



MOAGEM ULTRAFINA DE QUARTZO NATURAL EM MOINHOS DE ALTA ENERGIA: UM ESTUDO COMPARATIVO

SOARES, B.R.^{1,2}, GUZZO, P.L.²

¹Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), PPG em Tecnologias Energéticas e Nucleares.
e-mail: brunorsengminas@gmail.com

²Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Departamento de Engenharia de Minas,
Laboratório de Tecnologia Mineral

RESUMO

Neste trabalho foram realizados ensaios de moagem com quartzo natural variando o tempo de moagem no moinho planetário de bolas e a taxa de alimentação no moinho a jato. Para isso, foi desenvolvido um método de equivalência entre tempo de moagem e taxa de alimentação. O tamanho e a morfologia das partículas moídas foram caracterizados com um granulômetro a laser e microscopia eletrônica de varredura. As modificações estruturais foram avaliadas a partir da difração de raios X, pelo cálculo da largura à meia altura de alguns picos de difração. Para a maioria dos tempos de moagem, o tamanho de partícula (d_{50}) do material moído no moinho a jato é menor. Para os tempos de moagem prolongados (≥ 480 min), o material moído no moinho planetário apresenta intensa aglomeração. Concluiu-se que a moagem utilizando o moinho a jato proporciona maiores taxas de redução de tamanho com partículas livres de aglomeração e de modificações estruturais.

PALAVRAS-CHAVE: Moagem a seco, Moinho Planetário de bolas, Moinho a jato, Distribuição granulométrica, Aglomeração.

ABSTRACT

In this work grinding tests were performed utilizing natural quartz varying the milling time in planetary ball mill and the feed rate in a jet mill. For this, it was developed an equivalence method between grinding time and feed rate. The size and shape of the ground particles were characterized by laser scattering and scanning electron microscopy respectively. Structural modifications were studied by X ray diffraction, calculating the full width at half maximum of some diffracting peaks. For most milling times the particle size (d_{50}) of the ground material in jet mill is smaller. Prolonged milling times (≥ 480 min) in the planetary ball mill result in intense agglomeration. The comminution using the jet mill provides smaller particle size free of agglomeration and structural modifications.

KEYWORDS: Dry grinding, Planetary ball mill, Jet mill, Particle size distribution, Agglomeration.

1. INTRODUÇÃO

As principais especificações exigidas pela indústria para os minerais industriais estão relacionadas à pureza, ao tamanho e morfologia das partículas (Sinton, 2006). O controle do processo de cominuição deve se atentar também a aspectos como a forma e a distribuição do tamanho de partícula (Zhang, Kano e Saito, 2007). A moagem ultrafina possui relevância devido ao consumo energético e dificuldade de se obter partículas com granulometria inferior a 10 μm .

A produção de materiais ultrafinos é obtida com o uso de moinhos de alta energia, cujos principais tipos são: moinho a jato, de rotor, vibratório, centrífugo e planetário (Wellenkamp, 1999). Nos moinhos de alta energia a quebra das partículas e a interação interpartículas, que são processos antagônicos, influenciam o estado particulado resultante da moagem (Peukert, 2005; Guzzo, Barros e Tino, 2019). Nas moagens prolongadas, a interação interpartículas pode resultar em aglomeração e em casos extremos causar aumento no tamanho de partícula. Além disso, o aporte energético fornecido pelos moinhos de alta energia pode gerar distorções na estrutura cristalina.

O quartzo natural (quartzo, quartzito e arenito) na forma particulada é utilizado na produção de vidros, cerâmicas refratárias, porcelanas e como carga e extensores para as indústrias química e farmacêutica (Guzzo, 2008). Para a utilização nas aplicações supracitadas é fundamental a caracterização do estado particulado do quartzo. Dessa forma, neste trabalho é estudada a moagem a seco do quartzo natural com granulometria 75x150 μm no moinho planetário e a jato com o objetivo de compreender as diferenças em relação ao tamanho e morfologia das partículas e modificações estruturais resultantes da moagem.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O quartzo natural utilizado foi coletado de um pegmatito heterogêneo da Formação Seridó (NE do Brasil) tendo como encaixante um xisto micáceo. Esse pegmatito é denominado Serra Branca e se localiza no município de Cubati (PB). As amostras utilizadas tratavam-se de cristais (~ 300 g) de aspecto hialino e faces externas bem definidas.

A preparação de amostras consistiu das seguintes etapas: limpeza dos blocos, britagem, classificação granulométrica e separação magnética. A limpeza dos blocos foi feita com uma escova de aço para remoção mecânica das incrustações, seguido de ataques químicos com soluções de HCl e HF. Na etapa de britagem, os blocos foram cominuídos por dois britadores de mandíbulas de um eixo com aberturas decrescentes e posteriormente por um britador de rolos. O material foi classificado na faixa 75x150 μm . Em seguida, foi realizada uma separação magnética com o equipamento *Inbrás-EriezRe-Roll* para remover partículas do revestimento dos britadores de mandíbulas/rolos. Após essa etapa foi realizado uma difração de raios X e não foi constatado a presença de minerais acessórios.

Os ensaios de moagem em moinho planetário de bolas foram realizados no moinho *Fritsch Pulverisette 5* a seco com velocidade de revolução de 300 rpm. Foram utilizados potes (250 ml) e esferas de zircônia. Cada pote continha 25 esferas com 10 mm de diâmetro e alíquotas de 35 ml (~48 g). Dessa forma, o fator de enchimento foi de 19,2%. Os tempos de moagem foram: 60, 120, 240 e 480 minutos. No moinho planetário utilizado, o sentido de rotação vaso e disco é oposto.

Os ensaios de moagem foram realizados no moinho a jato tipo espiral *Jet Pulverizer 02-612-wc Micron-master* e alimentador *Accuratefeeder 106M*. A câmara de moagem possui diâmetro de 2" e é revestida por carbetto de tungstênio (WC). Os ensaios foram realizados com as taxas de alimentação de: 0,4, 0,6, 0,8, 1,6 e 3,2 g/min. As moagens foram realizadas com pressões de 6 bar na alimentação e 2 bar na câmara de moagem.

As análises granulométricas foram realizadas por espalhamento a laser no equipamento *Malvern Mastersizer 2000*, via úmido, com o acessório *Hydro 2000*. Cada alíquota foi medida três vezes com a mesma amostra dispersa. Para cada tempo de moagem esse procedimento foi repetido três vezes com diferentes alíquotas dispersas. Para cada medida foi obtida curva de distribuição granulométrica. Foram determinados os diâmetros característicos d_{10} , d_{50} e d_{90} , os quais representam o diâmetro cuja fração passante é 10%, 50% e 90% respectivamente. Foi calculado o parâmetro d_{90}/d_{10} , para avaliar a heterogeneidade da distribuição do tamanho das partículas.

A morfologia das partículas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o microscópio *JEOL-JSM-6460*. As imagens foram obtidas por detectores de elétrons secundários no vácuo com tensões entre 20 e 30 kV e aumentos de 1600 e 3500 vezes. As partículas foram recobertas com filme de ouro.

As difrações de raios X foram obtidas pelo método do pó com o equipamento *Bruker D2 Phaser* e detector *Bruker-Lynxeye*, operando com 300 W (30 kV e 10 mA), irradiação Cu-K α ($\lambda=1,54060$ Å). Os outros parâmetros foram: $2\theta=4-80$ °; fenda primária: 0,2 mm; passo do goniômetro: 0,0202 °/s; tempo de contagem por passo: 2,5 s. Foram realizados ensaios com a alimentação, material moído em moinho a jato com taxa de alimentação 0,4 e 3,2 g/min e material moído em moinho planetário por tempos de 60 e 480 min. A largura a meia altura ou FWHM (do inglês, *full width at half maximum*) foi medida após a remoção do *background* e a contribuição da radiação K α_2 utilizando o aplicativo *Bruker DIFFRAC.EVA v4.1.1.5*.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A moagem no moinho planetário é realizada por batelada, enquanto a moagem no moinho a jato ocorre de forma contínua. Logo, foi necessário desenvolver um critério de comparação para o estudo da moagem nos moinhos supracitados. O moinho planetário utilizado nesse estudo possui suporte para 4 potes de 250 ml. Assim, o moinho planetário possui capacidade de moer 192 gramas de material por batelada, considerando 48 g de quartzo por pote. Portanto, a taxa de alimentação do moinho a jato foi ajustada para que após determinado tempo de moagem os moinhos tivessem moído as 192 gramas de quartzo. A Tabela 1 apresenta o valor equivalente entre tempo de moagem (min) e taxa de alimentação (g/min). O tempo de moagem será utilizado como referência para o comparativo, uma vez que não foi possível determinar experimentalmente a energia específica das moagens.

Tabela 1. Conversão entre tempo de moagem e taxa de alimentação.

Tempo de moagem (min)	Taxa de alimentação (g/min)
60	3,2
120	1,6
240	0,8
480	0,4

3.1 Tamanho e morfologia das partículas

A Figura 1 apresenta as curvas de distribuição granulométrica do material moído no moinho planetário e moinho a jato para os tempos de moagem de 60 e 480 min. Para o tempo de moagem 60 min, a curva de distribuição granulométrica do material moído no moinho planetário é mais aberta e apresenta tamanho de partícula superior ao do moinho a jato. Para o tempo de moagem de 480 min, a curva de distribuição granulométrica do material moído no moinho planetário é bastante aberta, indicando uma grande heterogeneidade nos tamanhos das partículas. Já o material moído no moinho a jato apresenta uma curva mais fechada sugerindo maior homogeneidade dimensional.

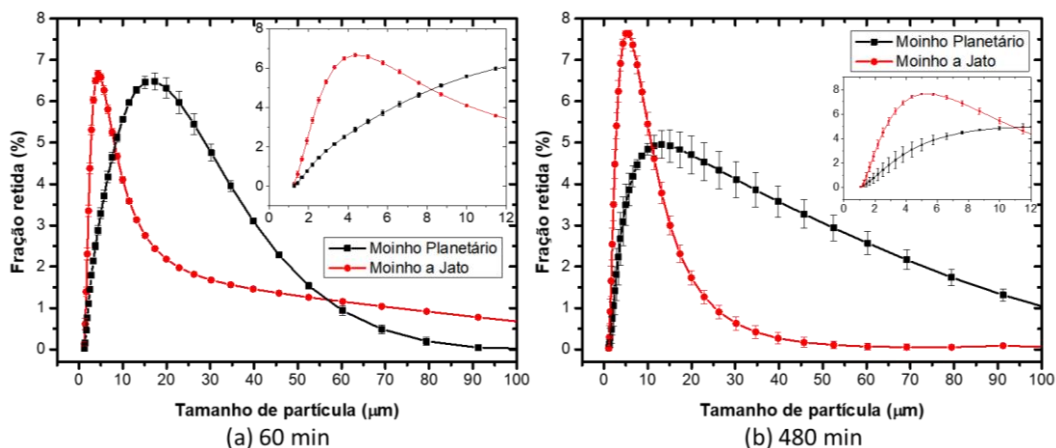


Figura 1. Curvas de distribuição granulométrica do material moído no moinho planetário e moinho a jato para os tempos de moagem de 60 min (a) e 480 min (b).

A Figura 2 apresenta o diâmetro d_{50} e o parâmetro d_{90}/d_{10} em função do tempo de moagem para o material moído no moinho planetário e a jato. Para alimentação, o d_{50} foi de $102,7 \pm 9,7 \mu\text{m}$ e o parâmetro d_{90}/d_{10} foi de 4,9. Na Figura 2(a) o diâmetro d_{50} do material moído no moinho planetário é maior do que o material moído no moinho a jato, exceto para o tempo de moagem de 240 min. Para o tempo de moagem de 60 min, o d_{50} do material moído no moinho a jato apresenta tamanho de partícula 2,8 vezes menor que o material moído no moinho planetário. Para o tempo de moagem de 480 min, o d_{50} do material moído no moinho a jato é de 1,7 vezes inferior. Na Figura 2(b) o parâmetro d_{90}/d_{10} para o material moído no moinho no planetário é maior para todos os tempos de moagem. Para o tempo de moagem 480 min, a diferença de valor do parâmetro é de $\sim 2,5$ vezes. A menor heterogeneidade obtida na moagem com moinho a jato do tipo espiral pode ser explicada pela presença do vórtex na câmara de moagem que atua como um classificador de partículas (Chamayou e Dodds, 2007).

A Figura 3 apresenta o fator de redução calculado a partir do diâmetro d_{50} em função do tempo de moagem para as alíquotas moídas no moinho planetário e jato e imagens de MEV do material moído por 480 min nos dois moinhos. O fator de redução consiste da fração do diâmetro da alimentação pelo diâmetro do material moído. Na Figura 3(a) é possível observar que o fator de redução para o moinho a jato aumenta progressivamente com o tempo de moagem. Para o material moído no moinho planetário o fator de redução aumenta até o tempo de moagem de 240 min; após esse tempo de moagem apresenta decréscimo. Esse comportamento é uma possível consequência da presença de aglomerados. Para tempos de moagem prolongados as partículas ultrafinas apresentam alta energia de superfície,

podendo resultar na formação desses aglomerados. Esse comportamento foi anteriormente observado por Palaniandy et al. (2007) e Flores et al. (2011). As Figuras 3(b) e 3(d) mostram imagens de MEV para o material moído por 480 min no moinho planetário e a jato, respectivamente. A Figura 3(c) mostra que o material moído no moinho planetário apresenta tamanhos de partícula variados e sinais de aglomeração. Já o material moído no moinho a jato apresenta maior uniformidade em relação à distribuição de tamanho de partícula e não é possível identificar a presença de aglomerados. A partir das imagens de MEV não foi possível identificar uma morfologia preferencial para o material moído tanto no moinho planetário quanto no moinho a jato. As imagens de MEV corroboram o resultado mostrado pela análise do parâmetro de heterogeneidade dimensional e fator de redução.

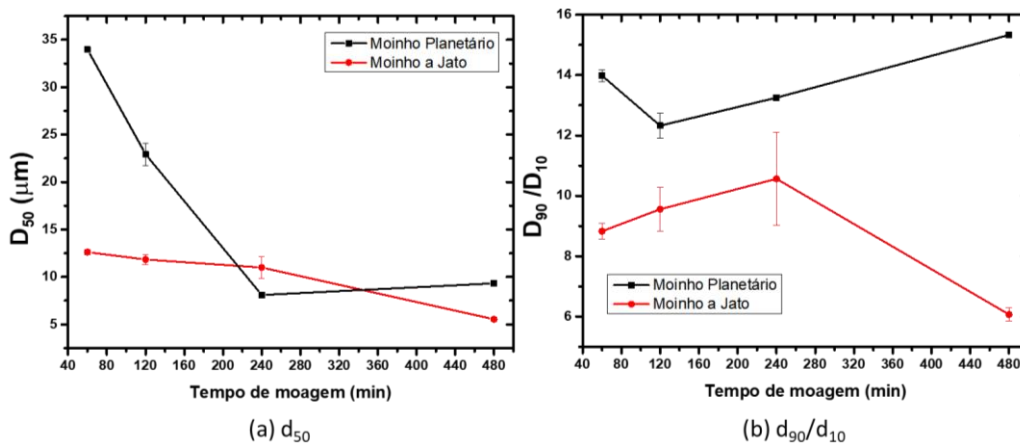


Figura 2. Diâmetro d_{50} (a) e parâmetro d_{90}/d_{10} (b) em função do tempo de moagem para o material moído nos moinhos planetário e a jato.

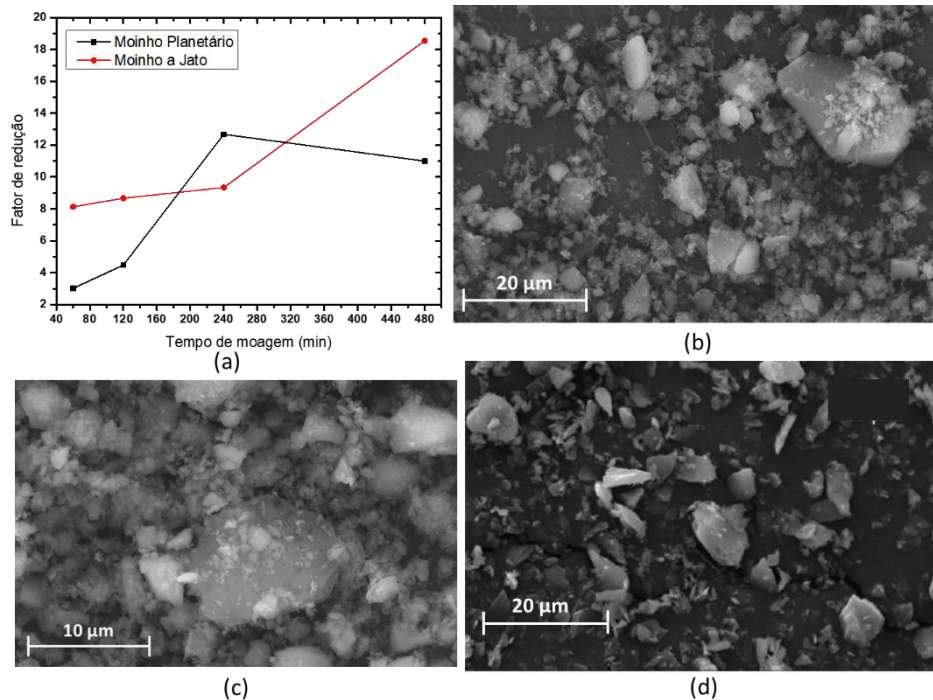


Figura 3. Fator de redução calculado a partir do diâmetro d_{50} em função do tempo de moagem para o material moído em moinho planetário e moinho a jato (a) e imagens de MEV do material moído por 480 min no moinho planetário (b) e (c) e moinho a jato (d).

Knieke, Sommer e Peukert (2009) afirmam que a aglomeração de partículas é o principal mecanismo responsável para o surgimento do limite aparente de moagem e que a cinética de quebra é influenciada por propriedades do material moído bem como por parâmetros operacionais do moinho. Dessa forma, a diminuição do fator de redução combinado com a constatação da presença de aglomeração pelas imagens de MEV (Figura 3(c)) permite afirmar que o limite aparente de moagem no moinho planetário, considerando os parâmetros operacionais utilizados, foi atingido com 240 min. Flores et al. (2011) realizaram moagens no moinho planetário e atritor. No moinho planetário, as moagens foram realizadas a úmido utilizando esferas de zircônia com diâmetros entre 0,4 e 0,6 mm e velocidade de revolução de 200 rpm e obtiveram d_{50} para o tempo de 480 min da ordem de 0,6 μm e não observaram evidências de aglomeração. Obtiveram taxas de redução comparáveis aos obtidos nesse trabalho com o moinho a jato. Cabe ressaltar que Flores et al. (2011) utilizaram alimentação de natureza distinta (sílica 325# da Mineração Jundu, Descalvado, SP) com d_{50} de 14,5 μm , com propriedades distintas das partículas de quartzo hialino utilizadas neste trabalho. Além disso, a moagem foi realizada via úmido com esferas de menor diâmetro. Palaniandy et al. (2007) obtiveram tamanho de partícula de 5,2 μm utilizando um moinho oscilante. Soares e Guzzo (2013) realizaram moagens em moinho planetário com amostras da mesma procedência e nas mesmas condições variando o tempo de moagem de 2 a 960 min e observaram que não houve diminuição do d_{50} a partir de 240 min.

3.2 Modificações estruturais

A Figura 4 apresenta os resultados de DRX para a alimentação, alíquotas moídas no moinho planetário e a jato com tempos de moagem de 60 e 480 min. Li et al. (2014) e Guzzo, Tino e Santos (2015) compararam os difratogramas de raios X da alimentação com os de alíquotas moídas por tempos prolongados e observaram diminuição da intensidade e aumento do FWHM de alguns picos de difração. Os autores supracitados realizaram ensaios com calcita e calcário, respectivamente. Comportamento semelhante pode ser observado na Figura 4. A intensidade do pico de difração é sensível à preparação da amostra (Guzzo, Barros e Tino, 2019). Dessa forma utilizou-se o FWHM para comparar as distorções na estrutura cristalina provocadas pelas moagens em moinho planetário e a jato, pois este parâmetro sofre menor influência das condições experimentais.

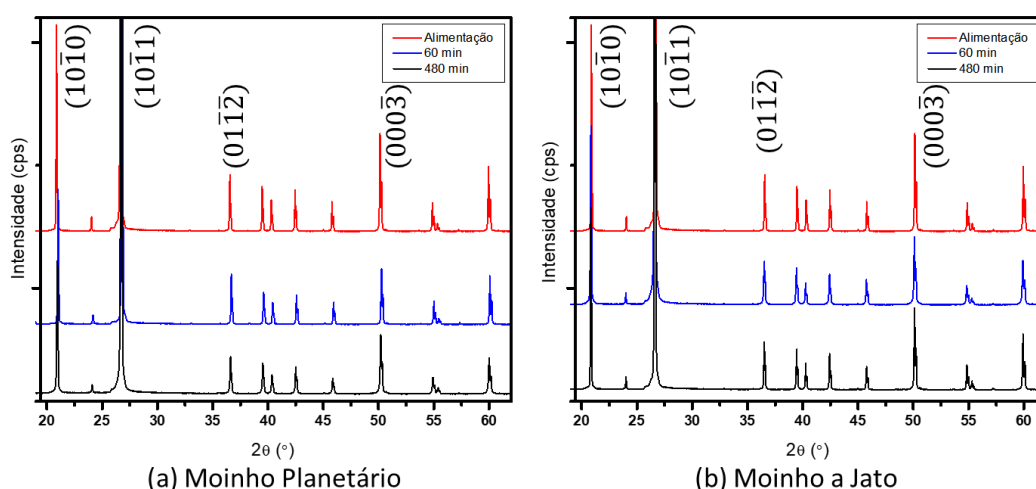


Figura 4. Difratogramas de raios X da alimentação e amostras moídas no moinho planetário (a) e moinho e a jato (b).

A Figura 5 apresenta a variação relativa do FWHM para os picos de difração relacionados aos planos cristalográficos $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$, $(01\bar{1}\bar{2})$ e $(000\bar{3})$ para o material moído no moinho planetário e a jato com tempos de moagem de 60 e 480 min. Os valores de FWHM aumentam com o tempo de moagem para os dois moinhos. Para o plano cristalográfico $(10\bar{1}0)$ o FWHM do material moído por 480 min no moinho planetário é 3 vezes maior que o moído no moinho a jato. A partir da análise dos valores de FWHM relativo é possível concluir que, considerando os parâmetros utilizados para realizações das moagens nesse trabalho, a moagem no moinho planetário com tempos de moagem prolongados promove mais distorções na estrutura cristalina que a moagem no moinho a jato.

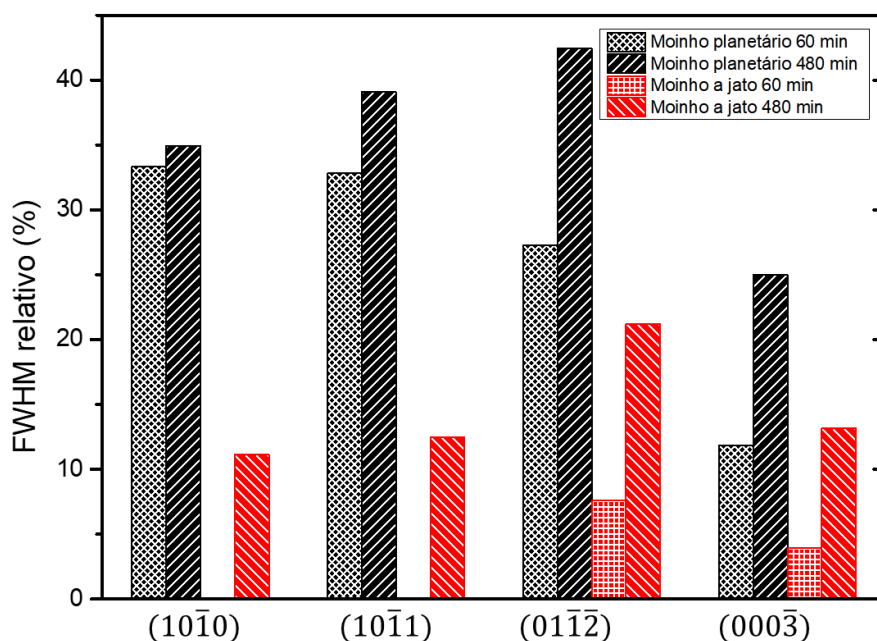


Figura 5. FWHM relativo à alimentação do material moído no moinho planetário durante 60 e 480 min e no moinho a jato com taxa de alimentação de 0,4 e 3,2 g/min.

As modificações estruturais mostradas pela diminuição na intensidade e alargamento dos picos de difração ocorrem de maneira intensa para o material moído em moinho planetário. A aglomeração observada no material moído no moinho planetário indica que o processo de interação interpartículas se sobrepõe ao processo de quebra de partículas. Dessa forma, o aporte energético proporcionado pelos esforços de impacto e atrito durante a moagem é utilizado na deformação plástica da estrutura cristalina. No moinho planetário o conjunto de partículas permanece na câmara de moagem durante o ensaio, já no moinho a jato isso não ocorre. No moinho a jato as partículas são ejetadas da câmara de moagem pelo vórtex classificador, ficando menos expostas aos esforços de impacto.

4. CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho mostraram que foi possível atingir a condição ultrafina para o quartzo natural empregando os moinhos planetário e a jato. Com o moinho planetário, esta condição foi obtida com o tempo de moagem de 240 min e velocidade de revolução de 300 rpm. Para o tempo de moagem de 480 min, foi possível observar a presença de

aglomeração e modificações estruturais. Com o moinho a jato, a condição ultrafina é conseguida com taxa de alimentação inferior a 0,8 g/min e pressões de 6 bar no jato de alimentação e 2 bar no jato da câmara de moagem. A utilização do moinho a jato para produção de quartzo ultrafino propicia menor tamanho de partícula (~5,5 µm), distribuição granulométrica mais homogênea, livre de aglomeração e de modificações estruturais.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (P:420002/2016-2; P:306374/2018-8), à FACEPE (APQ-0648-3.09/14; IBPG 0231 3.09/18) pelo apoio financeiro e pela concessão das bolsas, agradecem também ao técnico Marcelo Francisco Gomes pela ajuda na preparação das amostras e ensaios de análise de tamanho de partícula.

6. REFERÊNCIAS

- Chamayou A, Dodds JA. Particle Breakage. Elsevier BV; 2007. Capítulo 8, Air Jet Milling, p.421-435.
- Flores YF, Toledo Filho RD, Cordeiro GC, Tavares LM. Investigação da moagem ultrafina de quartzo. In: XXIV Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Metalurgia Extrativa, 2011.
- Guzzo PL, Tino AAA, Santos, JB. The onset of particle agglomeration during the dry ultra fine grinding of limestone in a planetary ball mill. Powder Technology, v. 284, p. 122–129, 2015.
- Guzzo PL. Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. 2ª ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT; 2008. Capítulo 31, Quartzo, p. 681-721.
- Guzzo, PL, Barros FBM, Tino AAA. Effect of prolonged dry grinding on size distribution, crystal structure and thermal decomposition of ultra fine particles of dolostone. Powder Technology, v. 342, p. 141–148, 2019.
- Knieke C, Sommer M, Peukert W. Identifying the apparent and true grinding limit. Powder Technology, v. 195, n. 1, p. 25–30, 2009.
- Li T, Sui F, Li F, Cai Y, Jin Z. Effects of dry grinding on the structure and granularity of calcite and its polymorphic transformation into aragonite. Powder Technology, v. 254, p. 338–343, 2014.
- Palaniandy S, Azizli KAM, Hussin H, Hashim SFS. Study on mechanochemical effect of silica for short grinding period. International Journal Mineral Processing 82 p. 195–202, 2007.
- Peukert W, Schwarzer HC, Stenger F. Control of aggregation in production and handling of nanoparticles. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 44, n. 2, p. 245–252, 2005.
- Sinton CW. Raw Material for Glass and Ceramics: Sources, Processes and Quality Control. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 2006.
- Soares BR, Guzzo PL. Influência da granulometria e da procedência do quartzo natural sobre o tamanho e morfologia da sílica ultrafina produzida em moinho planetário. In: XXI CONIC, 2013
- Wellenkamp FJ. 1999. Moagens fina e ultrafina de minerais industriais: uma revisão. Série Tecnologia Mineral 1999; 75; 56p.
- Zhang Q, Kano J, Saito F. Handbook of Powder Technology. V12. 2007. Capítulo 11, Fine Grinding of Materials in Dry Systems and Mechanochemistry.