAMINADORA:



---

Prof. Dr. Antônio Manoel Batista da Silva  
Universidade de Uberaba



---

Prof. Dr. Antônio Carlos Marangoni  
Universidade do Estado de Minas Gerais



---

Prof. Dr. Euclides Antônio Pereira de Lima  
Universidade de Uberaba



## DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais, que me deram exemplo de vida me mostrando que os sonhos são alcançados quando acreditamos neles. À minha esposa que sempre me apoiou nos momentos difíceis e nunca me deixou desistir. Aos meus filhos que me deram coragem, fazendo com que eu vencesse na vida para lhes dar um melhor futuro. Aos meus irmãos que tanto se orgulham desta família. Aos amigos que caminharam comigo por este caminho, e aos docentes que compartilharam seus conhecimentos e paciência para que eu pudesse chegar até aqui.*



## **AGRADECIMENTOS**

Ao Senhor Deus, que iluminou os caminhos e guiou os meus passos, para que chegasse com sucesso nesta grande vitória da vida.

Aos meus pais que me deram suas vidas e me ensinou a vivê-la com dignidade, apenas obrigado não seria o suficiente.

A minha esposa e meus filhos que tiveram paciência e compreensão, que sacrificaram momentos importantes de suas vidas para me ajudar a vencer em várias etapas.

A todos que me ajudaram a chegar aqui, e que contribuíram para meu amadurecimento nestes últimos anos.

Aos amigos que se doaram inteiros e renunciaram aos seus sonhos, para que, muitas vezes, pudéssemos realizar os nossos.

Ao Prof. Doutor Antônio Manoel Batista da Silva e a todos os docentes do Programa de Mestrado em Engenharia Química da Universidade de Uberaba por opção e dedicação, não bastaria dizer obrigado por compartilhar seus conhecimentos, palavras são poucas para dizer o quanto sou grato.



## EPÍGRAFE

*Tudo tem seu apogeu e seu declínio... É natural que seja assim, todavia, quando tudo parece convergir para o que supomos o nada, eis que a vida ressurge, triunfante e bela!  
Novas folhas, novas flores, na infinita benção do recomeço!*

*(Chico Xavier)*



## RESUMO

Os aspectos técnicos desde a síntese até a micronização do pesticida clorotalonil são descritos no presente trabalho. A micronização tem sido um dos grandes desafios da indústria de defensivos agrícolas no Brasil e no mundo. As micropartículas e nanopartículas têm despertado grande interesse geral devido à sua alta razão de superfície que resulta em um melhor controle e manejo. Quanto menor a partícula do pesticida melhor é sua absorção nas lavouras. Porém, isso acarreta um alto custo de produção ao aumentar o gasto energético do processo, o que eleva o valor final do produto para o agricultor. Para alcançar a micronização em micro e nanopartículas para os pesticidas líquidos, chamados de suspensão concentrada - SC, os moinhos agitadores são frequentemente utilizados. Também são utilizadas esferas para a etapa de moagem, que são: esferas de vidro, esferas de silicato de zircônio e esferas de óxido de zircônio. Empregando esses tipos de esferas, o propósito do presente trabalho é verificar, qual delas, no processo de micronização, resulta em melhor eficácia em proporcionar o alcance do tamanho ideal da partícula, além de apresentar o menor custo e tempo de micronização, com ganho de vazão na produção e com economia de energia elétrica. Quando se produz a mesma quantidade em um tempo menor, tem-se ganho de produtividade e rentabilidade do processo. Além disso, evita-se fadiga no sistema para obter o tamanho das partículas menores que 5µm, obtém-se melhor uniformidade das partículas e atinge-se maior eficiência quando à aplicação do produto. Ao executar o processo, cada operação com os diferentes tipos de esferas foi monitorada para obter os resultados, abrangendo o tempo de micronização, vazão, temperatura de moagem e tamanho de partícula. Uma suspensão com o ingrediente ativo clorotalonil em 700 g/L foi preparada em um total de 6 litros, sendo 2 litros para cada tipo de esferas. Para isso, foi utilizada uma câmara de moagem de 1 litro, com 0,7 litros de esferas. A rotação do moinho foi setada em 2000 rpm e a rotação da bomba de alimentação a 250 rpm. Ademais, a temperatura do produto, antes da moagem, era de 26°C. A micronização com as esferas de vidro durante o processo, apresentou a menor temperatura (30°C), porém com a menor vazão (0,09 L/min) e maior tempo de moagem com 32 minutos. Já com as esferas de silicato de zircônio, a temperatura atingida foi de 38°C, a vazão foi de 0,15 L/min e o tempo de moagem foi de 20 minutos. O melhor resultado obtido foi com as esferas de óxido de zircônio, porém com a maior temperatura (42°C), mas com a maior vazão 0,19 L/min, e o menor tempo de moagem com 16 minutos, respectivamente. Ao determinar o preço do kWh consumido pelo equipamento ao usar os diferentes tipos de esferas foi auferido que, com as esferas de óxido de zircônio, alcança-se uma economia de até 50% do consumo de energia elétrica, em comparação com uso das esferas de vidro. Já comparando as esferas de silicato de zircônio com as esferas de vidro consegue-se uma economia de 37% no consumo. Por fim, com as esferas de óxido de zircônio sendo confrontadas as de silicato de zircônio obteve-se uma economia de 25% no consumo de energia elétrica.

**Palavras-Chave:** Micronização; Tipo de esferas; Micropartículas e nanopartículas; Tamanho de partícula ideal.



## ABSTRACT

The technical aspects from synthesis to micronization of the chlorothalonil pesticide are described in the present work. Micronization has been one of the major challenges for the pesticide industry in Brazil and worldwide. Microparticles and nanoparticles have aroused great general interest due to their high surface ratio that results in better control and handling. The smaller the particle of the pesticide, the better its absorption in crops. However, this leads to a high cost of production by increasing the energy expenditure of the process, which increases the final value of the product for the farmer. To achieve micronization in micro and nanoparticles for liquid pesticides, called concentrated suspension - SC, agitator mills are often used. Spheres are also used for the grinding step, which are: glass spheres, zirconium silicate spheres and zirconium oxide spheres. Using these types of spheres, the purpose of the present work is to verify, which one, in the micronization process, results in a better efficiency in achieving the ideal particle size, besides presenting the lowest micronization cost and time, with gain of production flow and energy savings. When the same quantity is produced in a shorter time, there is a gain in productivity and profitability of the process. In addition, fatigue in the system is avoided to obtain particle sizes smaller than 5  $\mu\text{m}$ , better particle uniformity and greater efficiency when applying the product. When executing the process, each operation with the different types of spheres was monitored to obtain the results, covering the micronization time, flow rate, grinding temperature and particle size. A suspension with the active ingredient chlorothalonil at 700 g / L was prepared in a total of 6 liters, 2 liters for each type of spheres. For this, a 1 liter grinding chamber with 0.7 liters of spheres was used. The rotation of the mill was set at 2000 rpm and the rotation of the feed pump at 250 rpm. In addition, the product temperature, before grinding, was 26 ° C. The micronization with the glass spheres during the process, presented the lowest temperature (30 ° C), but with the lowest flow rate (0.09 L / min) and the longest grinding time with 32 minutes. With the zirconium silicate spheres, the temperature reached was 38 ° C, the flow rate was 0.15 L / min and the grinding time was 20 minutes. The best result was obtained with the zirconium oxide spheres, but with the highest temperature (42 ° C), but with the highest flow rate of 0.19 L / min, and the shortest grinding time with 16 minutes, respectively. When determining the price of kWh consumed by the equipment when using the different types of spheres, it was obtained that, with zirconium oxide spheres, savings of up to 50% in electricity consumption are achieved, in comparison with the use of spheres of zirconium. glass. By comparing zirconium silicate spheres with glass spheres, a savings of 37% in consumption is achieved. Finally, with the zirconium oxide spheres being compared to the zirconium silicate spheres, a 25% savings in electricity consumption was obtained.

**Key words:** Micronization; Ball type; Microparticles and nanoparticles; Optimal particle size.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do processo de micropartículas.....	2
Figura 2 - Fórmula estrutural do clorotalonil .....	5
Figura 3 - Esquema da reação do cloreto de ácido com o solvente e amônia .....	6
Figura 4 - Esquema da reação da amina e o cloreto de amônio lavado com água .....	6
Figura 5 - Esquema da reação da amida aromática clorada em anel com oxiclreto de fósforo, formando uma dinitrila aromático .....	7
Figura 6 - Exemplo de moinho agitador de esferas vertical e princípio de funcionamento .....	9
Figura 7 - Exemplo de moinho agitador de esferas horizontal e princípio de funcionamento .....	10
Figura 8 - Penetrador de Vickers.....	14
Figura 9 - Deformação elástica.....	15
Figura 10 - Curva tensão versus deformação .....	16
Figura 11 - Laser óptico .....	18
Figura 12 - Imagens das partículas feitas por um laser óptico .....	19
Figura 13 - Diferentes tipos de partículas.....	19
Figura 14 - Gráfico tipo histograma .....	21
Figura 15 - Diferentes tipos de aplicabilidade de tamanho de partículas.....	22
Figura 16 - Diâmetro equivalente da partícula.....	23
Figura 17 - Diâmetro da partícula equivalente .....	24
Figura 18 - D50 correspondente a porcentagem acumulada de 50% em gráfico tipo histograma.....	25
Figura 19 - D50 correspondente a porcentagem acumulada de 50% em pirâmide .....	25
Figura 20 - D97 correspondente a porcentagem acumulada de 97% em gráfico tipo histograma.....	26
Figura 21 - D97 correspondente a porcentagem acumulada de 97% em pirâmide.....	26
Figura 22 - Distribuição cumulativa.....	27
Figura 23 - Método da resistência “método Coulter .....	29



Figura 24 - Tanque com agitador e bomba NEMO acoplado .....	31
Figura 25 - Viscosímetro Brookfield.....	32
Figura 26 - Moinho agitador de esferas NETZSCH modelo ZETA .....	33
Figura 27 - Câmara de moagem .....	33
Figura 28 - Rotor de pinos.....	33
Figura 29 - Câmara de micronização horizontal .....	34
Figura 30 - Chiller .....	34
Figura 31 - Câmara de micronização com rotor e pinos .....	35
Figura 32 - Tipos de esferas utilizados para micronização .....	36
Figura 33 - Esquema de funcionamento do sistema de moagem .....	37
Figura 34 - Equipamento de medição de partículas Cilas 1090 .....	37
Figura 35 - Software do equipamento Cilas 1090.....	38
Figura 36 - Temperatura de moagem em função do produto antes da micronização e dos diferentes tipos de esferas.....	41
Figura 37 - Vazão da moagem em função dos diferentes tipos de esferas.....	41
Figura 38 - Tempo de moagem em função dos diferentes tipos de esferas.....	42
Figura 39 - D90 de cada tipo de esferas .....	44
Figura 40 – Somatória da distribuição em porcentagem “Q3 (%)” em função do tamanho de partícula ideal de 5 $\mu\text{m}$ .....	45
Figura 41 - Partículas de clorotalonil antes da moagem. Aumento de 40 X.....	45
Figura 42 - D90 como tempo de moagem .....	46
Figura 43 - Partículas de clorotalonil após moagem com diferentes tipos de esferas aumento 40 X.....	46



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedade mecânica das esferas .....	12
Tabela 2 - Valor do módulo de elasticidade para alguns materiais .....	16
Tabela 3 - Distribuição de tamanho de partícula em tabela.....	20
Tabela 4 - Conversão de malha e micron.....	30
Tabela 5 - Balanço de massa para 1 L da suspensão .....	39
Tabela 6 - Balanço de massa para 6 L da suspensão .....	39
Tabela 7 - Processo de micronização.....	40
Tabela 8 - Constante no processo .....	40
Tabela 9 - Distribuição granulométrica do produto e distribuição granulométrica detalhada, antes da moagem .....	42
Tabela 10 - Distribuição granulométrica do produto e distribuição granulométrica detalhada, esferas de vidro.....	43
Tabela 11 - Distribuição granulométrica do produto e distribuição granulométrica detalhada, esferas de silicato de zircônio.....	43
Tabela 12 - Distribuição granulométrica do produto e distribuição granulométrica detalhada, esferas de óxido de zircônio .....	44
Tabela 13 - Preço por kg de esferas .....	48
Tabela 14 - Custo das esferas por 70% do volume da câmara de moagem.....	48
Tabela 15 - kWh dos equipamentos elétricos .....	48
Tabela 16 - Média kWh com o tempo de moagem.....	49



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

V	Viscosidade do Filtrado	cP.s
D50	Diâmetro máximo de 50% das Partículas	$\mu\text{m}$
D90	Diâmetro máximo de 90% das Partículas	$\mu\text{m}$
D95	Diâmetro máximo de 95% das Partículas	$\mu\text{m}$
$t$	Tempo	s
$\pi$	Constante Pi (3,14)	
$\rho$	Densidade Específica / Aparente	kg/L - $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
pH	Ajuste de pH	pH
HV	Dureza de Vickers	$\text{kgf}\cdot\text{mm}^{-2}$
F	Força arbitrária	N
A	Área da superfície	$\mu\text{m}^2$
d	Diametro da esfera	$\mu\text{m}$
E	Módulo de Young – Módulo de elasticidade	GPa
$\sigma(\epsilon)$	Tensão de tração	$\text{N}/\text{m}^2$
$(\epsilon)$	Deformação extencional	F/m
$\Delta L$	Quantidade pela qual o comprimento do objeto muda	$\mu\text{m}$
$L_0$	Comprimento original do objeto	$\mu\text{m}$
$r_0$	Distância interatômica	$\mu\text{m}$
$Q3$	Valor cumulativo da fração mássica	%
$q3$	Valor individual da fração mássica	%
X	Diâmetro da partícula	$\mu\text{m}$
	Pressão	bar
	Consumo de energia elétrica	kWh
	Rotação por minuto	rpm
	Suspensão concentrada	SC



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS</b> .....	4
2.1 Objetivo geral .....	4
2.2 Objetivos específicos .....	4
2.3 Justificativas .....	4
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	5
3.1 Clorotalonil e sua fabricação .....	5
3.2 Processo de micronização .....	7
3.2.1 Micronização em moinho agitador de esferas .....	7
3.2.2 Moinho agitador de esfera vertical .....	8
3.2.3 Moinho agitador de esfera horizontal .....	9
3.3 Esferas para micronização .....	10
3.3.1 Micro dureza ou dureza de Vickers .....	13
3.3.2 Módulo de elasticidade .....	14
3.3.3 Densidade específica .....	17
3.3.4 Densidade aparente .....	17
3.4 Medidor de tamanho de partículas .....	17
3.5 Distribuição granulométrica .....	19
3.5.1 Conceitos fundamentais de análises granulométricas ou de tamanho de partículas .....	19
3.5.2 Classificações baseadas nos tamanhos das partículas .....	20
3.5.3 Métodos para apresentar a distribuição de tamanho de partículas .....	20
3.5.3.1 Tabelas .....	20
3.5.3.2 Gráficos .....	21
3.5.3.3 Funções .....	21
3.5.4 A importância da medida do tamanho das partículas .....	22
3.5.5 Diâmetro equivalente de uma partícula .....	22
3.5.6 Diâmetro de partícula equivalente .....	24
3.5.6.1 Significado do diâmetro de partícula equivalente D50 .....	24
3.5.6.2 Significado do diâmetro de partícula equivalente D97 .....	26
3.5.7 Distribuição de frequências e distribuição cumulativa .....	27
3.5.8 O princípio de dimensionamento de partículas por sedimentação, Lei de Stokes .....	28
3.5.9 Princípio do dimensionamento das partículas pelo método da resistência, Método Coulter .....	29
3.5.10 Relação entre malha e micron ( $\mu\text{m}$ ) .....	29
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	31
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	38
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	50
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	51



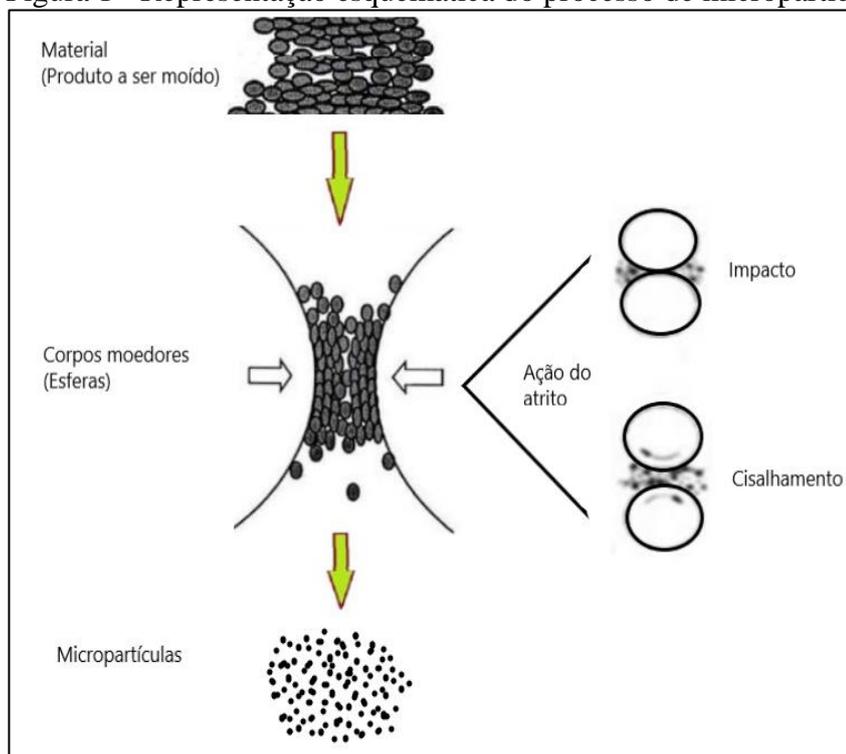
## 1 INTRODUÇÃO

A agricultura é praticada pela humanidade há mais de 10.000 mil anos, mas o uso intensivo de agrotóxicos teve início após a Segunda Guerra Mundial, durante a chamada Revolução Verde, quando o processo tradicional de produção agrícola sofreu drásticas mudanças, com a inserção de novas tecnologias, visando à produção extensiva de commodities agrícolas (SALOMÃO et al., 2019). Assim, na década de 1950, a indústria de pesticidas ou defensivos agrícolas sintéticos se expandiu rapidamente, o que ocasionou a criação de unidade de formulações em vários países, especialmente nos Estados Unidos e Europa Ocidental. Essas unidades de formulações foram inicialmente implantadas junto aos maiores centros de produção dos defensivos agrícolas que normalmente funcionavam como ponto de suprimento das necessidades do mercado mundial. A produção de defensivos agrícolas e seu uso deram início a uma nova indústria nos países em desenvolvimento que contribuiu para economia tanto no setor agrícola como no setor industrial. No Brasil, *exempli gratia*, a indústria dos agrotóxicos foi introduzida durante o período da chamada modernização da agricultura nacional, entre 1945 e 1985, com apoio oficial do Estado e sob a justificativa de aumentar a produção e facilitar as atividades do campo de acordo com os mesmos autores SALOMÃO et al., (2019). Durante os anos 60, graças aos resultados obtidos com a criação dessas unidades de formulações, houve transferência da tecnologia oriunda das áreas desenvolvidas para países em desenvolvimento, “e isso contribuiu no aumento mundial da produção de alimentos observado nas últimas décadas” PEREIRA et al., (2020). Essa transferência de conhecimento e tecnologia foi executada por meio de um órgão especializado conhecido como UNIDO (*United nations industrial development organization*). Foram, então, implantadas pequenas unidades de formulações para atenderem as necessidades específicas de cada país em desenvolvimento. Os inseticidas foram os primeiros a serem produzidos, sendo depois seguidos pelos fungicidas e herbicidas. Com essa moderna prática de agricultura, que foi sendo introduzido gradativamente, o desenvolvimento dessas unidades de formulação foi grande, ao se reconhecer as vantagens e benefícios dos modernos métodos para os controles de pragas. E conseqüentemente, uma maior demanda no mercado local se estabeleceu e cresceu “levando o Brasil a possuir o maior mercado mundial de uso de agrotóxicos” (BOTELHO et al., 2020), ou seja, transformando o Brasil em um dos maiores consumidores de agrotóxicos do planeta (BARBOSA et al., 2020. Na

década de 1970, foram introduzidas formulações mais sofisticadas, como por exemplo, as suspensões concentradas, procurando solucionar problemas na formulação, manuseio e aplicação, e ao mesmo tempo que reduzir ingredientes e custo de transporte (ANDREI, 2005).

Nos dias de hoje, grande parcela dos produtos industrializados existentes contém partículas com distribuição de tamanho controlada em sua constituição. Partículas orgânicas ou inorgânicas e minerais também são utilizados na formulação de concretos, compósitos poliméricos, tintas, remédios, agroquímicos e cosméticos. O tamanho desejado da partícula depende da aplicação, mas normalmente encontra-se na escala micrométrica. Durante a década passada, partículas sub micrométricas e nanopartículas despertaram largo interesse e ganharam novas aplicações devido à sua alta área de superfície e alta resistência mecânica (OHENOJA, 2014). Ainda dentro desse contexto, “a síntese e processamento de micropartículas têm despertado interesse devido à sua alta razão de superfície de contato, tamanho e forma adequados para aplicações como catalisadores, fármacos e agroquímicos” (ULLAH et al., 2014). E para KRUMPFER et al. (2013), o processo aquisição de micropartículas pode ser representado conforme mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Representação esquemática do processo de micropartículas



Fonte: Autor, 2021.

Para o caso dos pesticidas, a obtenção de partículas cada vez menores tornou-se crucial no processo industrial e fundamental para aplicação, pois quanto menor a partícula do produto, melhor é sua absorção nas plantações e lavouras; muito embora, isto acarrete o aumento do custo de produção e eleve o preço final do defensivo para o consumidor. Assim, as indústrias de defensivos agrícolas têm interesse nesses produtos em escala nanométrica e continuarão investindo em PD&I (Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação), desde que os custos de produção por moagem sejam competitivos com o custo do material importado. Dessa forma, “grandes empresas do ramo agroquímico vêm utilizando a inovação tecnológica como estratégia para manter-se no mercado” (NANDI & MONTEDO, 2009).

A moagem é o último estágio do processo de fragmentação e nesta etapa, as partículas são reduzidas pela combinação de impacto e cisalhamento, compressão, abrasão e atrito, até um tamanho desejado (ROCHA et al., 2020). Deste modo, no que se refere à moagem em busca de pequenas partículas utiliza-se moinhos agitadores, surgidos no ano de 1950 de acordo com JANKOVIC (2003), e muito útil a diversos processos moedores. À vista disso, também para os pesticidas líquidos denominados de suspensão concentrada, os moinhos agitadores (que estão em constante evolução tecnológica) são frequentemente utilizados para produção de micro e nanopartículas. Em 1970 John Benjamin desenvolveu o método de redução do tamanho de partícula por moagem de alta energia, em moinho agitador de esferas, método usado até os dias de hoje (ULLAH et al., 2014). Dentro dessa linha tecnológica, melhorias dos moinhos agitadores vieram com a evolução das esferas que os preenchem internamente. No caso dos pesticidas desde o início da década de 80 até o ano 2000 eram utilizadas somente as esferas de vidro. O processo era lento e com uma baixa vazão, resultando em uma produção limitada. A partir dos anos 2000 com o aumento da agricultura no Brasil, a demanda exigiu uma produção de pesticidas muito além do necessário anteriormente. Vis à vis a essa necessidade, novas esferas surgiram no mercado. Ou seja, surgiram as esferas de silicato de zircônio muito utilizadas nas indústrias agroquímicas pelo ganho de vazão e produtividade com um valor agregado bem mais elevado do que as esferas de vidro. Surgiram também as esferas de óxido de zircônio, ainda pouco utilizadas pelas empresas do setor por terem um custo de aquisição relativamente alto, embora apresente um ganho ainda mais significativo de produção em comparação com as outras esferas relacionadas.

## **2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo do trabalho é mostrar a viabilidade e o custo de micronização do pesticida clorotalonil, e verificar qual tipo de esfera, ao ser utilizada no processo de micronização, que resulta em melhor eficácia em proporcionar o alcance do tamanho ideal da partícula, além de apresentar o menor custo e tempo de micronização, com ganho de vazão na produção e economia energia elétrica.

### **2.2 Objetivos específicos**

1. Ganho de vazão na produção, ganho de produtividade e rentabilidade do processo;
2. Redução do custo do processo;
3. Obtenção de tamanho de partículas menor que  $5 \mu m$ ;
4. Aumentar a superfície de contato das partículas;
5. Melhorar a suspensão das partículas no produto;
6. Buscar a uniformidade das partículas do produto;
7. Maior eficiência na aplicação do produto.

### **2.3 Justificativas**

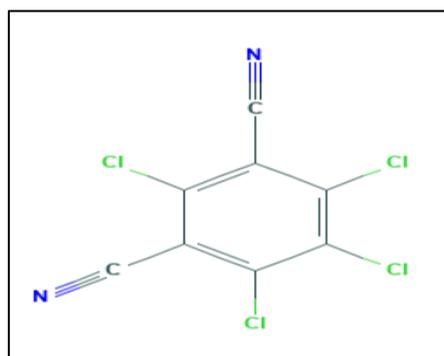
1. Economizar energia elétrica ao produzir a mesma quantidade de um produto em um tempo menor;
2. Evitar fadiga no processo, no caso dos desgastes das esferas de vidro;
3. Caminhar junto com o avanço da tecnologia de micronização, moinhos e esferas.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Clorotalonil e sua fabricação

O pesticida clorotalonil é um sólido cristalino incolor ou branco e inodoro. Ele é pouco solúvel em água, apresenta 0,81 mg/L a 25°C, com ponto de fusão a 251°C e densidade de 1,732 g/cm<sup>3</sup> a 20°C (MACBEAN, 2010). De acordo com CHEBI (2021), o clorotalonil é uma dinitrila na fórmula molecular C<sub>8</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>2</sub> com o nome químico (C.A-2,4,5,6-tetraclorobenzeno-1,3-dicarbonitrila) e seu nome químico (IUPAC-Tetra cloroisofaltonitrila), substituída por quatro átomos de cloro, pertencente ao grupo químico isofaltonitrila, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Fórmula estrutural do clorotalonil



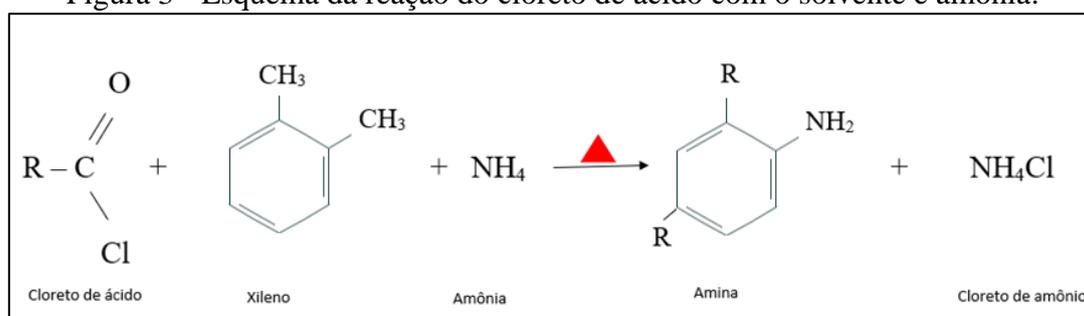
Fonte: PubChem, 2020.

E no mais, o clorotalonil é um fungicida não sistêmico introduzido pela primeira vez na década de 1960 nos Estados Unidos. Ele é usado no ramo agroquímico para controlar uma série de doenças em uma ampla variedade de culturas, e, também é usado para proteger a madeira, como conservante em tintas e adesivos e para proteger contra mofo e bolor (MACBEAN, 2010).

Ele é estável termicamente à temperatura ambiente, estável à luz ultravioleta em meio aquoso e no estado cristalino, estável em soluções aquosas ácidas e moderadamente alcalinas, com hidrólise lenta em pH>9 (TOMLIN, 2006). Além disso, se decompõe em pH>9, a taxa seguindo a cinética de primeira ordem de 1,8% por dia a 25°C. Foi demonstrado que o clorotalonil é instável à luz quando dissolvido em benzeno e que 2,3,5-tricloro-4,6-dicianobifenil é um produto de condensação (ENVIRON HEALTH, 1996), e que quando aquecido até a decomposição, emite vapores muito tóxicos de cloreto de hidrogênio, óxidos de nitrogênio e cianeto de hidrogênio (LEWIS, 2004).

A síntese do pesticida clorotalonil é realizada a partir do cloreto de ácido tetracloroisoftálico. O cloreto de ácido é convertido na amina correspondente, dissolvendo o cloreto de ácido em um solvente orgânico adequado para a introdução de amoníaco. Uma ampla gama de solventes pode ser empregada nesta reação, mas os principais solventes usados são o xileno ou o dioxano. A amônia anidra pode ser empregada a depender se o solvente usado é miscível em água ou não. A reação entre o cloreto de ácido e a amônia é exotérmica e o reator deve ser resfriado para manter uma temperatura máxima entre 40°C a 60°C. A amina aromática que se forma é insolúvel na maioria dos solventes orgânicos, e esse material se precipita da solução. De acordo com (MARTIN & WORTHING, 1974), o cloreto de amônio é formado como um subproduto e é separado da amina desejada conforme reação exibida na Figura 3.

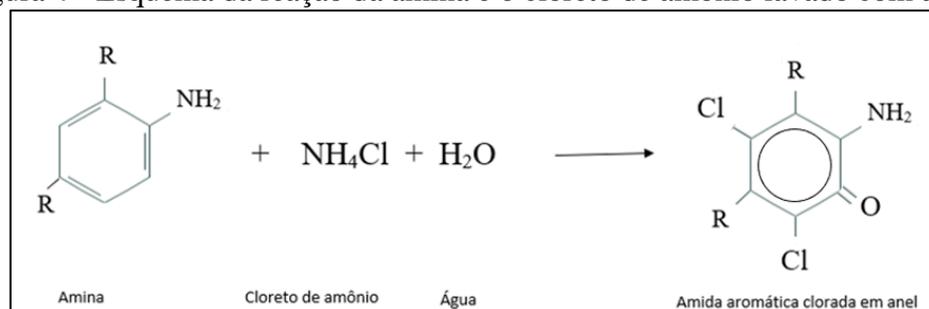
Figura 3 - Esquema da reação do cloreto de ácido com o solvente e amônia.



Fonte: PubChem, 2020.

Em consonância com BATTERSHELL & BLUESTONE (1967), se um solvente como o xileno que não é miscível em água for usado ou se amônia anidra é empregada, o precipitado sólido, a amina e o cloreto de amônio são filtrados, e então lavado com água para remover o cloreto de amônio e novamente filtrado para recuperar a amida aromática desejada conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4 - Esquema da reação da amina e o cloreto de amônio lavado com água.

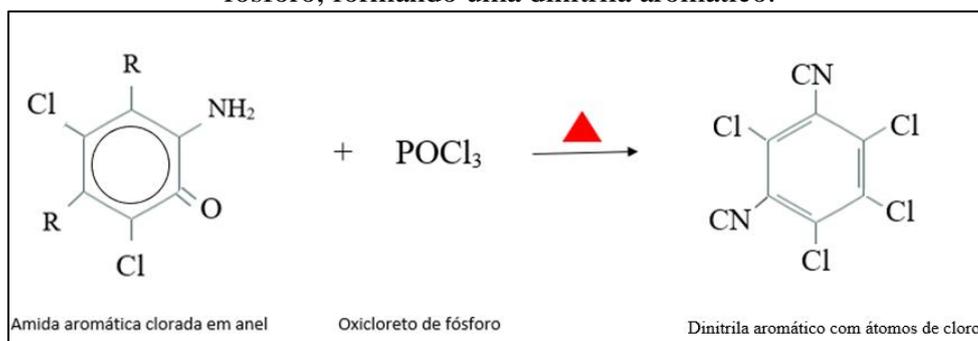


Fonte: PubChem, 2020.

A amida aromática clorada em anel é seca para remover todos os vestígios de água e é executada reagindo com um agente desidratante, tal como pentóxido de fósforo ou oxiclureto de fósforo, sendo o agente de desidratação preferido o oxiclureto de fósforo. O tempo de reação e a temperatura são determinados pela reatividade do agente desidratante empregado (MARTIN & WORTHING, 1974).

De acordo com esses mesmos autores, as condições típicas quando oxiclureto de fósforo é usado em uma temperatura cerca de 75°C a 110°C e com o tempo de reação de 6 horas. O produto da reação de desidratação é uma dinitrila aromática, com átomos de cloro ocupando as mesmas posições do anel aromático que ocupavam no material de partida clureto de ácido conforme ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – Esquema da reação da amida aromática clorada em anel com oxiclureto de fósforo, formando uma dinitrila aromático.



Fonte: PubChem, 2020.

## 3.2 Processo de micronização

A operação de micronização envolve um sistema mecânico de fragmentação de partículas. As partículas são reduzidas pela combinação de impacto, cisalhamento e atrito entre o material a ser reduzido (menor dureza) com o material que o reduz (maior dureza). Isso constitui um sistema de moagem que deve ser muito bem estudado na etapa de dimensionamento e escolha de equipamentos, e muito bem controlada no processo de operação da indústria, pois o bom desempenho de uma instalação industrial depende muito da operação de moagem (METALICA, 2010). Portanto, a micronização é a área que requer os maiores investimentos e em qual se tem o maior consumo de energia em uma indústria de defensivos agrícolas.

### 3.2.1 Micronização em moinho agitador de esferas

Os moinhos agitadores de esferas são usados para muitas aplicações em diferentes tipos de indústria, e podem ser encontrados especialmente nas quais se exige uma alta fineza do produto, como ocorre nos setores de: pintura, pigmentos, indústria química e farmacêutica, agroquímica, indústria de alimentos, cerâmica, papéis e plásticos, bioengenharia, borracha e nanotecnologia. A importância dos moinhos agitadores de esferas aumenta de forma constante por conta do aumento de demanda por partículas finas e ultrafinas e menores do que  $1 \mu m$  (KWADE & SCHWEDES, 2007).

Moinhos agitadores de esferas são munidos com uma câmara de moagem fixa e um agitador de alta velocidade (composto de discos ou pinos) assentado em um eixo. A câmara de moagem é carregada, em altas cargas, com pequenas esferas de moagem. Por agitação de uma suspensão com uma alta velocidade de movimentação, um padrão de fluxo característico e uma ação de moagem são estabelecidos em seu interior. O respectivo tipo de fluxo determina a distribuição espacial de zonas com altas intensidades de moagem e os tipos predominantes de mecanismos de moagem. Assim, os mecanismos predominantes na moagem em moinhos de meio agitado dependem das tensões de compressão, cisalhamento e torção, que surgem com a agitação intensa das partículas e das esferas (HE at al., 2006).

Os moinhos agitadores de esferas são os equipamentos para a produção de partículas finas de pesticidas em suspensão concentrada SC ou *flowable* com dimensões entre (1 a 10  $\mu m$ ). Para a execução do trabalho de micronização, o moinho agitador de esferas é carregado com esferas de moagem e uma suspensão contendo as partículas a serem micronizadas. A câmara de moagem é preenchida envolvendo aproximadamente 60-90% do volume, com as esferas, as quais podem ser construídas de vidro ou material a base de zircônio. O tamanho ou diâmetros de esferas podem variar tipicamente de 1 mm até 3 mm. O rotor movimenta a suspensão e as esferas, provocando colisões e transferência de energia das esferas para as partículas, por compressão, impacto e atrito ou cisalhamento, causando a fragmentação das partículas nos rotores que normalmente são compostos por discos ou pinos (OHENOJA, 2014). E, para a micronização de defensivos agrícolas existem dois tipos de moinhos: o vertical, usado por poucas indústrias, e o horizontal, usado pela maioria das indústrias de agroquímicos.

### **3.2.2 Moinho agitador vertical de esferas**

O moinho vertical é integrado com câmara de moagem e mecanismo com bomba de alimentação. Ele é um modelo ideal para operações fáceis e para economia de espaço, conforme moinho vertical industrial mostrado e esquematizado na Figura 6. O bombeamento do produto a ser micronizado para dentro da câmara de moagem ocorre pela parte inferior do moinho. No seu interior o eixo possui pinos ou discos que giram em altas velocidades. As esferas ocupam 70 a 90% do volume útil e são agitadas pela movimentação dos pinos ou discos. A saída do material é realizada na parte superior do moinho, onde uma tela separa o material micronizado e mantém as esferas dentro da câmara de moagem.

Figura 6 - Exemplo de moinho agitador de esferas vertical



Fonte: Oliveira, 2017.

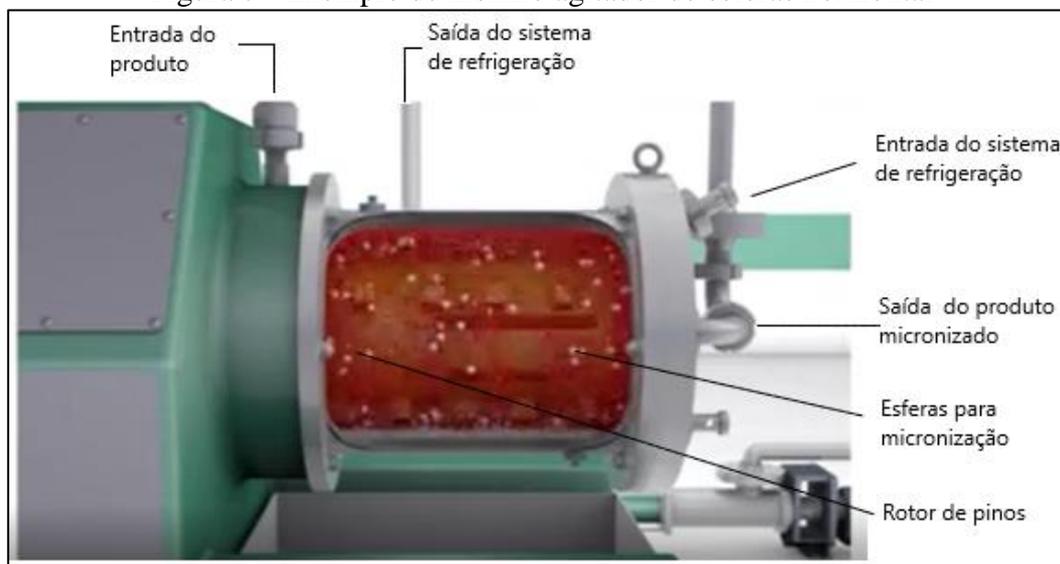
### 3.2.3 Moinho agitador horizontal de esferas

Os moinhos horizontais representam a evolução no processo de moagem. Várias indústrias, não apenas no ramo agroquímico, mas em diversos segmentos industriais estão substituindo os moinhos verticais pelos horizontais. Até mesmo os modelos mais antigos fabricados com eixo horizontal estão sendo substituídos por modelos horizontais *up to date*, que melhoram o rendimento do processo de moagem.

No modelo horizontal o produto passa pela a câmara e é micronizado mediante a ação de cisalhamento e impacto da movimentação das esferas contra as partículas. A separação do material e das esferas é efetivada na saída, por meio de fendas. Em consonância com (MULTIESFERAS, 2017), esses moinhos possuem produtividade muito alta e possibilidade de se atingir granulometrias submicrométricas, devido a

possibilidade de utilização de esferas de tamanhos pequenos. Na Figura 7 é mostrado a imagem de um moinho horizontal industrial de modo esquemático e a estrutura de seu funcionamento.

Figura 7 - Exemplo de moinho agitador de esferas horizontal



Fonte: Netzsch, 2020.

De fato, os equipamentos mais modernos para moagem de micropartículas são os moinhos agitadores horizontais de esferas. Estes possuem câmaras fixas, fechadas e pressurizadas, com eixo móvel rotativo e com sistemas adequados de separação e operação. Os moinhos com saída pressurizada possuem maior flexibilidade de operação e processo. Eles podem moer materiais em suspensões mais viscosas e admitem maior carga de esferas, com enchimento, em volume de até 90%, combinadas com câmaras menores em volume e maiores vazões (AZEVEDO, 2004).

O sistema de moinho de esferas de alta velocidade foi atualizado com o novo sistema de moagem de pinos que aumentou a qualidade, a produtividade e a necessidade de energia. A máquina é desenvolvida para operação de circulação e operação *multi-passe*. Ele apresenta boa taxa de produção, mantendo a qualidade do material, moendo-o em partículas finas do mesmo tamanho para obter o produto *semi-fluído*. Requer muito baixo custo de controle para obter a máxima reprodutibilidade. O rotor de grande dimensão com desprendimento de tubos fixos permite a utilização de pequenos produtos de moagem de diferentes itens (NETZSCH, 2020).

### 3.3 Esferas para micronização

Para a operação de micronização de pesticidas empregando moinhos agitadores existem diferentes tipos de esferas. As mais usadas são as esferas de vidro, as esferas de silicato de zircônio e as esferas de óxido de zircônio. As esferas de vidro consistem em um material resistente, com longa vida útil e com alto índice de dureza. Elas conseguem reduzir a massa a ser moída por meio de energia cinética quando ocorre o atrito entre o material e as paredes do moinho. Entretanto a maior parte, qual seja, aproximadamente 70% da moagem é realizada entre as esferas e 30% entre elas e as paredes do moinho. Para garantir a eficiência das esferas de vidro, elas precisam ser utilizadas em moinhos com rotação acima de 1.000 rpm. As esferas de vidro para moinho apresentam melhor desempenho e com ótimo aproveitamento para obter partículas com um baixo salto granulométrico. Ademais, material a ser moído também precisa ter baixa viscosidade, o que facilita a moagem (SOESFERAS, 2020).

As esferas de silicato de zircônio, para que tenham um bom desempenho nos moinhos, dependem da relação entre as propriedades mecânicas e a densidade do material de que são construídas. Os melhores produtos devem ser capazes de resistir aos esforços inerentes ao sistema de moagem, sem causar danos e fissuras ao dispositivo. Isso justifica a opção pelas esferas de silicato de zircônio, que aliam um grande potencial de deformação, garantindo uma maior durabilidade em relação a outros modelos, a uma média densidade, que reduz a transmissão de esforços às paredes do moinho.

Existem dois modelos principais de esferas de silicato de zircônio comercializados no mercado: o sinterizado e o eletrofundido. Os protótipos sinterizados são desenvolvidos pela metalurgia do pó de zircônia, em um processo que consiste no aquecimento controlado do pó de zircônia a elevadas temperaturas, permitindo que haja a recristalização na microestrutura do composto e a união das partículas metálicas. Na eletrofusão, a matéria-prima é fundida e, posteriormente, resfriada. A partir disso, as esferas são formadas em virtude das tensões superficiais existentes na solidificação da massa fundida (SOESFERAS, 2020).

A difusão das esferas de silicato de zircônio é fundamentada pelas características pertinentes ao material. Algumas delas são:

- Trabalho em diferentes rotações: os sistemas de moagem que utilizam esferas de silicato de zircônio podem ser realizados em diferentes configurações de rotação.
- Resistência à abrasão: esses produtos possuem alta resistência à abrasão, reduzindo o desgaste causado pelo constante choque e atrito entre as esferas.

- Ampla faixa de variação granulométrica: os moinhos que contêm esferas de silicato de zircônio são capazes de fornecer uma ampla faixa de variação granulométrica e os valores de granulometria ideal podem ser alterados de acordo com a rotação utilizada na máquina.
- Moagem de grande variedade de materiais: a alta resistência do silicato de zircônio possibilita que as esferas realizem a moagem de diversos materiais e compostos. As esferas de óxido de zircônio são amplamente utilizadas para moagem fina de produtos que precisam ter suas partículas reduzidas. As características das esferas fazem com que sua utilização esteja muito presente em indústrias do segmento agroquímico, de pigmentos automotivos, de tintas para impressão, entre outras.

Por fim, o terceiro tipo de esferas, as esferas de óxido de zircônio, onde comercialmente existem dois tipos, sendo, óxido de zircônio com cério e óxido de zircônio com ítrio, sendo que suas densidades variam entre 2,3 kg/L e 3,9 kg/L. Isso faz com que sejam as esferas ideais e mais indicadas para praticamente qualquer tipo de moagem, dos mais variados tipos de moinho e de qualquer rotação. Além disso, o desgaste das esferas de óxido de zircônio é menor que de outras esferas utilizadas para moagem. As esferas de óxido de zircônio possuem tamanhos que variam entre 0,3 mm a 2,5 mm e podem ser encontradas como óxido eletrofundido, óxido sinterizado, óxido estabilizadas com cério e óxido estabilizadas com ítrio (SOESFERAS, 2020).

A Tabela 1 mostra a propriedade mecânica envolvendo os três tipos de esferas relacionadas.

Tabela 1 - Propriedade mecânica das esferas

Tipo de esferas	Vidro	Silicato de Zircônio	Óxido de Zircônio com Cério	Óxido de Zircônio com Ítrio
<b>Composição química</b>	SiO <sub>2</sub> : 72%	ZrO <sub>2</sub> : 60%	ZrO <sub>2</sub> : 85,00%	ZrO <sub>2</sub> : 94,50%
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 14%	SiO <sub>2</sub> : 35%	CeO <sub>2</sub> : 15,00%	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 5,30%
	CaO: 9%	Outros: 5%		Outros: 0,20%
	MgO: 4%			
	Outros: 1%			
<b>Micro Dureza</b>	400 HV	1000 HV	1100 HV	1150 HV
<b>Módulo de elasticidade</b>	70 GPa	100 GPa	200 GPa	210 GPa
<b>Densidade específica</b>	2,5 g/cm <sup>3</sup>	4,1 g/cm <sup>3</sup>	6,0 g/cm <sup>3</sup>	6,0 g/cm <sup>3</sup>
<b>Densidade aparente</b>	1,5 kg/l	2,7 kg/l	3,8 kg/l	3,8 kg/l

As propriedades mecânicas das esferas citados na Tabela 1, possuem as principais características e informações para cada tipo de esferas. As esferas de vidro possuem em

sua composição química 72% de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), os outros 28% são divididos em: 14% de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), 9% de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), 4% de óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ) e 1% de inertes, onde essas matérias primas entram no processo de fundição junto com o dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), dando maior resistência as esferas de vidro, tendo uma micro dureza de 400 HV, módulo de elasticidade em 70 GPa, uma densidade específica de  $2,5 \text{ g/cm}^3$ , e sua densidade aparente é de  $1,5 \text{ kg/l}$ . Já as esferas que contém o zircônio (Zr) como base de fundição, possuem três tipos de esferas. A silicato de zircônio, que em sua composição química consiste em 60% de dióxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ), 35% de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e 5% de inertes, sendo então mais resistente que as esferas de vidro, onde tem-se uma microdureza de 1000 HV, módulo de elasticidade em 100 GPa, a densidade específica de  $4,1 \text{ g/cm}^3$ , e sua densidade aparente é de  $2,7 \text{ kg/l}$ . A esfera de óxido de zircônio com céria consiste em sua composição química 85% de dióxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) e 15% de dióxido de céria ( $\text{CeO}_2$ ), onde possuem maior resistência mecânica que as esferas de silicato de zircônio, tendo uma microdureza de 1100 HV, módulo de elasticidade de 200 GPa, a densidade específica de  $6,0 \text{ g/cm}^3$ , e sua densidade aparente é de  $3,8 \text{ kg/l}$ . Já as esferas de óxido de zircônio com yttria possuem em sua composição química 94,5% de dióxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ), 5,3% de óxido de yttria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) e 0,2% de inertes, sendo essa e esfera com maior resistência mecânica, tendo uma microdureza de 1150 HV, módulo de elasticidade de 210 GPa, a densidade específica de  $6,0 \text{ g/cm}^3$ , e sua densidade aparente é de  $3,8 \text{ kg/l}$ .

### 3.3.1 Micro dureza ou dureza de Vickers

Microdureza ou dureza Vickers é um método de classificação da dureza dos materiais baseada num ensaio laboratorial. Neste método, é usada uma pirâmide de diamante com ângulo de diedro de  $136^\circ$  que é comprimida, com uma força arbitrária "F", contra a superfície do material, e "d" é a média aritmética entre as duas diagonais  $d_1$  e  $d_2$  em mm (figura 8). Calcula-se a área "A" da superfície impressa pela medição das suas diagonais (ABNT,1999).

A dureza Vickers (HV) é dada por:

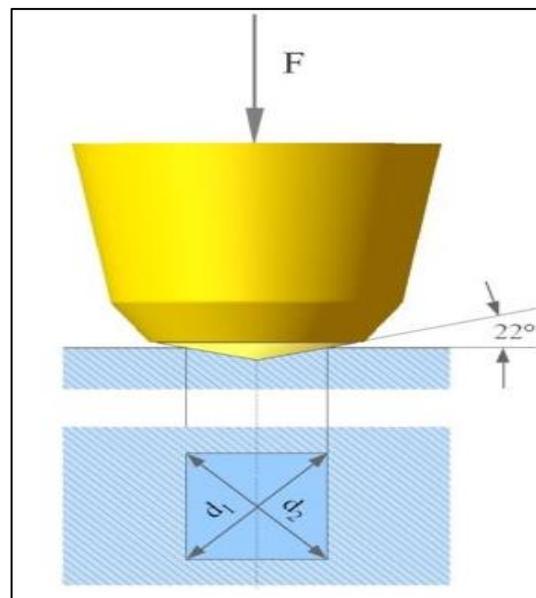
$$HV = \frac{F}{A} = \frac{2.F.\sin\frac{136^\circ}{2}}{d^2} \approx 1,8544 \frac{F}{d^2} \quad (1)$$

Para a qual,

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (2)$$

O método é baseado no princípio de que as impressões provocadas pelo penetrador, conforme mostrado na Figura 8, possuem similaridade geométrica, independentemente da carga aplicada. Assim, cargas de diversas magnitudes são aplicadas na superfície plana da amostra, dependendo da dureza a ser medida. O Número Vickers (HV) é determinado pela razão entre a carga (kgf) e a área superficial da impressão (mm<sup>2</sup>).

Figura 8 - Penetrador de Vickers



Fonte: Vickers Dureza, 2020.

Este método foi desenvolvido no início da década de 1920. Uma das vantagens do método é que os cálculos da dureza não dependem das dimensões do penetrador. E o mesmo penetrador pode ser usado nos ensaios de diversos materiais, independentemente da dureza. Além disso, esta é uma das escalas mais amplas entre as usadas para medição de dureza e pode ser utilizada para todos os metais, com uma precisão de medida. Este procedimento é utilizado em ensaios de micro e nano-dureza, na qual é possível analisar cerâmicas e finíssimas camadas de revestimento.

### 3.3.2 Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade ou módulo de Young é uma propriedade mecânica que mede a rigidez de um material sólido. Define a relação entre tensão (força por unidade de área) e deformação (deformação proporcional) em um material no regime de elasticidade linear de uma deformação uniaxial (TRUESDELL, 1960).

O módulo de Young pode ser calculado dividindo-se a tensão de tração  $\sigma(\epsilon)$ , pela deformação extensional de engenharia ( $\epsilon$ ), em a porção elástica (inicial, linear) da curva física tensão-deformação (FERREIRA, 2014).

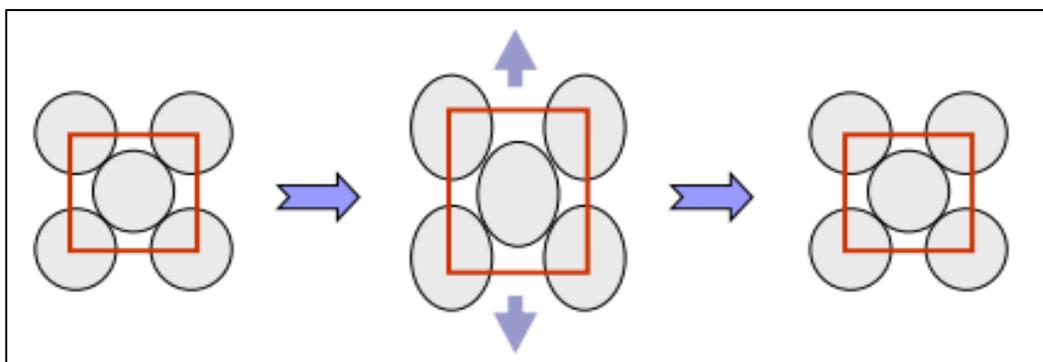
$$E = \frac{\sigma(\epsilon)}{\epsilon} \quad (3)$$

$$E = \left[ \frac{F/A}{\Delta L/L_0} \right] = \left[ \frac{FL_0}{A\Delta L} \right] \quad (4)$$

Sendo, E é o módulo de Young (módulo de elasticidade), F é a força exercida sobre um objeto sob tensão, A é a área real da seção transversal, que é igual à área da seção transversal perpendicular à força aplicada,  $\Delta L$  é a quantidade pela qual o comprimento do objeto muda ( $\Delta L$  é positivo se o material é esticado e negativo quando o material é comprimido), e  $L_0$  é o comprimento original do objeto.

A deformação elástica é resultado de um alongamento ou contração das células cristalinas na direção da tensão aplicada, tração ou compressão. Os átomos podem se deformar ou se afastar um pouco uns dos outros. Em consonância com ASKELAND (1999), a deformação não é permanente, o que significa que quando a carga é liberada, a peça retorna à sua forma original conforme mostrado na Figura 9.

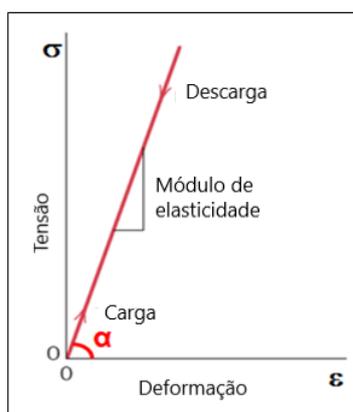
Figura 9 – Deformação elástica



Fonte: Askeland, 2020.

A curva tensão versus deformação é linear. A inclinação da reta resultante corresponde ao módulo de elasticidade E, conforme mostrado na Figura 10.

Figura 10 – Curva tensão versus deformação



Fonte: Askeland, 2020.

Principais características do módulo de elasticidade mediante CALLISTER (2002) são: Quanto maior o módulo elástico, mais rígido é o material ou menor será a deformação elástica para uma mesma carga aplicada. O módulo do aço ( $\approx 200$  GPa) é aproximadamente 3 vezes maior que o de ligas de alumínio ( $\approx 70$  GPa). O módulo de elasticidade corresponde à rigidez ou uma resistência do material à deformação elástica. O módulo de elasticidade está ligado diretamente às forças das ligações interatômicas. Associado a isso, alguns valores do módulo de Young podem ser vistos na Tabela 2.

Tabela 2 - Valor do módulo de elasticidade para alguns materiais

<b>Material</b>	<b>Módulo de Young [GPa]</b>
Diamante	1000
Carbeto de Silício (SiC)	450
Tungstênio	406
Aços de baixa liga	200 - 207
Ferro	196
Ferros Fundidos	170 - 190
Cobre	124
Titânio	116
Vidro (SiO <sub>2</sub> )	94
Alumínio	69
Vidro (Na <sub>2</sub> O – SiO <sub>2</sub> )	69
Nylon	2 - 4

Fonte: Cornell Engineering, 2020.

### 3.3.3 Densidade específica

A densidade específica ou massa específica, massa volúmica ou ainda massa volumétrica de um corpo define-se como o quociente entre a massa e o volume desse corpo, conforme expressão 5 e 6. Desta forma, a densidade específica ou massa específica mede o grau de concentração de massa em determinado volume. No Sistema Internacional de Unidades, a unidade de massa específica ou densidade é o  $\text{kg/m}^3$ , mas frequentemente são usadas as unidades  $\text{g/cm}^3$  e  $\text{kg/L}$ . A densidade de um corpo pode ser determinada pela quantidade de massa que o corpo possui dividido pelo volume que esta massa ocupa, conforme expressão 5, e o símbolo para a densidade é  $\rho$ .

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (5)$$

$$Densidade = \frac{Massa}{Volume} \quad (6)$$

### 3.3.4 Densidade aparente

A densidade aparente é a razão entre a massa de uma amostra e seu volume, incluindo a contribuição do volume vazio entre partículas. Assim a densidade depende da densidade das partículas e do arranjo espacial das partículas do sistema. As partículas podem ser empacotadas de forma que possuam diferentes densidades. Além disso, a menor perturbação na forma com que são manuseadas pode resultar em um valor de densidade modificado.

## 3.4 Medidor de tamanho de partículas

O medidor de tamanho de partículas ou analisador de tamanho de partículas são equipamentos projetado para pesquisas que requerem aplicações de altas resoluções de partículas sub-microns. As medidas podem ser efetuadas nos modos líquido e seco, na faixa de 0,04 a 2500 micras. Os analisadores de tamanho de partículas utilizam a óptica “*short optical bench*”, com todos os componentes ópticos permanentemente montados na base “*cast-iron*”. Este projeto garante que os componentes ópticos sempre estão alinhados e garantem alta precisão e reprodutibilidade analítica (ACILWEBER, 2020). Alguns

equipamentos utilizam a teoria “*Mie*” de espalhamento da luz de para calcular a distribuição de tamanho de partículas, com base no modelo esfera de volume equivalente.

A teoria de “*Mie*” requer o conhecimento das propriedades ópticas, ou índice de refração e componente imaginário, tanto da amostra a ser medida quanto do dispersante. Normalmente, as propriedades ópticas do dispersante são relativamente fáceis de encontrar e são dados publicados. Além disso, muitos instrumentos modernos possuem bancos de dados integrados que incluem os dispersantes mais usados. Para amostras em que as propriedades ópticas não são conhecidas, pode-se medi-las ou estimá-las usando uma abordagem interativa com base no grau de adequação entre os dados modelados e os dados reais recolhidos para a amostra. Análise de tamanho de partículas também conhecido como difração a laser é uma técnica amplamente utilizada para determinação do tamanho de partículas sendo que as principais razões são: Ampla faixa dinâmica de sub-mícrons a milímetros de tamanho. Medições rápidas e resultados gerados em menos de um minuto. Repetibilidade em número de partículas amostradas em cada medição. Resposta instantânea no monitoramento e controle do processo de dispersão de partículas. Alta produtividade de amostras e centenas de medições por dia.

Os principais modelos possuem dois lasers montados na base da óptica e pode analisar partículas na faixa de 0,04 a 2500 micras em uma única análise. Ele é um dispositivo com o formato exibido na Figura 11. De acordo com ACIL&WEBER (2020), os analisadores de partículas a lasers garantem uma repetibilidade com menos de 1% de variação, com exatidão menor que 3%, tempo de medida de aproximadamente 30 segundos e uma reprodutibilidade assegurada pelos *Standard Operating Procedures* (SOPs).

Figura 11 - Laser óptico

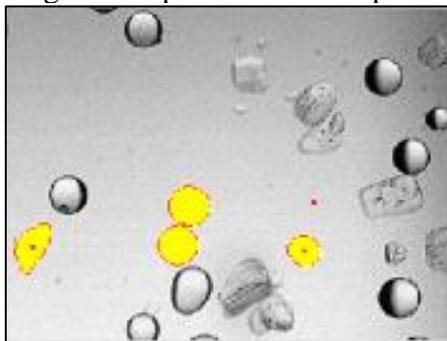


Fonte: Acil & Weber, 2020.

O sistema de imagem pode medir e analisar a forma das partículas em conjunto com o tamanho das partículas. Razão do aspecto, perímetro, área e fator da forma são

alguns parâmetros da partícula que podem ser medidos com este sistema de imagem conforme ilustrado na Figura 12.

Figura 12 – Imagens das partículas feitas por um laser óptico



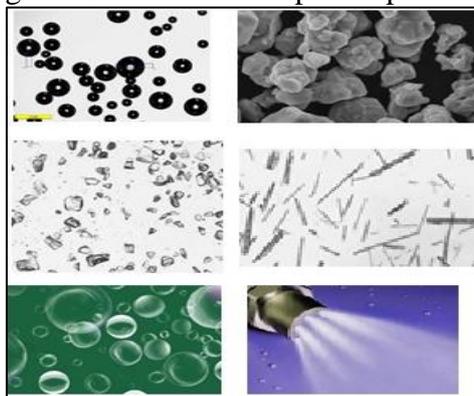
Fonte: Acil & Weber, 2020.

### 3.5 Distribuição granulométrica

#### 3.5.1 Conceitos fundamentais de análises granulométricas ou de tamanho de partículas

As partículas são substâncias particuladas com um certo tamanho e forma, incluindo partículas sólidas, gotículas líquidas e bolhas de gás. Entre elas, os pós são compostos de partículas sólidas, enquanto a névoa no ar e as gotas de óleo na água podem ser consideradas como partículas líquidas. As bolhas no líquido são partículas formadas por ar ou gás. Muito embora as partículas pareçam pequenas por observação, cada uma delas contém uma considerável quantidade de moléculas e átomos. Em consonância com GIULIO MASSARANI (2001), os tamanhos das partículas são geralmente definidos na faixa de 1 *nm* - 1 mm conforme ilustra a Figura 13.

Figura 13 – Diferentes tipos de partículas



Fonte: Acil & Weber, 2020.

### 3.5.2 Classificações baseadas nos tamanhos das partículas

Existem muitas maneiras de classificar as partículas. Com base em seu tamanho elas podem ser classificadas em:

1. Nanopartículas (1-100 *nm*)
2. Partículas sub-micrométricas (0,1-1  $\mu m$ )
3. Micropartículas (1-100  $\mu m$ )
4. Partículas grossas (100 –1000  $\mu m$ )

### 3.5.3 Métodos para apresentar a distribuição de tamanho de partículas

#### 3.5.3.1 Tabelas

A faixa de tamanho e a porcentagem correspondente de distribuição de tamanho de partícula são apresentadas em uma tabela. A porcentagem pode ser fornecida como valores de intervalo ou valores cumulativos. Para ACIL & WEBER (2020), as tabelas são o método mais utilizado para mostrar distribuições de tamanho de partículas, conforme descrito na Tabela 3.

Tabela 3 – Distribuição de tamanho de partícula em tabela

<b>X (<math>\mu m</math>)</b>	0,04	0,07	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80
<b>Q3 (%)</b>	0,39	0,48	0,63	1,78	3,18	3,87	3,87	3,87	3,87	3,87
<b>q3 (%)</b>	0,01	0,03	0,07	0,26	0,55	0,38	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>X (<math>\mu m</math>)</b>	0,90	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40	1,60	1,80	2,00	2,20
<b>Q3 (%)</b>	3,87	3,87	3,87	3,87	3,87	3,87	3,87	4,05	4,69	6,21
<b>q3 (%)</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>X (<math>\mu m</math>)</b>	2,40	2,60	3,00	4,00	5,00	6,00	6,50	7,00	7,50	8,00
<b>Q3 (%)</b>	8,52	11,63	19,25	47,74	71,13	86,30	91,00	94,31	96,58	98,09
<b>q3 (%)</b>	4,22	6,18	9,25	15,37	16,68	13,24	9,34	7,11	5,24	3,72
<b>X (<math>\mu m</math>)</b>	8,50	9,00	10,00	11,00	12,00	13,00	14,00	15,00	16,00	17,00
<b>Q3 (%)</b>	99,00	99,55	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
<b>q3 (%)</b>	2,39	1,53	0,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

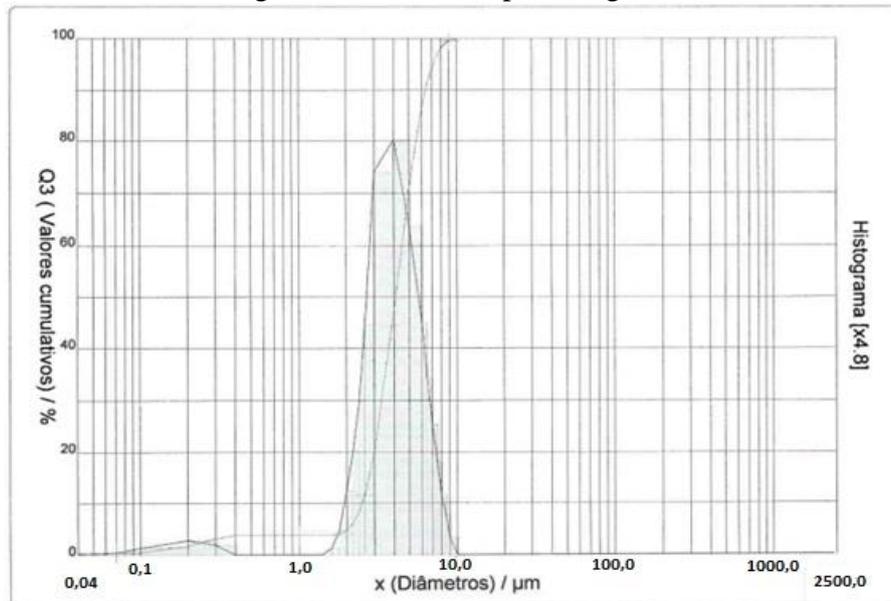
Fonte: Autor, 2020.

Sendo que: *X* refere-se ao diâmetro ( $\mu m$ ), *Q3* ao valor cumulativo da fração mássica da amostra em (%) e *q3* é o valor individual da fração mássica da amostra em (%).

### 3.5.3.2 Gráficos

Diferentes tipos de gráficos incluindo histograma, perfil de frequência e perfil cumulativo, também são amplamente usados para mostrar as distribuições de tamanho de partícula conforme ilustrado na Figura 14.

Figura 14 - Gráfico tipo histograma



Fonte: Autor, 2020.

### 3.5.3.3 Funções

Funções matemáticas podem ser usadas para expressar distribuições de tamanho de partícula. Funções comumente usadas incluem distribuição normal, distribuição normal logarítmica e funções de distribuição acumulada nas condições de variável aleatória discreta e variável aleatória contínua (GIULIO MASSARANI, 2001).

Distribuição normal

$$f(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (7)$$

Distribuição normal logarítmica

$$f(x; \mu; \sigma) = \frac{1}{x\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln(x) - \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (8)$$

Funções de distribuição acumulada - variável aleatória discreta

$$f(x) = \sum_{x_i \leq x} f(x_i) \quad (9)$$

Funções de distribuição acumulada - variável aleatória contínua

$$f(x) = \int_{-\infty}^x f(x_i) dx \quad (10)$$

### 3.5.4 A importância da medida do tamanho das partículas

O tamanho das partículas é a principal característica dos materiais em pó e está associada a reações de cimento na água, ligando força e cobertura de revestimentos, capacidade de baterias de lítio, taxa de decomposição de produtos farmacêuticos, eficiência de filtragem dos filtros, permeabilidade magnética, coercividade de materiais magnéticos, eficiência e residual de pesticidas, atmosfera e poluição ambiental, tintas e pigmentação, entre outros. Conforme ilustrado na Figura 15, a imagem mostra os diferentes tipos de aplicabilidade de tamanho de partícula que é uma parte básica e importante na produção, aplicação e investigação de materiais em pó.

Figura 15 - Diferentes tipos de aplicabilidade de tamanho de partícula



Fonte: Acil & Weber, 2020.

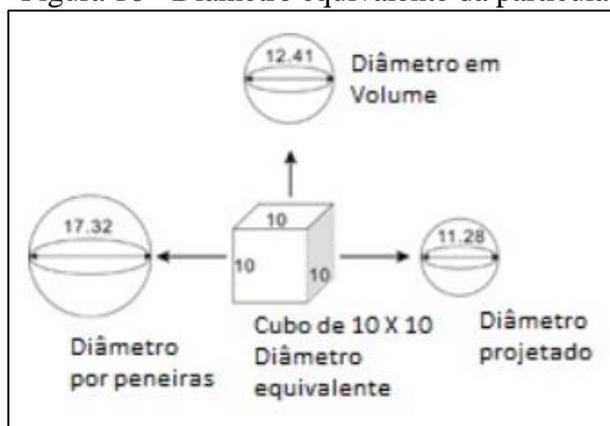
### 3.5.5 Diâmetro equivalente de uma partícula

Diâmetro equivalente da partícula é quando exibe propriedades físicas iguais ou semelhantes como volume, peso ou velocidade de sedimentação, como uma partícula esférica do mesmo material. O diâmetro da partícula esférica pode ser usado para

representar o tamanho da partícula. Existem diferentes tipos de diâmetros de partículas equivalentes conforme ilustrado na Figura 16. São eles:

1. Diâmetro do volume: o diâmetro de uma partícula esférica que tenha o mesmo volume da partícula medida da mesma substância. O diâmetro do volume pode ser obtido por um método de espalhamento a laser (GIULIO MASSARANI, 2001).
2. Diâmetro de sedimentação: o diâmetro de uma partícula esférica que mostra a mesma velocidade de sedimentação que a partícula medida da mesma substância. O diâmetro de sedimentação pode ser medido por sedimentação por gravidade ou por métodos de sedimentação centrífuga. Também é conhecido como diâmetro de Stokes (GIULIO MASSARANI, 2001).
3. Diâmetro da resistência: o diâmetro de uma partícula esférica que tem a mesma resistência que a partícula medida da mesma substância. Pode ser medido pelo método Coulter (GIULIO MASSARANI, 2001).
4. Diâmetro da área de projeção: o diâmetro de uma partícula esférica que dá a mesma área de projeção que a partícula medida da mesma substância. Este tipo de diâmetro pode ser obtido por imagem microscópica (GIULIO MASSARANI, 2001).

Figura 16 - Diâmetro equivalente da partícula

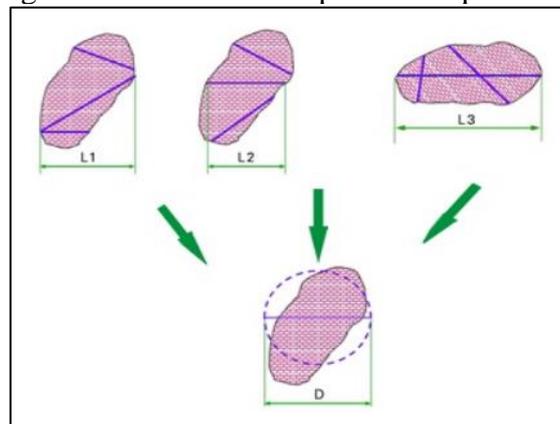


Fonte: Acil & Weber, 2020.

O diâmetro só pode ser usado para descrever simples e diretamente o tamanho de um círculo ou esfera. Não se pode usar o diâmetro para descrever o tamanho de uma partícula. Isto é porque na realidade a maioria das partículas sólidas não são esféricas. Portanto, o diâmetro não pode ser usado diretamente para descrever o tamanho dessas partículas. Assim, o conceito de diâmetro de partícula equivalente é introduzido para

descrever simplesmente o tamanho de partículas não esféricas. Conforme ilustrado na Figura 17,  $D$  é o diâmetro de partícula equivalente.

Figura 17 – Diâmetro da partícula equivalente



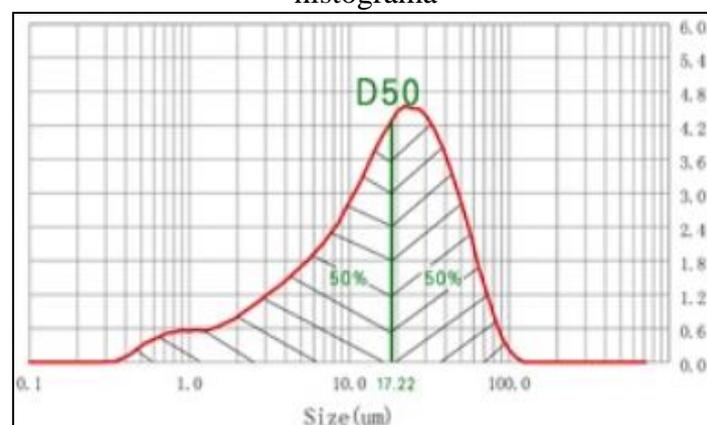
Fonte: Acil & Weber, 2020.

### 3.5.6 Diâmetro de partícula equivalente

#### 3.5.6.1 Significado do diâmetro de partícula equivalente D50

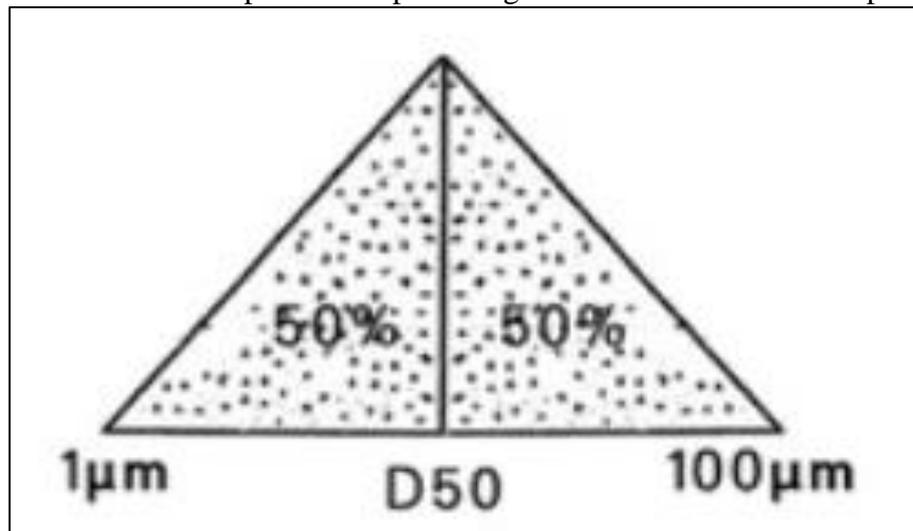
D50 é o tamanho de partícula correspondente quando a porcentagem acumulada alcança a 50%. D50 é também chamado de diâmetro mediano ou tamanho médio de partícula. Para uma amostra de pó com  $D50 = 5 \mu m$ , significa que há 50% de partículas maiores que  $5 \mu m$  e 50% de partículas menores que  $5 \mu m$ . D50 é uma característica típica usada para representar o tamanho médio de partícula na produção e aplicação de materiais em pó conforme mostrado nas Figuras 18 e 19.

Figura 18 - D50 correspondente a porcentagem acumulada de 50% em gráfico tipo histograma



Fonte: Acil & Weber, 2020.

Figura 19 - D50 correspondente a porcentagem acumulada de 50% em pirâmide

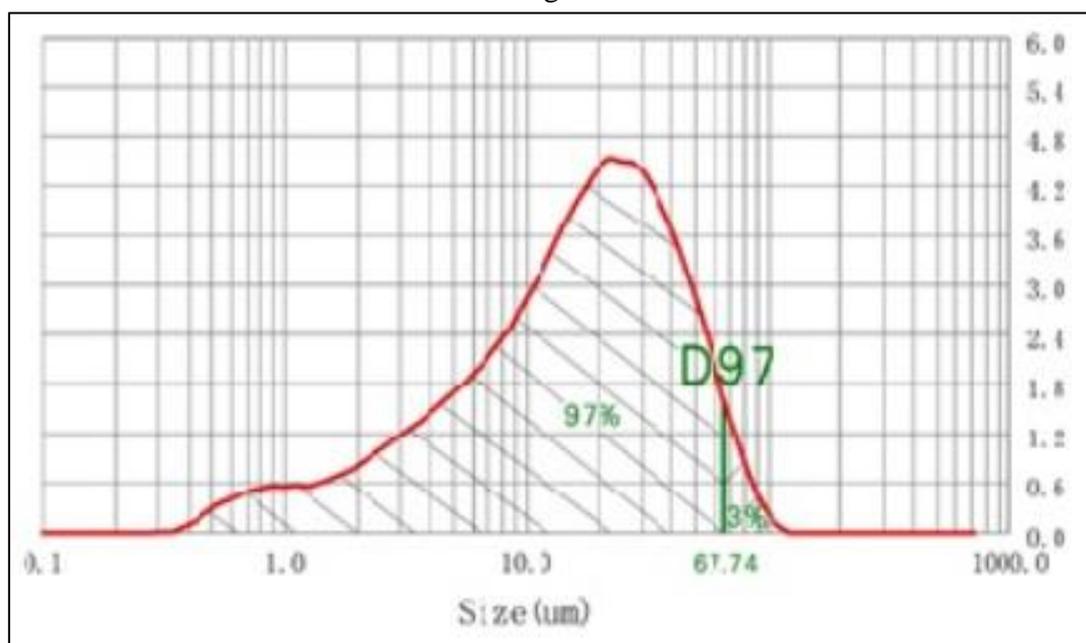


Fonte: Acil & Weber, 2020.

### 3.5.6.2 Significado do diâmetro de partícula equivalente D97

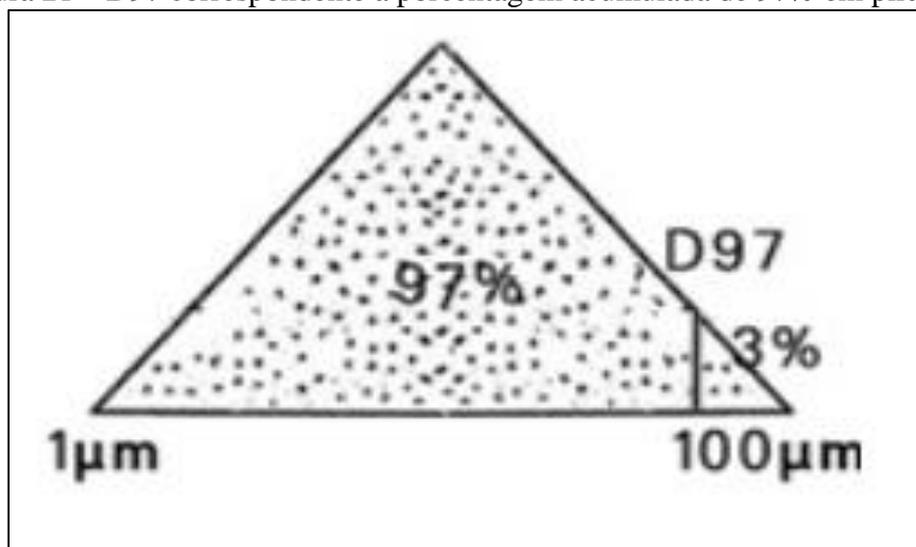
D97 é o tamanho de partícula correspondente quando a porcentagem cumulativa atinge 97%, isto é, 97% das partículas menores que D97 e 3% de as partículas maiores que D97 é geralmente usado para mostrar o tamanho de partículas grossas na produção e aplicação de materiais em pó conforme ilustrado nas Figuras 20 e 21.

Figura 20 – D97 correspondente a porcentagem acumulada de 97% em gráfico tipo histograma



Fonte: Acil & Weber, 2020.

Figura 21 – D97 correspondente a porcentagem acumulada de 97% em pirâmide

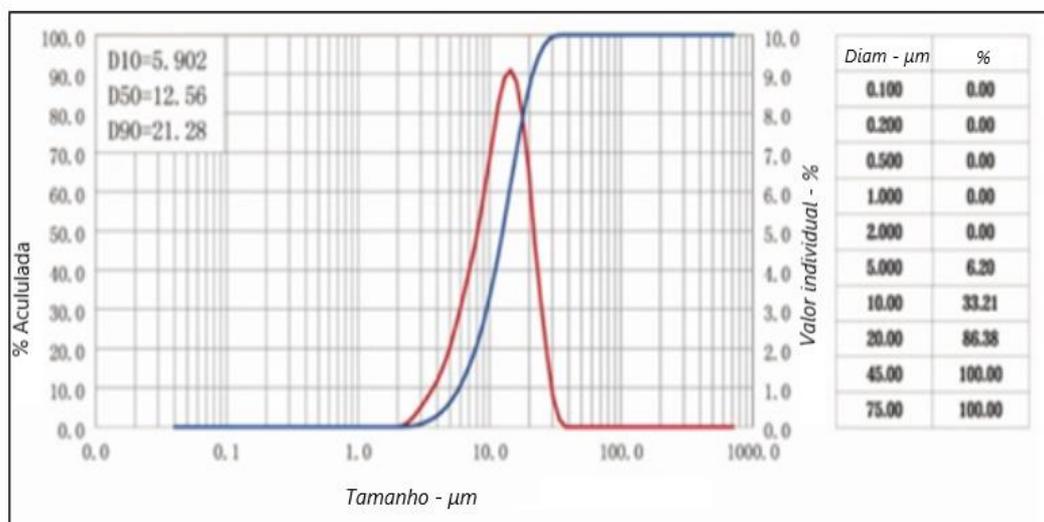


Fonte: Acil & Weber, 2020.

### 3.5.7 Distribuição de frequências e distribuição cumulativa

A distribuição de frequência também é denominada como distribuição de zona ou distribuição diferencial. Ela indica a porcentagem do número de partículas entre dois tamanhos em comparação com o número total de partículas. Distribuição cumulativa outrossim é chamada de distribuição de integração. Descreve-se a porcentagem das partículas menores ou maiores de um determinado tamanho comparado ao número total das partículas. A distribuição cumulativa é obtida pela soma das distribuições de frequência conforme exibido na Figura 22.

Figura 22 – Distribuição cumulativa



Fonte: Acil & Weber, 2020.

### 3.5.8 O princípio de dimensionamento de partículas por sedimentação – Lei de Stokes

O método de sedimentação reflete a distribuição granulométrica das partículas, medindo a velocidade de sedimentação das partículas no meio líquido. No líquido, a velocidade de sedimentação de partículas grandes é rápida e a velocidade de partículas pequenas é lenta. A velocidade de sedimentação das partículas é diretamente proporcional ao quadrado do tamanho das partículas. Assim, nas mesmas condições, considere que existem duas partículas com razões de diâmetro 10: 1. A razão da velocidade de sedimentação dessas duas partículas é 100: 1. Portanto, medindo a velocidade de sedimentação das partículas, o tamanho das partículas pode ser calculado (GIULIO MASSARANI, 2001).

Para aumentar a velocidade de sedimentação de partículas finas, diminuir o tempo de teste e melhorar a precisão do teste, muitos instrumentos de sedimentação introduzem força centrífuga para acelerar a etapa de sedimentação. A relação entre o tamanho das partículas e a velocidade de sedimentação em condições centrífugas é a seguinte:

$$V_c = \frac{(\rho_s - \rho_f)\omega^2 r}{18n} D^2 \quad (11)$$

$$D^2 = \sqrt{\frac{1800 \cdot n}{\rho_s - \rho_f} \cdot \frac{z}{t}} \quad (12)$$

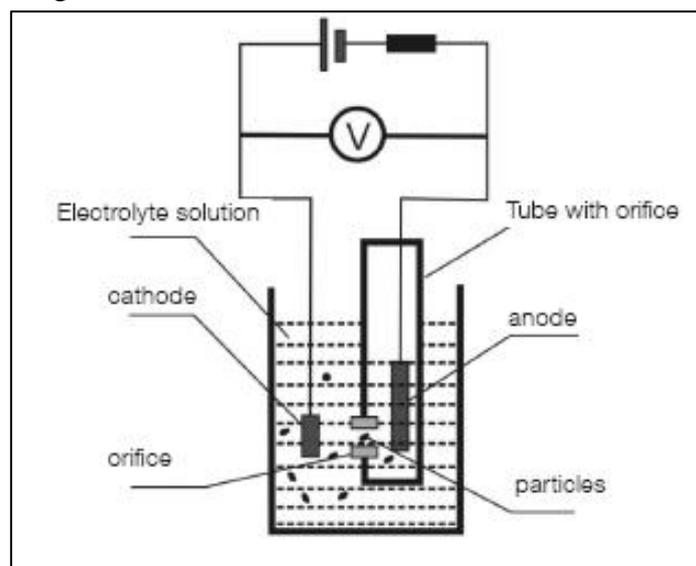
Onde: D é o diâmetro equivalente da partícula, isto é, o diâmetro de uma esfera do mesmo peso específico e que sedimenta com a mesma velocidade (cm), n é o coeficiente do meio dispersor (g.s/cm<sup>2</sup>), “z” é a altura de queda das partículas (cm), t é o tempo de sedimentação (s),  $\rho_s$  é a massa específica partículas (g/cm<sup>3</sup>),  $\rho_f$  é a massa específica do meio dispersor, no caso, a água (g/cm<sup>3</sup>), r é a distância da partícula ao eixo. Como a velocidade da centrífuga é alta,  $\omega^2 r$  o módulo da aceleração angular é maior que a aceleração gravitacional g. Portanto, a velocidade de sedimentação Vc da mesma partícula no estado gravitacional será maior que a velocidade de sedimentação V sob o estado de gravidade. Razão pela qual, o assentamento da centrífuga pode reduzir o tempo de teste (ABNT, 2016).

Pela lei de Stokes, o tamanho das partículas pode ser obtido medindo a velocidade de sedimentação das partículas. No entanto, na medição real do tamanho de partícula, existem muitas partículas no líquido e o tamanho é diferente. Portanto, é difícil medir diretamente a velocidade de sedimentação de cada partícula. Porém, a velocidade de sedimentação é refletida indiretamente pela taxa de alteração da intensidade da luz da suspensão com o tempo (GIULIO MASSARANI, 2001).

### 3.5.9 Princípio do dimensionamento das partículas pelo método da resistência – Método Coulter

O dimensionamento das partículas pelo método da resistência método Coulter é baseado no princípio da resistência do furo, conforme ilustrado na Figura 23.

Figura 23 – Método da resistência - método Coulter



Fonte: Acil & Weber, 2020.

O tubo com um pequeno furo é imerso em uma solução eletrolítica. Existem eletrodos dentro e fora do tubo. A corrente elétrica flui do ânodo para o cátodo através do pequeno orifício na parede do tubo. A parte interna do orifício está em um estado de pressão negativa, de modo que o líquido fora do tubo flui para dentro dele. Quando as partículas são dispersas no líquido durante a medição, as partículas fluem junto com o líquido. Ao passar pelo pequeno orifício, a área da seção transversal se torna menor. Como resultado, a resistência entre os dois eletrodos aumenta e, portanto, o aumento da

tensão, resultando em um pulso de tensão. Quando a fonte de alimentação é uma fonte de corrente constante, é demonstrado que o pico do pulso é proporcional ao volume de partículas dentro de um determinado intervalo. Desde que o pico de cada pulso seja medido pelo instrumento, é possível obter o tamanho das partículas e sua distribuição (GIULIO MASSARANI, 2001).

### 3.5.10 Relação entre malha e micrómetro ( $\mu m$ )

Malha é a unidade para medir o tamanho dos furos de uma peneira. Ela é definida como o número de furos por polegada em uma peneira. Quanto maior o número da malha, menores os furos. Como os padrões em diferentes países são diferentes, a conversão de malha para micron também é diferente. Conforme mostrado na Tabela 4 a conversão de malha e micrometro.

Tabela 4 – Conversão de malha e micrómetro

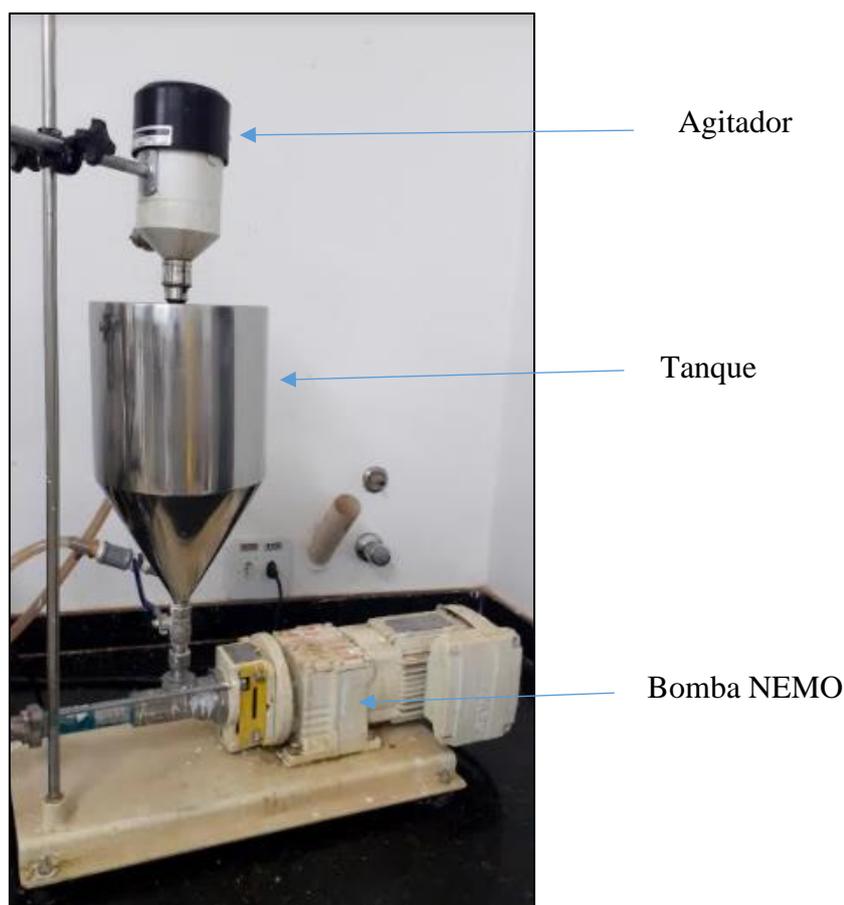
<b>Malha</b>	<b><math>\mu m</math></b>						
20	850	70	212	270	53	1000	13
25	710	80	180	325	45	1250	10
30	600	100	150	400	38	1670	8,5
35	500	120	125	450	32	2000	6,5
40	425	140	106	500	28	5000	2,5
45	355	170	90	600	23	8000	1,5
50	300	200	75	700	20	10000	1,3
60	250	230	63	800	18	12000	1,0

Fonte: MCCabe, 2007.

#### 4 MATERIAL E MÉTODOS

O processo de micronização do pesticida clorotalonil exige a execução de vários estágios subsequentes. O processo inicia-se na etapa da formulação, em qual, o ingrediente ativo clorotalonil é misturado com outras matérias primas para que seja disperso no veículo, que nesse caso é a água. Após a dispersão do ingrediente ativo o produto é colocado em um tanque sob agitação. Esse tanque é acoplado com uma bomba helicoidal NEMO afogada, conforme mostrado na Figura 24, em qual se dá a etapa de transferência do produto do tanque para o moinho de esferas. Essa transferência é mantida com uma constância determinada pela frequência da bomba setada em 250 rpm.

Figura 24 - Tanque com agitador e bomba NEMO acoplada



Fonte: Autor, 2020.

A velocidade de agitação do produto no tanque depende da viscosidade de cada produto. No caso em questão, a frequência de agitação é de aproximadamente 600 rpm com uma viscosidade de aproximadamente 250 cPs na temperatura ambiente, e é medida

com o viscosímetro Brookfield, conforme mostra a Figura 25. A viscosidade pode interferir na pressão interna da câmara do moinho e uma viscosidade muito alta pode desarmá-lo. A pressão ideal para o trabalho de micronização é de 3 a 5 bar.

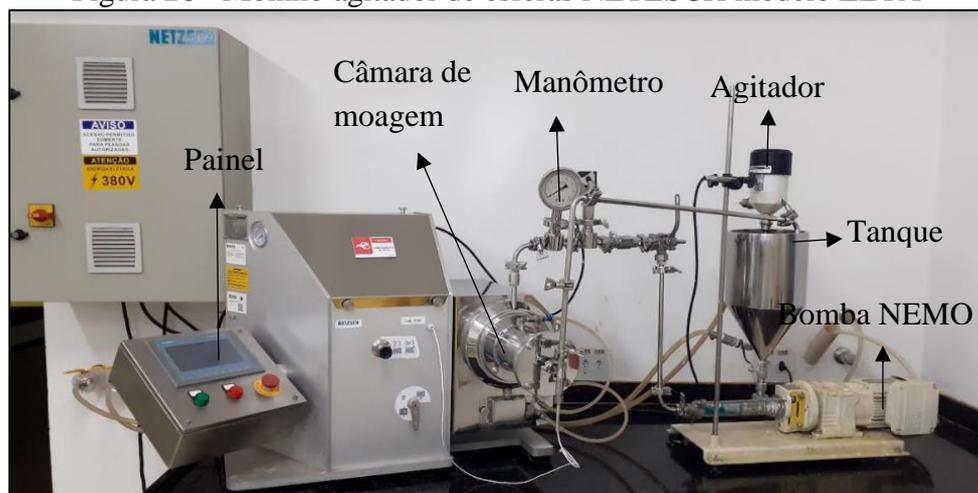
Figura 25 – Viscosímetro Brookfield



Fonte: Autor, 2020.

Após a etapa de transferência começa o processo de micronização. Para tal, foi utilizado o moinho agitador de esferas da empresa alemã NETZSCH empregando o modelo ZETA, conforme mostrado Figura 26. Ele é composto por uma câmara de moagem em aço inox 316, com capacidade de volume de 1(um) litro Figura 27. O rotor de pinos é construído de óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) enriquecida com óxido ítrio ( $Y_2O_3$ ) e recobertos com silicone de alta resistência Figura 28. O motor que aciona o moinho opera com velocidade de rotação ajustável por inversor de frequência, entre 1000 e 4500 rpm. Para a micronização do clorotalonil foi usado a frequência de 2000 rpm.

Figura 26 - Moinho agitador de esferas NETZSCH modelo ZETA



Fonte: Autor, 2020.

Figura 27 – Câmara de moagem



Fonte: Autor, 2020.

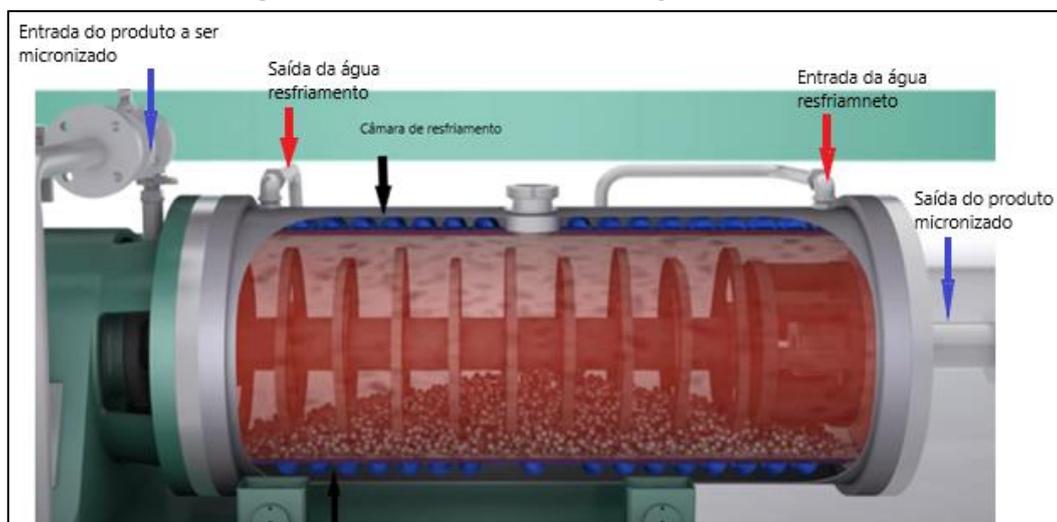
Figura 28 - Rotor de pinos



Fonte: Autor, 2020.

Essa câmara, na qual é realizado a etapa de resfriamento, é revestida com uma outra camada do mesmo aço inox 316. A água entra na câmara de resfriamento na saída do moinho à 10°C, no qual, sai o produto já micronizado, e onde tem-se a maior temperatura durante o processo. Já a saída da água, é na entrada do produto no moinho para ser micronizado conforme Figura 29. O processo de resfriamento é realizado por um chiller, contendo água e um anticongelante conforme Figura 30.

Figura 29 - Câmara de micronização horizontal



Fonte: Netzsch, 2020.

Figura 30 – Chiller



Fonte: Autor, 2020.

Para que esse trabalho fosse realizado foi preparado 6,0 kg de amostra contendo 700 g/L de clorotalonil em uma suspensão aquosa com densidade de 1,250 g/cm<sup>3</sup>. As

amostras foram divididas em três, sendo 2,0 kg para ser micronizado com esferas de vidro, 2,0 kg para esferas de silicato de zircônio e 2,0 kg para esferas de óxido de zircônio. Na câmara de moagem foi adicionado 70% de esferas. Uma constante rotação do moinho foi setada a 2000 rpm e para a bomba de alimentação a rotação foi fixada em 250 rpm. As esferas foram adicionadas dentro da câmara de micronização justamente em qual está o rotor de pinos conforme Figura 31, com os quais são conduzidos os testes de micronização para avaliar qual deles apresenta a melhor rentabilidade durante o processo.

Figura 31 - Câmara de micronização com rotor de pinos

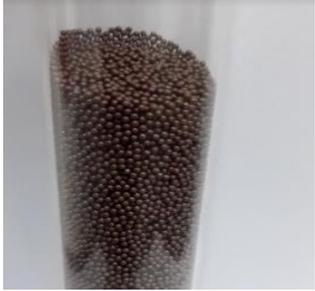


Fonte: Autor, 2020.

O primeiro teste foi realizado com as esferas de vidro, o segundo teste foi realizado com as esferas de silicato de zircônio e o terceiro teste foi realizado com as esferas de óxido de zircônio conforme ilustrado na Figura 32.

Figura 32 – Tipos de esferas utilizados para micronização



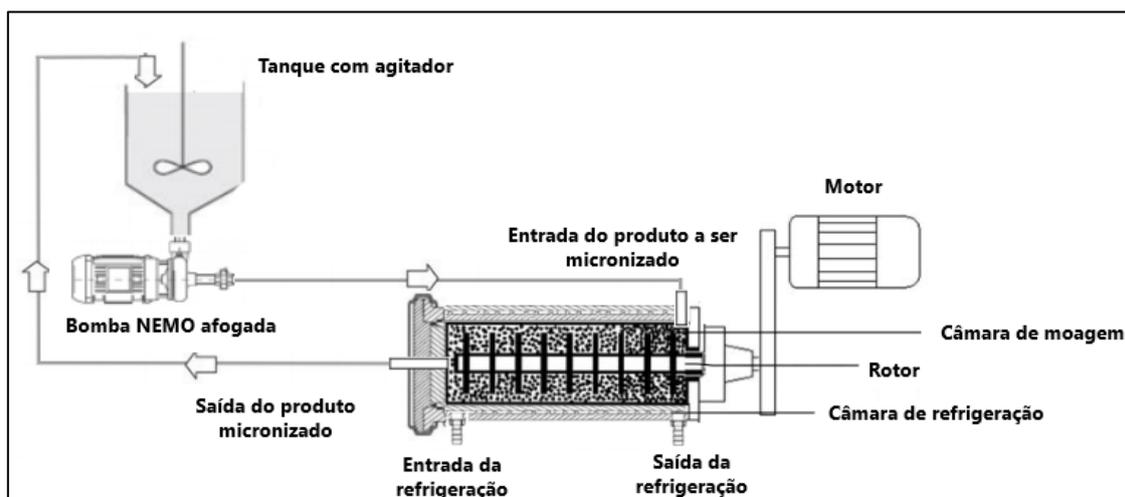
		
1º teste Esferas de Vidro	2º teste Esferas de Silicato de Zircônio	3º teste Esferas de Óxido de Zircônio

Fonte: Autor, 2020.

O esquema de funcionamento do sistema de moagem, servindo para moinho vertical ou moinho horizontal em planta piloto ou em escala industrial. Esse esquema mostra desde o início da operação até o final onde tem-se o produto já micronizado.

O processo inicia-se no tanque agitador, onde que se adiciona as matérias primas para que o produto seja disperso, em seguida através de uma bomba afogada NEMO, o produto é transferido para o moinho, iniciando-se então a etapa de micronização, sendo por reciclo ou por batelada. O moinho consiste em uma câmara de moagem com um rotor de discos ou pinos e uma câmara de refrigeração, conforme ilustrado na Figura 33.

Figura 33 - Esquema de funcionamento do sistema de moagem



Fonte: Autor, 2020.

O processo é efetuado em reciclo até atingir o tamanho de partícula ideal, que nesse caso é monitorado em intervalos de tempo para que as partículas fiquem de formas

simétricas. Para determinar o tamanho de partículas do material a ser micronizado foram coletadas amostras e realizado estudo no equipamento de medição de partículas Cilas 1090 conforme Figura 34.

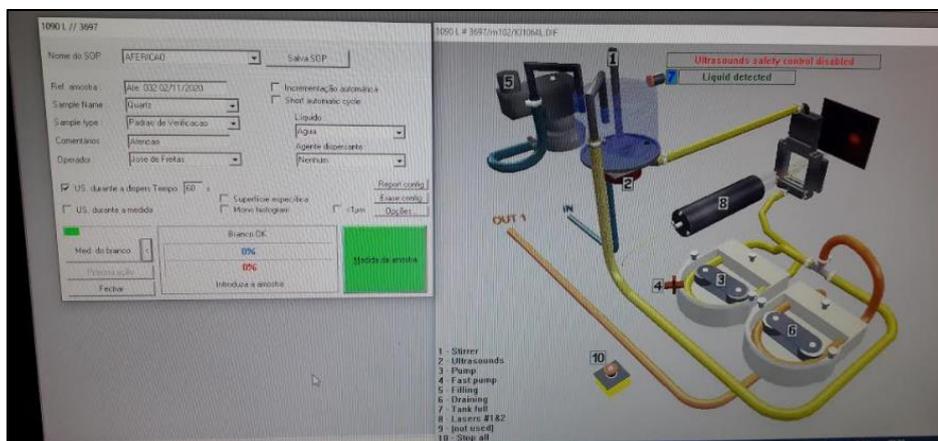
Figura 34 – Equipamento de medição de partículas Cilas 1090



Fonte: Autor, 2020.

O medidor de partículas Cilas 1090 possui tecnologia de lasers múltiplos, que funcionam por difração oferecendo medição de uma ampla variedade de tamanhos de partículas. De acordo com o fabricante, ele possui faixa de medição molhada de  $0,04 \mu\text{m}$  a  $2500 \mu\text{m}$ . A precisão do equipamento é maior que 3% e a repetibilidade é maior que 1%. O equipamento é calibrado anualmente por empresa autorizada, para obter os resultados é utilizado um software do próprio equipamento conforme esquematizado na Figura 35.

Figura 35 – Software do equipamento Cilas 1090



Fonte: Autor, 2020.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para obter os resultados, cada processo com os diferentes tipos de esferas foi monitorado, abrangendo o tempo de micronização, a vazão, a temperatura de moagem e o tamanho de partícula alcançado. Uma suspensão com o ingrediente ativo clorotalonil em 700 g/L foi empregada, e para adquirir a massa do ingrediente ativo foi utilizada a equação 15 para consecução do balanço de massa.

$$m(i.a) = \frac{c(i.a)}{(p)} \times 100 \quad (13)$$

Onde,  $m(i.a)$  é a massa do ingrediente ativo em g,  $c(i.a)$  é a concentração do ingrediente ativo em g/L em porcentagem e  $(p)$  é o grau de pureza do ingrediente ativo também em porcentagem. Então, o cálculo se realiza como a seguir.

$$m(i.a) = \frac{700}{98} \times 100$$

Assim,  $m(i.a) = 714,29$  g de ingrediente ativo de clorotalonil em 1 L de suspensão.

Ou seja, para preparar um 1 L de uma suspensão a 700 g/L é necessário medir a massa 714,29 g de ingrediente ativo de clorotalonil. Utilizando um densímetro digital, essa suspensão obteve uma densidade de 1,250 g/cm<sup>3</sup>. Determina-se a porcentagem de ingrediente ativo que se tem no processo por intermédio da Equação 16.

$$\% (i.a) = \frac{\left(\frac{m(i.a)}{\rho} \times 100\right)}{1000} \quad (14)$$

Onde,  $\% (i.a)$  é a porcentagem do ingrediente ativo,  $m(i.a)$  é a massa do ingrediente ativo em g,  $(\rho)$  é a densidade do produto. Deste modo, o cálculo pode ser efetuado como se segue.

$$\% (i.a) = \frac{\left(\frac{714,29}{1,250} \times 100\right)}{1000}$$

$$\% (i.a) = 57,143 \%$$

Por meio das equações 15 e 16 encontra-se a porcentagem do ingrediente ativo clorotalonil e da solução dispersante, multiplicando-se pela densidade, encontra-se a massa em *g*, para formular 1 L da suspensão, conforme dados expostos na Tabela 5.

Tabela 5 - Balanço de massa para 1 L da suspensão

<b>Componentes</b>	<b>% (m/m)</b>	<b>Densidade</b>	<b>Massa (g)</b>
Clorotalonil	57,143	1,250	714,29
Solução dispersante	42,857	1,250	535,71
	100,00		1,250

Para produção de 6,0 litros da suspensão, o balanço de massa é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Balanço de massa para 6 L da suspensão

<b>Componentes</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>Litros</b>	<b>Massa total (g)</b>
Clorotalonil	714,29	6,0	4285,74
Solução dispersante	535,71	6,0	3214,26
	1,250		7500,00

Ou seja, para produzir 6,0 litros do pesticida Clorotalonil 700 g/L, 4285,74g de clorotalonil técnico e 3214,26g da solução dispersante foram medidas as massas e colocados no tanque agitador para sua total dispersão. Em seguida o produto foi dividido em três partes: 2,0 litros para cada processo de micronização Tabela 7.

Tabela 7 - Processo de micronização

<b>Teste</b>	<b>Esferas utilizadas</b>	<b>Litros</b>
1	Vidro	2,0
2	Silicato de Zircônio	2,0
3	Óxido de Zircônio	2,0

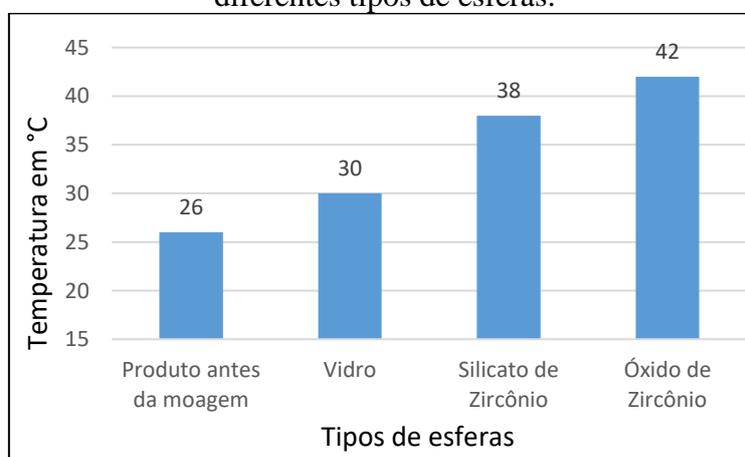
As condições do moinho para micronização são as mesmas para os três tipos de esferas. Ou seja, tem-se uma constante métrica no processo, conforme os dados expressos na Tabela 8.

Tabela 8 - Constante métrica no processo

	Esferas	Câmara de moagem (L)	Quantidade de esferas (L)	Rotação do moinho (rpm)	Bomba de alimentação (rpm)
<b>Teste 1</b>	Vidro	1,0	0,7	2000	250
<b>Teste 2</b>	Silicato de Zircônio	1,0	0,7	2000	250
<b>Teste 3</b>	Óxido de Zircônio	1,0	0,7	2000	250

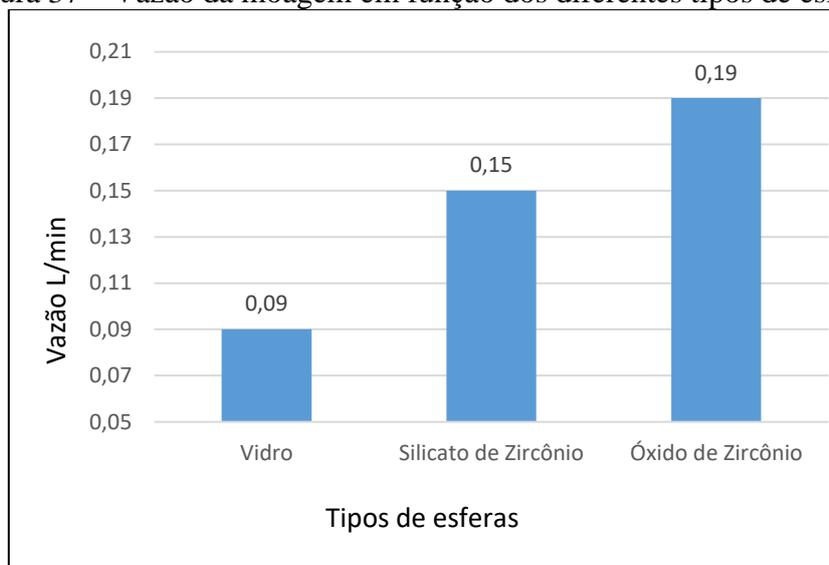
As variáveis do processo são: temperatura, vazão e tempo de moagem, posto que ocorrem mudanças nos resultados obtidos para cada tipo de esferas testado. O produto antes da moagem está com a temperatura de 26°C. A micronização com as esferas de vidro obteve a menor temperatura durante a moagem sendo de 30°C, porém com a menor vazão, qual seja 0,09 L/min, e maior tempo de moagem que alcançou 32 minutos. Com o emprego das esferas de silicato de zircônio a temperatura de moagem foi de 38°C, a vazão de 0,15 L/min e o tempo de moagem de 20 minutos. O resultado mais interessante foi obtido com a utilização das esferas de óxido de zircônio. Porém, para essa situação atingiu-se a maior temperatura 42°C, mas com a maior vazão e o menor tempo de moagem, sendo: 0,19 L/min e 16 minutos, respectivamente. Todos esses valores, para os diversos tipos de esferas, estão expostos nas Figuras 36, 37 e 38.

Figura 36 – Temperatura de moagem em função do produto antes da micronização e dos diferentes tipos de esferas.



Fonte: Autor, 2020.

Figura 37 – Vazão da moagem em função dos diferentes tipos de esferas.



Fonte: Autor, 2020.

Figura 38 – Tempo de moagem em função dos diferentes tipos de esferas.



Fonte: Autor, 2020.

Antes de iniciar a operação de moagem foi necessário analisar o tamanho das partículas do defensivo, para se ter um parâmetro do produto a ser introduzido ao moinho de esferas. Para determinar o tamanho de partícula utilizando o equipamento medidor de partículas Cilas 1090 foram coletadas amostras da suspensão concentrada e efetuada a análise. Tem-se a medição de acordo com a porcentagem do diâmetro das partículas exposta na Tabela 9, de acordo com a distribuição granulométrica realizada no produto antes da moagem, onde  $X$  refere-se ao diâmetro ( $\mu\text{m}$ ),  $Q3$  ao valor cumulativo da fração mássica da amostra em (%), e  $q3$  é o valor individual da fração mássica da amostra em (%).

Tabela 9 - Distribuição granulométrica do produto e distribuição granulométrica detalhada - antes da moagem

		<b>Medição Resultado</b>								
		<b>D50</b>	11,22 $\mu\text{m}$							
		<b>D90</b>	36,62 $\mu\text{m}$							
		<b>D95</b>	44,28 $\mu\text{m}$							
<b>X (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0,50	1,50	2,00	3,00	4,00	5,00	7,00	9,00	11,00	15,00
<b>Q3 (%)</b>	2,79	8,73	11,45	16,31	20,58	24,65	32,79	41,14	49,16	62,14
<b>q3 (%)</b>	2,79	5,94	2,72	4,86	4,27	4,07	8,14	8,35	8,02	12,98
<b>X (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	20,00	25,00	30,00	40,00	45,00	50,00	75,00	100,00	300,00	500,00
<b>Q3 (%)</b>	72,46	79,02	84,14	92,47	95,37	97,42	100,00	0,00	0,00	0,00
<b>q3 (%)</b>	10,32	6,56	5,12	8,33	2,90	2,05	2,58	0,00	0,00	0,00

A somatória do  $Q3$  é de 100%, mas na primeira coluna  $q3$  é de 2,79 e  $X$  igual à 0,5. Isso quer dizer que 2,79% das partículas possuem tamanho máximo de 0,50  $\mu\text{m}$  e o diâmetro máximo encontrado foi de 75  $\mu\text{m}$ , que se refere a um  $q3$  de 2,58% das partículas. O diâmetro D90 está com o valor de 36,62  $\mu\text{m}$ , ou seja, 90% das partículas estão com 36,62  $\mu\text{m}$ . A partir desse resultado inicia-se o processo de moagem para cada tipo de esferas.

Levando em consideração que o tamanho de partícula ideal é menor que 5  $\mu\text{m}$ , descritos como  $X$  ( $\mu\text{m}$ ), verifica-se que a somatória da distribuição em porcentagem  $Q3$  (%) de cada tipo de esferas apresenta os resultados aproximados expostos nas Tabelas 10, 11 e 12.

Tabela 10 - Distribuição granulométrica do produto e distribuição granulométrica detalhada - esferas de vidro

		<b>Medição Resultado</b>								
		<b>D50</b>	1,78 $\mu\text{m}$							
		<b>D90</b>	4,73 $\mu\text{m}$							
		<b>D95</b>	5,93 $\mu\text{m}$							
<b>X (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0,50	1,50	2,00	3,00	4,00	5,00	7,00	9,00	11,00	15,00
<b>Q3 (%)</b>	17,93	43,58	54,90	73,31	84,90	91,46	97,37	99,36	99,93	100,00
<b>q3 (%)</b>	17,93	25,65	11,32	18,41	11,59	6,56	5,91	1,99	0,57	0,07

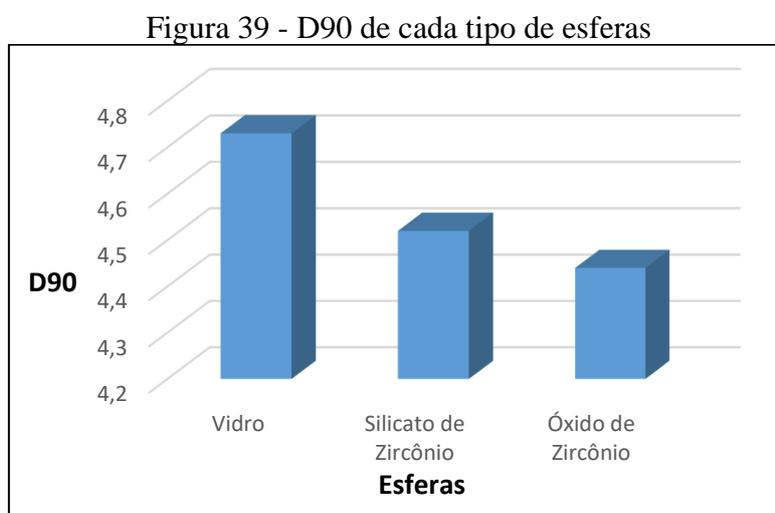
Tabela 11 - Distribuição granulométrica do produto e distribuição granulométrica detalhada - esferas de silicato de zircônio

		<b>Medição Resultado</b>									
		<b>D50</b> 1,90 $\mu\text{m}$									
		<b>D90</b> 4,52 $\mu\text{m}$									
		<b>D95</b> 5,38 $\mu\text{m}$									
<b>X (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0,50	1,50	2,00	3,00	4,00	5,00	7,00	9,00	11,00	15,00	
<b>Q3 (%)</b>	11,67	39,87	52,19	72,06	85,46	93,14	98,98	99,94	100,00	100,00	
<b>q3 (%)</b>	11,67	28,20	12,32	19,87	13,40	7,68	5,84	0,96	0,06	0,00	

Tabela 12 - Distribuição granulométrica do produto e distribuição granulométrica detalhada - esferas de óxido de zircônio

		<b>Medição Resultado</b>									
		<b>D50</b> 1,85 $\mu\text{m}$									
		<b>D90</b> 4,44 $\mu\text{m}$									
		<b>D95</b> 5,29 $\mu\text{m}$									
<b>X (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	0,50	1,50	2,00	3,00	4,00	5,00	7,00	9,00	11,00	15,00	
<b>Q3 (%)</b>	12,51	41,34	53,58	73,11	86,18	93,61	99,11	99,95	100,00	100,00	
<b>q3 (%)</b>	12,51	28,83	12,24	19,53	13,07	7,43	5,50	0,84	0,05	0,00	

Conforme ilustrado na Figura 39, expressa-se os resultados do D90 de cada tipo de esferas.

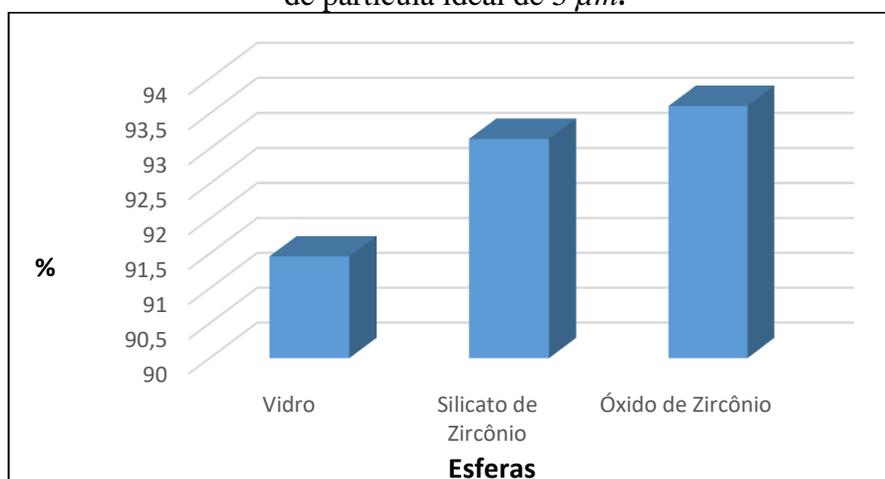


Fonte: Autor, 2020.

O D90 da esfera de vidro obteve o resultado de  $4,73 \mu m$ . Com as esferas de silicato de zircônio obteve-se um resultado de  $4,52 \mu m$ . Mas, o melhor resultado foi obtido com as esferas de óxido de zircônio que foi de  $4,44 \mu m$ .

Os dados apresentados na Figura 40 mostram a somatória do  $Q3$  (%) até o tamanho de partícula  $X$  ( $\mu m$ )  $5,00$ . A somatória da moagem com esferas de vidro resulta em valor igual a  $91,46\%$  e com esferas de óxido de zircônio tem-se o patamar de  $93,14\%$ . Por fim, com o melhor rendimento, as esferas de óxido de zircônio possuem  $93,61\%$  das partículas micronizadas menor que  $5,00 \mu m$ .

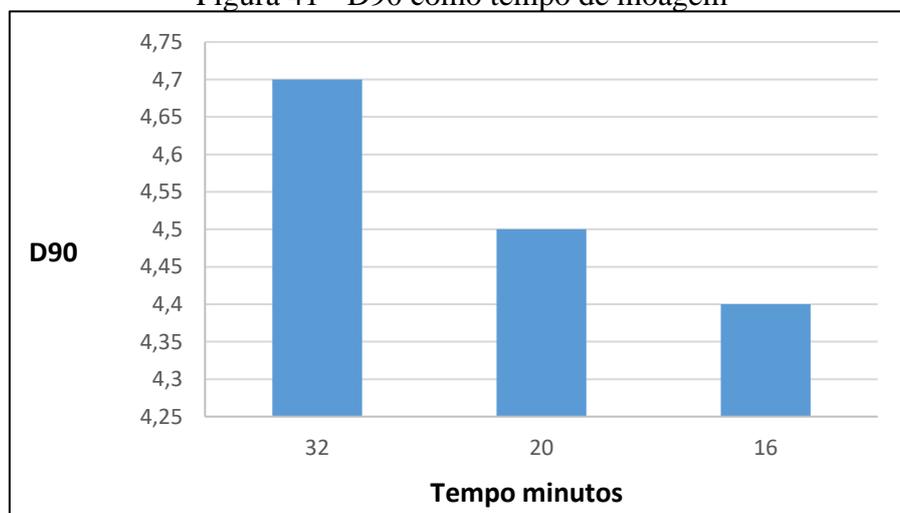
Figura 40 - Somatória da distribuição em porcentagem  $Q3$  (%) em função do tamanho de partícula ideal de  $5 \mu m$ .



Fonte: Autor, 2020.

A Figura 41, mostra a comparação do D90, resultados expostos na Figura 39, com o tempo de moagem.

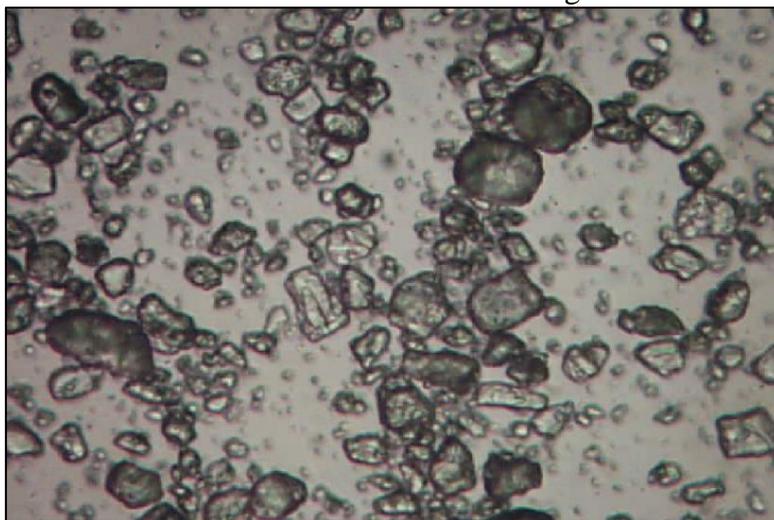
Figura 41 - D90 como tempo de moagem



Fonte: Autor, 2020.

Na imagem da Figura 42, obtidas por microscopia eletrônica em um aumento da lente de 40X, e em uma solução aquosa com 1% do produto, pode-se observar o tamanho das partículas antes da moagem. Essa forma grande e irregular das partículas são características dos resultados expostos na Tabela 9.

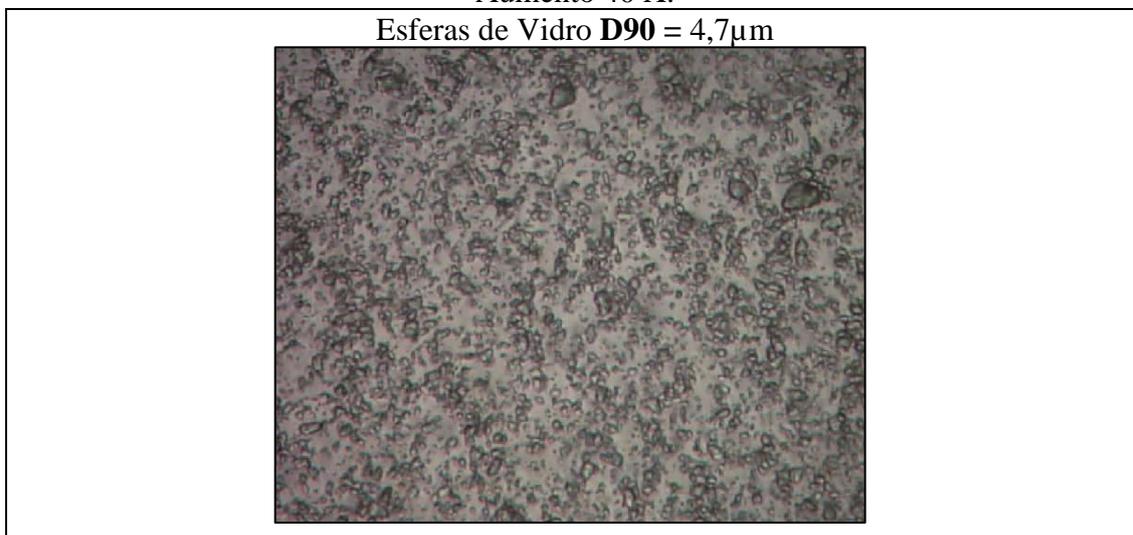
Figura 42 - Partículas de clorotalonil antes da moagem. Aumento de 40 X.

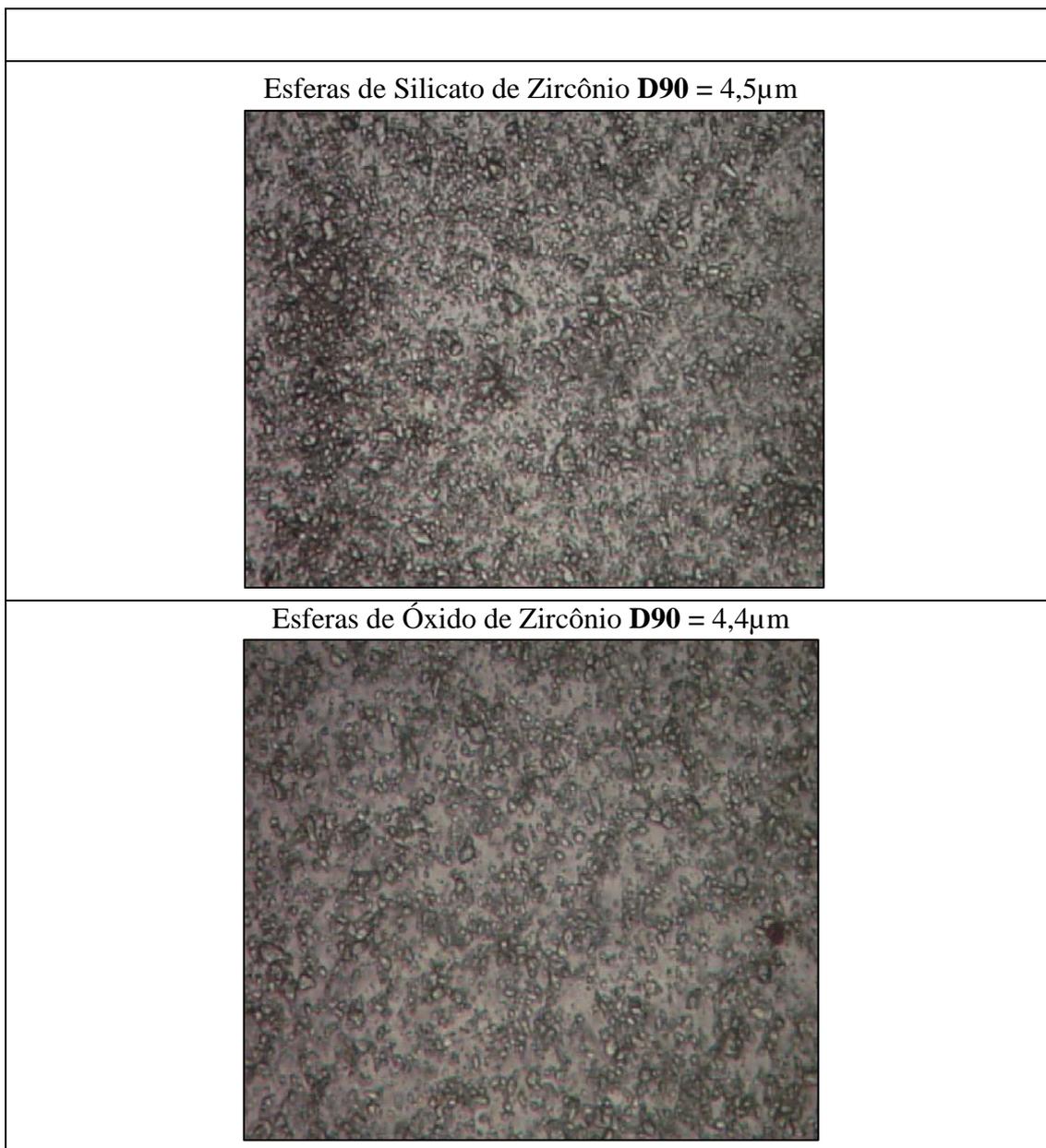


Fonte: Autor, 2020.

Na imagem da Figura 43, também obtidas por microscopia eletrônica, em um aumento da lente de 40X, e em uma solução aquosa com 1% do produto, pode-se observar a homogeneidade das partículas obtida após o processo de micronização. Nesta, as amostras dos diferentes tipos de esferas apresentam formas similares das partículas.

Figura 43 - Partículas de clorotalonil após moagem com diferentes tipos de esferas.  
Aumento 40 X.





Fonte: Autor, 2020.

Quanto ao custo para a utilização dos diversos modelos de esferas no processo de micronização do pesticida Clorotalonil 700 g/L é necessário levar em consideração o preço por quilo de cada um de seus tipos, conforme exposto na Tabela 13. É possível obter que a variação de preço entre as esferas de vidro e as esferas de silicato de zircônio é de 37,5%. Entre as esferas de silicato de zircônio e as esferas de óxido de zircônio têm-se 81,82 % e entre as esferas de vidro com óxido de zircônio tem-se a maior variação, qual seja: 150%.

Para o processo de micronização empregou-se 70% da capacidade da câmara do moinho para a utilização das esferas. Considerando a densidade conforme dados expostos

na Tabela 1, obtém-se a quantidade em kg para cada tipo de esferas, versus o preço por quilograma das esferas arrolados na Tabela 13. Assim, obtém-se o custo em Reais R\$ para cada tipo de esferas utilizadas em seu respectivo volume de 0,7 L conforme listados na Tabela 14.

Tabela 13 - Preço por kg de esferas

<b>Esferas</b>	<b>kg – R\$</b>
<b>Vidro</b>	92,80
<b>Silicato de Zircônio</b>	127,60
<b>Óxido de Zircônio</b>	232,00

Tabela 14 – Custo das esferas por 70% do volume da câmara de moagem

<b>Esferas</b>	<b>Densidade kg/l</b>	<b>Vol. L</b>	<b>Quantidade kg</b>	<b>Custo R\$</b>
<b>Vidro</b>	1,500	0,7	1,050	97,44
<b>Silicato de Zircônio</b>	2,700	0,7	1,890	241,16
<b>Óxido de Zircônio</b>	3,800	0,7	2,660	617,12

Referente ao custo, o preço das esferas sendo R\$ 92,80 para esferas de vidro, R\$ 127,60 para esferas de silicato de zircônio e R\$ 232,00 para esferas de óxido de zircônio, trata-se de um investimento, e não como despesa, pois as esferas são reutilizadas. Somente as esferas de vidro se desgastam em virtude dos atritos dando 4% de perda para cada 100 kg. Para as esferas de silicato de zircônio e de óxido de zircônio, não existe perda, pois trata-se de um material bem mais resistente ao atrito.

E referente ao consumo de energia elétrica destaca-se que a bomba de alimentação ou bomba NEMO apresenta um consumo de 1,47 kWh. O moinho de esferas para micronização tem um consumo de 2,94 kWh. E o chiller, um consumo de 15,44 kWh. A somatória resulta em consumo total igual a 19,85 kWh conforme Tabela 15.

Tabela 15 – kWh dos equipamentos elétricos

<b>Equipamentos elétricos</b>	<b>kWh</b>
<b>Bomba NEMO</b>	1,47
<b>Moinho de esferas</b>	2,94
<b>Chiller</b>	15,44
<b>Total</b>	19,85

Convertendo kWh da somatória utilizando os dados expostos na Tabela 15, com o tempo de moagem conforme dados expostos na Figura 39, e levando em consideração o custo médio do kWh igual a R\$ 0,80, tem-se o custo final em R\$ conforme Tabela 16, por cada tipo de esferas utilizadas no processo de micronização.

Tabela 16 – Média kWh com o tempo de moagem

<b>Esferas</b>	<b>Tempo de moagem “min”</b>	<b>kWh</b>	<b>kWh R\$</b>	<b>Custo em R\$ /Esferas</b>
<b>Vidro</b>	32	10,587	0,8	8,47
<b>Silicato de Zircônio</b>	20	6,617	0,8	5,29
<b>Óxido de Zircônio</b>	16	5,293	0,8	4,23

Analisando estes resultados pode-se observar que se as esferas de silicato de zircônio forem utilizadas para a moagem ao contrário das esferas de vidro obtém-se uma redução de 37,54% no consumo de energia. E por mais, pode-se acatar que, se as esferas de óxido de zircônio forem aplicadas para a moagem ao invés das esferas de vidro, obtém-se desempenho melhor, com uma redução de 50,06% no consumo de energia elétrica.

## 6 CONCLUSÃO

O processo de micronização utilizando moinhos de esferas, empregando a seu tempo, cada um de seus três tipos de esferas: as esferas de vidro, as esferas de silicato de zircônio e as esferas de óxido de zircônio, assegura a obtenção do tamanho ideal de partícula para o pesticida Clorotalonil 700 g/L, com mais de noventa por cento de suas partículas em dimensão menor que 5,0  $\mu\text{m}$ .

Mas, o uso de esferas de óxido de zircônio implica em melhor resultado para o ganho real de produtividade posto que ao usar uma amostra de 2 L do produto para se realizar a micronização em laboratório, com esse tipo de esferas, inferimos que o processo ocorre num tempo em torno de 16 minutos, com uma vazão de aproximadamente 190 ml/min e com temperatura estável ao redor de 42°C, durante de moagem. Isto incorre em uma produtividade mais relevante, em comparação com a micronização utilizando os outros tipos esferas, ao percebermos um ganho significativo da vazão que ombreia ser de vinte e sete por cento em comparação as esferas de silicato de zircônio e cento e dez por cento em relação as esferas de vidro.

E levando em consideração, a vazão, o tempo de moagem e o consumo de energia elétrica, que são as principais variáveis que encarecem a produção do defensivo agrícola, deduz-se que mesmo empregando de esferas de óxido de zircônio que exige um investimento maior, em virtude do seu custo de aquisição, essa aplicação dos recursos financeiros compensa, porquanto que este processo de micronização ocasiona o dobro da vazão, com tempo de moagem reduzido à metade e uma economia de até cinquenta por cento no consumo de energia elétrica, em comparação com o emprego das esferas de vidro.

Correlacionando o uso das esferas de óxido de zircônio com o uso das esferas de silicato de zircônio também se infere que se obtém um bom desempenho com esse processo de micronização, posto que há um aumento de vinte e sete por cento na vazão, vinte e cinco por cento de redução do tempo de moagem e uma economia de igual porcentagem no consumo de energia elétrica.

Além disso, as esferas de óxido de zircônio praticamente não se deterioram, pois possuem dureza e resistência ao desgaste, superior as das esferas de silicato de zircônio, e se destacam fortemente em relação as esferas de vidro que se quebram facilmente com o inerente atrito dentro da câmara de moagem.

## REFERÊNCIAS

ABNT NBRNM188. Materiais metálicos – Dureza Vickers – Parte 1: Medição da dureza Vickers - Parte 2: Calibração de máquinas de medir dureza Vickers – Parte 3: Calibração de blocos padrão a serem usados na calibração de máquinas de medir dureza Vickers, 1999.

ABNT NBR 7181. Versão Corrigida 2:2018 Análise granulométrica, 2016.

ACIL&WEBER. Artigos/100 questões sobre granulometria Disponível em:<<http://acilweber.com.br/novidades-e-artigos/artigos/100-questoes-sobregulometria>> Acesso em: out. 2020.

ANDREI, E. Compêndio de defensivos agrícolas. 7.ed. São Paulo: Andrei, 2005. 1141p.

ASKELAND, D. R & PHULÉ, P. P. The Science and Engineering of Materials, 4th ed. Springer-science,1996. Doi:10.1007/978-1-4899-2895-5.

AZEVEDO, M. Tintas: os velhos moinhos trocam as bolas pelos contínuos. 2004. Disponível em: page 2. Acesso em: 27 nov. 2020.

BATTERSHELL, R.D. & BLUESTONE, H.; U.S. Patent 3,331,735; July 18, 1967.

CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais - uma Introdução ed.5. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

BARBOSA, R. S.; SOUZA, J. P.; ALMEIDA, D. J.; SANTOS, J. B.; PAIVA, W. S.; PORTO, M. J. As possíveis consequências da exposição a agrotóxicos: uma revisão sistemática. Research, Society and Development, v. 9, n. 11, 2020. Doi: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i11.10219>

BOTELHO, M. G. L.; PIMENTEL, B. S.; FURTADO, L. G.; LIMA, M. G. S.; CARNEIRO, C. R. O.; BATISTA, V. A.; MARINHO, J. L. M.; MONTEIRO, A. L. P. R.; SILVA, T. P.; PONTES, A. N.; COSTA, M. S. S. Agrotóxicos na agricultura: agentes de danos ambientais e a busca pela agricultura sustentável. Research, Society and Development, v. 9, n. 8, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i8.6181>. Research, Society and Development, v. 9, n. 8, 2020. Doi: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i8.5806>.

CHEBI. Nome de registro clorotalonil. Disponível <http://www.ebi.ac.uk/chebi/Search> Id.do. Acesso em: out. 2020

CORNELL ENGINEERING. Materials Science and engineering. Disponível em: <<http://Mse.cornell.edu/courses/engri111/modulus.htm>> Acesso em: out. 2020

FERREIRA, M. Lei de Hooke. Revista de Ciência Elementar, 2014. Doi: 10.24927/rce 2014.103.

GIULIO MASSARANI, Fluidodinâmica em Sistemas Particulados; Programa de Engenharia Química COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro - 2º Edição, 2001.

HE, M.; WANG, Y.; FORSSBERG, E. Parameter effects on wet ultrafine grinding of limestone through slurry rheology in a stirred media mill. Powder Technology, v. 161, n. 1, p.10-21, 2006.

INCHEM. Environmental Health Criteria 83: Chlorothalonil p.34. World Health Organization, Geneva, 1996. Disponível em: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc183.htm>.

JANKOVIC, A. Variables affecting the fine grinding of minerals using stirred mills. Minerals Engineering, v. 16, n. 4, p. 337–345, 2003.

KRUMPFER, J. W.; SHUSTER, T.; KLAPPER, M; MULLEN, K. Make it nano Keep it nano. Nano Today, v.8, n.4, p.417-438, 2013. Doi.org/10.1016/j.nantod.2013.07.006

KWADE, A. & SCHWEDES, J. Wet grinding in stirred media mills. Handbook of Powder Technology, v. 12, p. 251-382, 2007

LEWIS, R.J. Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials. 11ª Ed. Wiley-Interscience, Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ. 2004., p. 3378.

MACBEAN, C. e-pesticide Manual. 15 ed. Ver. 5.1, Alton, UK. British Crop Protection Council. Clorotalonil (1897-45-6), 2010.

MARTIN, H. & WORTHING, C.R., Pesticide Manual, 4th Ed., p.115. British Crop Protection Council, 1974.

METALICA, P. Britadores e moinhos. Disponível em: <<http://www.metalica.com.br/artigos-técnicos/britadores-e-moinhos>> Acesso em: out. 2020.

SCRIBD. Tyler standard screen scale 2007. Disponível em: <https://pt.scribd.com/document/375564574/Tyler-McCabe>.

MULTIESFERAS. Tipos de moinhos, 2017. Disponível em: <http://www.multiesferas.com.br/esferas-de-óxido-de-zircônio>. Acesso em: out. 2020.

NANDI, V. S. & MONTEDO, O. R. K. Otimização do Processo de Moagem de Engobes Cerâmicos para Produção de Revestimento. *Cerâmica Industrial*, v. 14 (4), p. 24–28, jul. 2009.

NETZSCH. Disponível em: < <https://www.directindustry.com/pt/prod/netzsch-grinding-dispersing/product-16670-438862.html> > Acesso em: out. 2020.

OHENOJA, K. Particle size distribution and suspension stability in aqueous submicron grinding of CaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>. 86 p. Doctoral Thesis, Faculty of Technology - University of Oulu, Finland, 2014.

OLIVEIRA, M. F. Moinhos de bolas. In: *Processos de Fabricação*. Apostila. Pós-Graduação em Engenharia de Superfícies e Tintas - Faculdades Oswaldo Cruz, 2017

PEREIRA, L. M.; STUMM, E. M. F.; BURATTI, J. B. L.; SILVA, J. A. G.; COLET, C. F.; PRETTO, C. R. A utilização de fungicida no cultivo de aveia: uma revisão integrativa da literatura. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 8, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i8.6181>.

PUBCHEM. Disponível em: < <https://Pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> > Acesso em: out. 2020.

ROCHA, B. C.; TEIXEIRA, G. F.; TRINDADE, R.; S. ARRUDA, E. B.; SOUZA, D. L. Projeto, construção e operação de um moinho de bolas em escala piloto. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 8, 2020. Doi: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i8.5149>.

SALOMÃO, P. E. A.; FERRO, A. M. S.; RUAS, W. F. Herbicidas no Brasil: uma breve revisão. *Research, Society and Development*, v. 9, n. 2, 2019. Doi: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i2.1990>.

SOESFERAS . Esferas de vidro. Disponível em: <<https://Soesferas.com.br/esferas>> Acesso em: out. 2020.

CDS TOMLIN. Chlorothalonil (1897-45-6). In: *The e-Pesticide Manual*, 13th Edition Version 3.2 (2006). Surrey UK, British Crop Protection Council.

TRUEDELLE, C. *The Rational Mechanics of Flexible or Elastic Bodies 1638–1788*, 1960. Doi:10.1007/978-3-0348-5015-5.

ULLAH, M.; ALI, M. E.; HAMID, S. B. A. Surfactant-assisted ball milling: a novel route to novel materials with controlled nanostructure - a review. *Reviews on Advanced Materials Science*, v. 37, p. 1–14, 2014.