

INVESTIGAÇÃO DA MOAGEM ULTRAFINA DE QUARTZO

Y.C. Flores¹, R.D. Toledo Filho², G.C. Cordeiro^{2,3}, L.M. Tavares¹

¹Laboratório de Tecnologia Mineral, Programa de Engenharia Metalúrgica e Materiais,
Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ (Brazil)
Cidade Universitária-Centro de Tecnologia-Bloco F, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, 21941-972.

e-mail: tavares@metalmat.ufrj.br, yemcy@metalmat.ufrj.br

²Laboratório de Estruturas, Programa de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro
– COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ (Brazil)

Cid. Universitária-Centro de Tecnologia-Bloco I, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, 21941-972.

e-mail: toledo@coc.ufrj.br

³Laboratório de Engenharia Civil, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro –
UENF, Campos dos Goytacazes, RJ (Brazil)

Avenida Alberto Lamego, 2000 - Campos dos Goytacazes - RJ, 28013-602. e-mail: gcc@uenf.br

RESUMO

No presente trabalho, a moagem de alta energia foi utilizada na produção do aditivo mineral quartzo. Os moinhos planetário e atritor foram utilizados em batelada na moagem deste aditivo. Os resultados dos estudos de moagem mostram que o tempo e a frequência de rotação são as variáveis que mais influenciam o desempenho do moinho atritor, enquanto a porcentagem de sólidos e o preenchimento de vazios exercem um efeito secundário, nos intervalos estudados. Ensaios realizados no moinho planetário com diferentes tipos de corpos moedores indicam que o uso de corpos moedores de aço resultou em intensa aglomeração após tempos prolongados de moagem. Análises de difração de raios X mostram que o quartzo apresentou evidência de amorfização incipiente após moagem no maior tempo estudado.

PALAVRAS-CHAVE: Moagem ultrafina, amorfização, aglomeração, distribuição do tamanho da partícula, moinhos de alta energia.

1. INTRODUÇÃO

A Moagem de alta energia (MAE) tem sido aplicada há muito tempo na produção de pós na faixa de tamanho de partícula sub-micrométrica até nanométrica (Palaniandy *et al.*, 2006). No processo de MAE as partículas são submetidas à fragmentação por impacto e atrição. A ação conjunta dos esforços mecânicos impostos pelos corpos moedores produz a quebra das partículas e efeitos mecano-químicos. Os esforços de impacto são responsáveis pela quebra das partículas, sendo que a atrição está diretamente relacionada à colisão entre o pó processado e os corpos moedores, enquanto as forças de cisalhamento e compressão induzem ao efeito mecânico-químico (Palaniandy *et al.*, 2006).

Os processos de MAE têm a vantagem de não somente reduzir o tamanho de partícula, mas também conferir ao material uma maior reatividade química, maior área específica e energia superficial, alta deformação e amorfização, devido aos intensos e repetidos esforços mecânicos sofridos pelas mesmas (Cordeiro *et al.*, 2009). No entanto, como resultado da aplicação dessa alta energia, as partículas tendem a aglomerar, o que diminui a eficiência do processo de moagem. Assim, os aditivos químicos podem ser utilizados de maneira que sejam obtidas altas taxas de cominuição e diminuição no gasto energético durante o processo de moagem, em decorrência de um aumento na eficiência do mesmo.

Conforme aumenta o tempo de moagem, diferentes efeitos, tais como a mudança do formato de partícula, os mecanismos de soldagem e fratura atuam sobre o pó, modificando o tamanho de partícula e, conseqüentemente, a porosidade dos componentes produzidos a partir deste material (Laskmanan, 1990). Neste sentido, o objetivo do presente trabalho é compreender a influência das condições de moagem do aditivo mineral do quartzo em laboratório nas características de partículas produzidas em diferentes escalas de tamanhos.

2. MATERIAL

O quartzo utilizado no estudo foi proveniente da Mineração Jundu, localizada no município de Descalvado (São Paulo), e é denominado comercialmente de “sílica 325#”, por ser classificado na peneira ABNT 325. A Tabela I apresenta a composição química e as principais características físicas do quartzo. O principal componente da amostra foi SiO₂ com 99,27 % (% em massa) que corresponde a uma sílica de alta pureza.

Tabela I: Características físicas e composição química do quartzo

Propriedades Físicas							
Características							
Massa específica (Kg/m ³)	2670						
Área superficial específica (m ² /kg)	85,1						
Tamanho médio da partícula, D ₅₀ (µm)	14,5						
Composição química		Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	P.F.*
Massa (%)		0,14	0,03	99,27	0,07	0,22	0,26

* Perda ao fogo

O quartzo possui 80% das partículas com tamanhos menores que 34 µm, correspondendo à granulometria de início para os ensaios de moagens.

3. EXPERIMENTAL

A amostra foi submetida à cominuição a úmido em moinhos de alta energia, dentre os quais foram utilizados o moinho planetário e o atritor. As moagens realizadas no moinho planetário (modelo RETSCH® Modelo PM-4) utilizaram diferentes cargas moedoras, incluindo bolas de aço (3 mm), vidro (0,5 mm) e zircônia (0,4-0,7 mm), em vasos de ágata, com capacidade de 500 ml, sendo o meio de moagem a água deionizada. Estas moagens foram realizadas para tempos diferentes com frequência de rotação de 200 rpm, grau de enchimento de 50%, preenchimento de vazios de 48% e porcentagem de sólidos (em volume) de 25%.

No moinho atritor, modelo 1-S Batch Attritor VFD® da UNION PROCESS®, foi utilizado jarro e corpos moedores de nitreto de silício (bolas de 5 mm de diâmetro) com água deionizada. A fim de avaliar a sensibilidade da moagem no moinho atritor foram realizados ensaios com velocidades de rotação de 150 e 300 rpm, grau de enchimento de 59,5% e preenchimento de vazios de 48,4%. A fim de otimizar as condições de moagem, os tempos de operação permaneceram fixos em 30 minutos, sendo as seguintes variáveis estudadas: frequência do moinho (75, 150, 225 e 300 rpm) e concentração de sólidos na polpa (v/v) (16 e 24%). O grau de enchimento foi mantido em 59,5% para todas as moagens e o preenchimento de vazios foi ajustado em 48% e 36% para concentrações de sólidos de 24% e 16%, respectivamente.

As distribuições de tamanho de partículas foram medidas em suspensão aquosa com o auxílio do analisador a laser Malvern MasterSizer® 2000. As mudanças estruturais e a caracterização microestrutural foram realizadas pela análise quantitativa de difração de raios X utilizando software Bruker Topas, baseado no método de Rietveld (Bruker, 2005) a partir de difratogramas obtidos no difratômetro Bruker Modelo AXS D5005. A medida de área superficial específica foi realizada utilizando um equipamento Gemini 2375.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Moinho planetário

As Figuras 1a, 1b, e 1c apresentam as distribuições granulométricas do quartzo após a moagem em moinho planetário com cargas moedoras de aço, zircônia e vidro, respectivamente. Nota-se que a redução do tamanho com aumento do tempo de cominuição é evidente, embora também seja observada aglomeração e agregação das partículas à medida que sua granulometria diminui até tamanhos submicrométricos. Para tempos mais prolongados de moagem a distribuição granulométrica se torna mais grossa, como pode ser observado na figura 2a. Esse comportamento também foi observado por Palaniandy *et al.* (2007) na moagem da sílica nos diferentes períodos de moagem, pois, à medida que o tempo de moagem é mais longo, as partículas mais finas produzidas tendem a agregar devido à alta energia de superfície, levando à formação de aglomerados de maiores dimensões.

Os resultados mais expressivos foram obtidos a 480 minutos de moagem utilizando corpos moedores de zircônia, o que resultou em D_{80} de, aproximadamente, 1 μm , com grande proporção de partículas de dimensões submicrométricas (Figura 1b). Nas moagens realizadas com corpos

moedores de vidro (Figura 2c) se observa menores taxas de quebra em relação das demais moagens. É provável que a baixa energia cinética das esferas do vidro, devido ao seu reduzido tamanho e sua massa específica, tenha reduzido a eficiência da moagem.

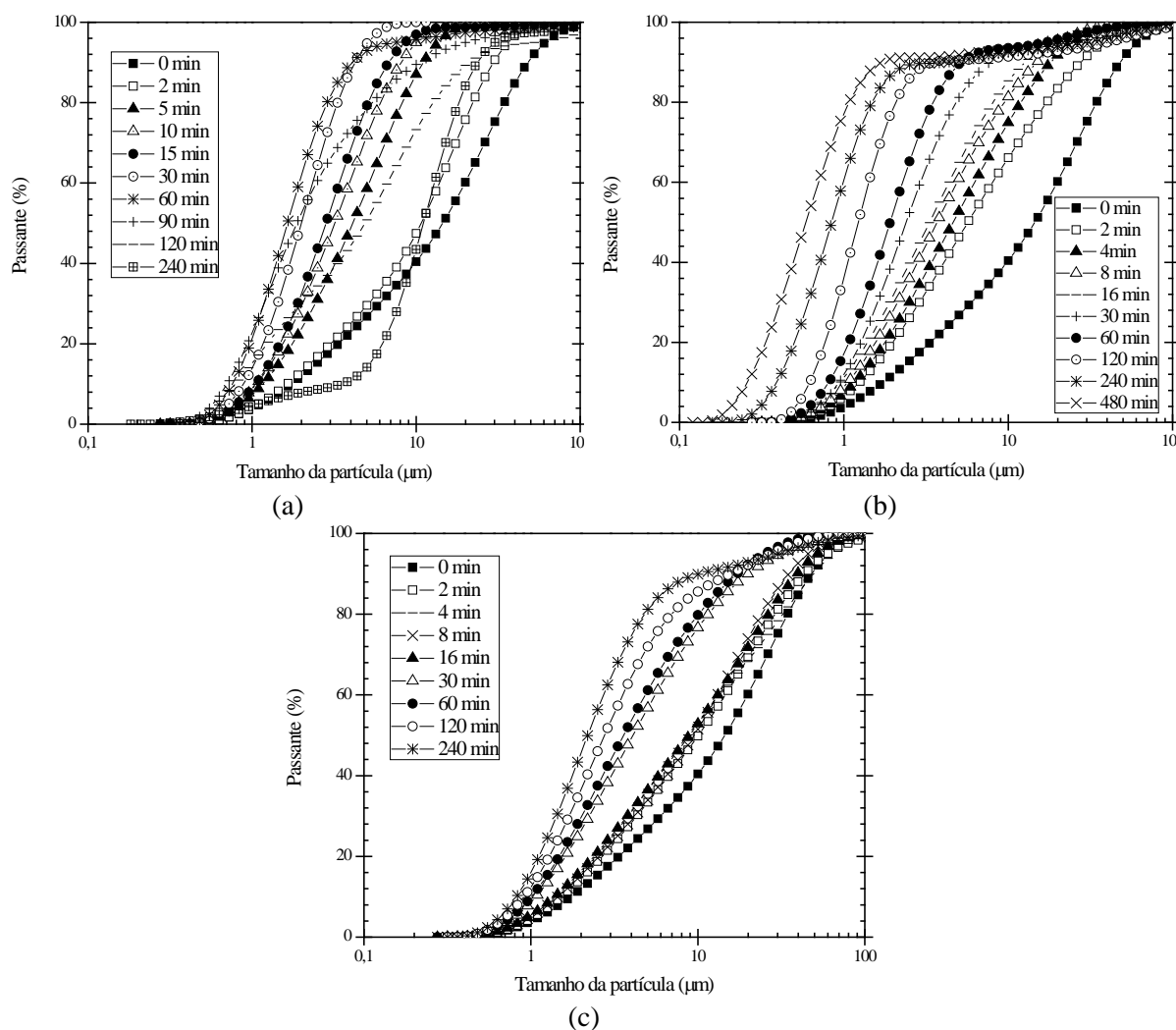


Figura 1: Distribuições granulométricas das amostras de quartzo para diferentes tempos de moagem a úmido com cargas moedoras de aço (a), zircônia (b) e vidro(c).

A Figura 2 compara a variação de D_{80} em função do tempo de moagem no moinho planetário para os diferentes tipos de corpos moedores. Para o uso de corpos moedores de aço observa-se a ocorrência, inicialmente, da redução significativa dos tamanhos de partículas. Para tempos mais prolongados de moagem (120 e 240 min) a distribuição granulométrica se torna mais grossa. Isso pode ser explicado pela tendência das partículas à agregação e à aglomeração, devido às forças de Van der Waals, forças eletrostáticas e pela contaminação provocada pelos corpos moedores na polpa, associadas ao metal desgastado durante a operação e seu efeito na superfície do quartzo. Por outro lado, as moagens utilizando corpos moedores de zircônia mostraram-se as mais eficientes na redução do tamanho de partícula, sendo responsáveis por uma redução contínua durante as 8 horas de moagem.

Knieke *et al.* 2009, afirmam que a dificuldade de uma maior redução do tamanho de partícula esta associada a dois mecanismos, a quebra de partículas e a tendência das partículas à re-aglomeração. No entanto, estes dois mecanismos dependem das propriedades do material, bem como os parâmetros do processo influenciam na intensidade da moagem.

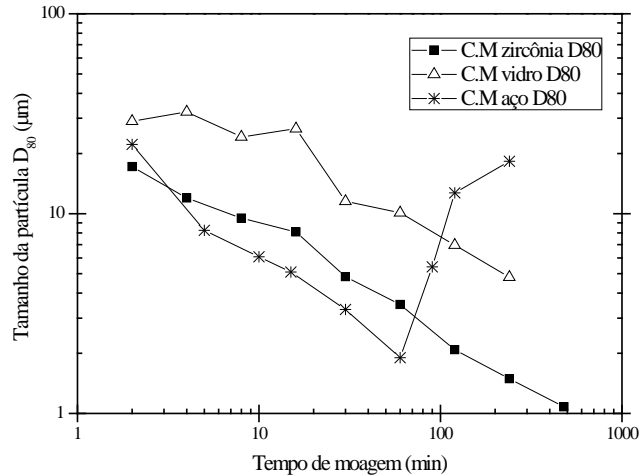


Figura 2: Efeito do tempo de moagem no moinho planetário usando diferentes corpos moedores (zircônia, aço e vidro), para valores de D_{80} do quartzo.

A Figura 3 mostra o efeito do tempo de moagem sobre a área superficial específica do quartzo. Na figura são mostradas as áreas de superfície específica do quartzo para os diferentes tempos de moagem, comprovando que há diferença significativa nas áreas específicas dos pós produzidos com o aumento do tempo de moagem. Inclusive, a relação linear (no tempo de moagem superior a 60 minutos) sugere a validade da lei de cominuição de Rittinger (CORDEIRO *et al.*, 2009).

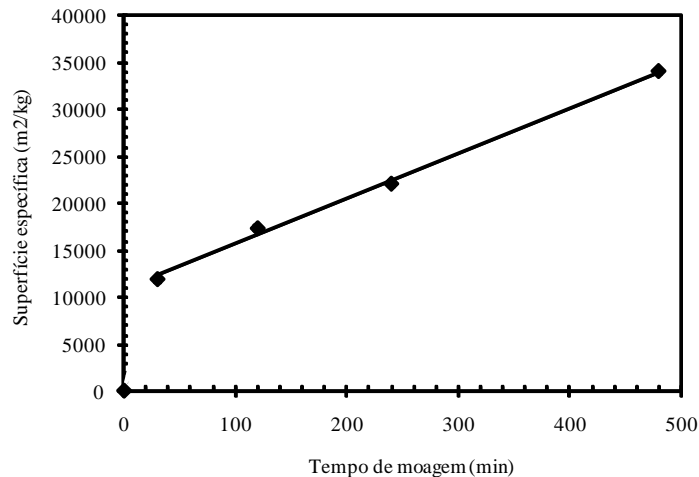


Figura 3: Efeito do tempo de moagem na superfície específica do quartzo produzido por moagem a úmida em moinho planetário com cargas moedoras de zircônia (0,4-0,7 mm).

4.2. Moinho atritor

A Figura 4a, apresenta os valores de D_{80} para todas as frequências de rotação estudadas, onde se verifica uma pequena diferença nas moagens realizadas às duas concentrações de sólidos investigadas. As moagens efetuadas com concentração de 16% de sólidos possibilitaram a geração de partículas mais finas do que as obtidas com concentração de 24%, sobretudo para as frequências de rotação mais altas.

Para uma melhor visualização da influência da velocidade no moinho atritor e dos tempos de moagem do quartzo, apresentam-se na Figura 4b os valores de D_{80} para as duas velocidades ensaiadas. É possível observar que a frequência mais alta de funcionamento do moinho atritor apresentou quebra de partículas mais intensa em comparação com a frequência mais baixa. No entanto, Palaniandy e Jamil (2009), na síntese de nanopartículas de CaTiO_3 em moinho planetário, observaram que o aumento da velocidade do moinho (400 e 600 rpm) acarreta na agregação das partículas, o que não foi observado no presente trabalho.

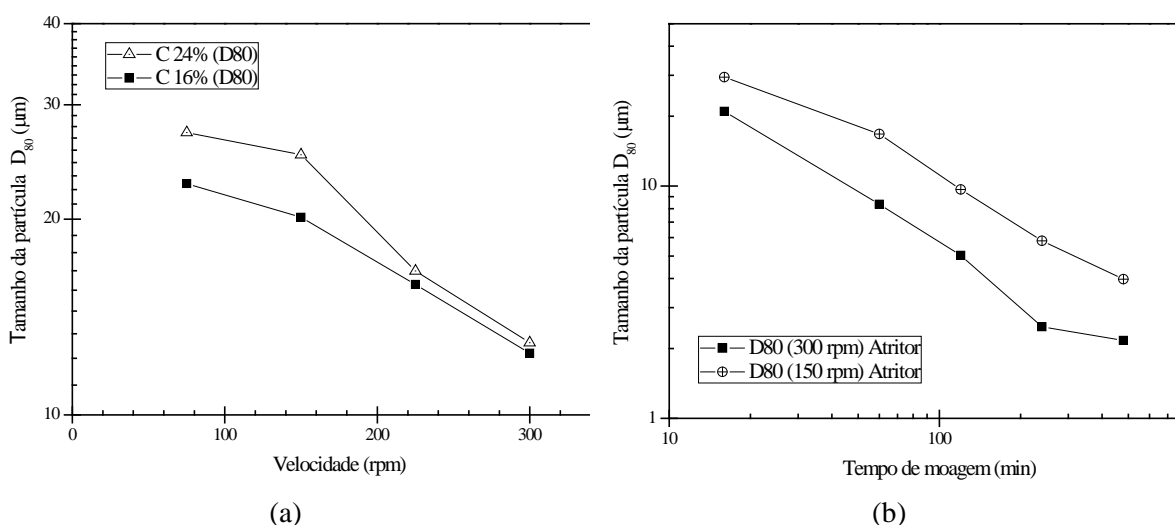


Figura 4: Relação entre os valores de D80 do quartzo na moagem no moinho atritor às duas concentrações de sólidos (16 e 24% (v/v) e diferentes frequências de rotação (75, 150, 225 e 300 rpm) para um tempo fixo de moagem de 30 min (a) e para o quartzo moído com frequência de rotação de 300 e 150 rpm para os diferentes tempos de moagem (b).

A Figura 5 compara a variação da frequência de ambos moinhos. Frequências de 150 e 300 rpm foram utilizadas no moinho atritor, com corpos moedores de nitreto de silício, e uma frequência de 200 rpm no moinho planetário, com corpos moedores de zircônia. Os resultados indicam que a quebra de partículas no moinho planetário é mais intensa para todas as faixas de tamanhos analisadas.

Os resultados de medida de difratometria de raios X das amostras de quartzo com D_{80} de 35 μm (material inicial) e 2,2 μm (480 min de moagem no moinho planetário) indicam uma variação no pico de maior intensidade da sílica (Figura 6), onde há um aumento na largura de sua base e diminuição da altura do pico. Segundo o trabalho desenvolvido por Palaniandy e Jamil (2009), as intensidades dos picos decrescem quando o período de moagem aumenta. Este comportamento

sugere um aumento na desordem da estrutura, diminuição do tamanho do cristalito e redução da simetria da célula unitária, indicando, assim, o surgimento de uma fração amorfa do material devido à intensa moagem das partículas em diferentes tipos de moinhos. Isso ainda acarreta na geração de superfícies ativas, bem como no aumento da reatividade da partícula. Esse fenômeno já foi observado por diversos autores: Palaniandy *et al.* (2007), Pourghahramani e Forssberg (2007) e Knieke *et al.* (2009). Os resultados da difração quantitativa indicam um teor de sílica amorfa igual a 8,8% para a amostra mais fina, enquanto a amostra com D_{80} de 35 μm (inicial) apresentou-se 100% cristalina. Esse comportamento ilustra a importância da moagem na indução de uma maior reatividade a um material reconhecidamente inerte, como é o caso do quartzo. Isso pode ter implicações importantes na sua incorporação ao cimento na produção de pozolanas (Flores *et al.*, 2010).

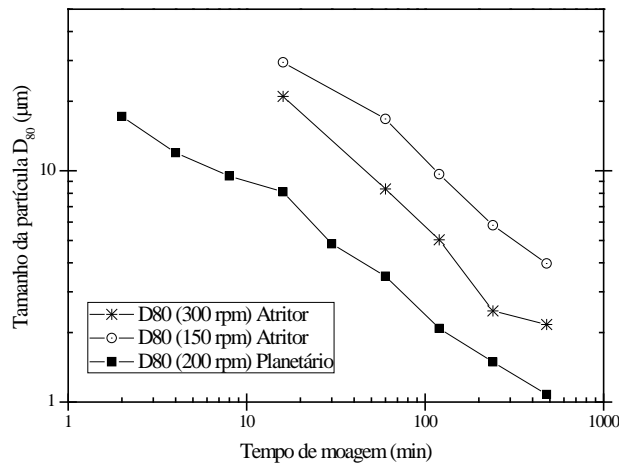


Figura 5: O efeito do tempo de moagem do quartzo nos moinhos atritor e planetário com corpos moedores de nitreto de silício e zircônia, respectivamente. Operando às velocidades de rotação de 150 e 300 rpm no atritor e 200 rpm para moinho planetário.

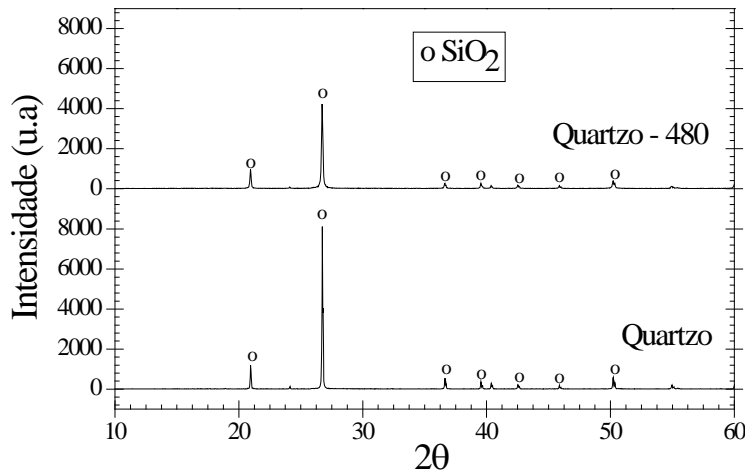


Figura 6: Difratogramas de raios X do quartzo com D_{80} de 35 μm e de 2,2 μm (Quartzo-480).

5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados conclui-se que:

- A moagem no moinho planetário mostrou ser a mais intensa na quebra de partículas, porém a sua aplicação se limita à escala de laboratório. Por outro lado, o moinho atritor é o mais adequado para utilização em escala piloto ou industrial. A frequência de rotação, junto ao tempo de moagem, se mostrou como o efeito mais relevante na redução de tamanho de partícula do material nesse moinho.
- A moagem de alta energia revelou-se uma técnica interessante para a produção destes pós-micrométricos e submicrométricos e pode, em alguns casos, promover amorfização parcial do material como o caso do aditivo mineral do quartzo, o que pode ser muito adequado a algumas aplicações.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à Petrobrás pelo apoio financeiro à pesquisa.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bruker. Topas version 3.0: diffract plus tutorial. Bruker, Karlsruhe, 2005.

Cabral, A. J. O., Ogasawara, T., Tavares, L. M., Preparação de óxido de ferro sub-micrométrico para aplicação em cerâmicas magnéticas por moagem de alta energia, *REVISTA Materia*, Rio de Janeiro, v. 6, n. 1, p. 1-7, 2001.

Cordeiro, G. C., Toledo Filho, R. D., Tavares, L.M., Fairbairn, E.M.R. Ultrafine grinding of sugar cane bagasse ash for application as pozzolanic admixture in concrete. *Cement and Concrete Research* 39, p. 110–115, 2009.

Flores, Y.C., Produção de aditivos minerais finos a nanométricos por moagem de alta energia e avaliação de sua atividade pozolânica, *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Rio de Janeiro, 2010.

Knieke, C.; Sommer, M.; Peukert, W., Identifying the apparent and true grinding limit, *Powder Technology*, v. 195, p. 25-30, 2009.

Laksmanan, V. I., Booth, C. A., Heinrich, G. Alternative additives in mechanochemical grinding of industrial mineral fillers, *cap. 8*, 1990.

Palaniandy, S., Azizli, K. A. M., Hussin, H., Hashim, S. F. S., Study on mechanochemical effect of silica for short grinding period. *International Journal Mineral Processing* 82 p. 195–202, 2007.

Palaniandy, S., Jamil, N. H., Influence of milling conditions on the mechanochemical synthesis of nanoparticles CaTiO₃. *Journal of Alloys and Compounds* 476, p. 894–902, 2009.

Pourghahramani, P., Forssberg, E., Microstructure characterization of mechanically activated hematite using XRD line broadening. *International Journal Mineral Processing* 79, p. 106–119, 2006.

Pourghahramani, P., Forssberg, E. Changes in the structure of hematite by extended dry grinding in relation to imposed stress energy. *Powder Technology*. 178 p. 30–39, 2007.