



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES

FILIPE BRITO MARINHO DE BARROS

**CARACTERIZAÇÃO DIMENSIONAL, MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DE
PARTÍCULAS DE CALCÁRIO E DOLOMITO COMINÚIDAS EM MOINHO
PLANETÁRIO E O ESTUDO DA AGLOMERAÇÃO DE ULTRAFINOS**

Recife
2019

FILIFE BRITO MARINHO DE BARROS

**CARACTERIZAÇÃO DIMENSIONAL, MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DE
PARTÍCULAS DE CALCÁRIO E DOLOMITO COMINUÍDAS EM MOINHO
PLANETÁRIO E O ESTUDO DA AGLOMERAÇÃO DE ULTRAFINOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Dosimetria e Instrumentação Nuclear.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo

Recife
2019

Catálogo na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

B277c Barros, Filipe Brito Marinho de.
Caracterização dimensional, morfológica e estrutural de partículas de calcário e dolomito cominuídas em moinho planetário e o estudo da aglomeração de ultrafinos. / Filipe Brito Marinho de Barros. - Recife, 2019.
105 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2019.
Inclui referências.

1. Engenharia nuclear. 2. Rochas carbonáticas. 3. Moagem de alta energia. 4. Difração de raios X. 5. Decomposição térmica. 6. Espectroscopia RPE. 7. Aglomeração. I. Guzzo, Pedro Luiz, orientador. II. Título.

FILIPE BRITO MARINHO DE BARROS

**CARACTERIZAÇÃO DIMENSIONAL, MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DE
PARTÍCULAS DE CALCÁRIO E DOLOMITO COMINUÍDAS EM MOINHO
PLANETÁRIO E O ESTUDO DA AGLOMERAÇÃO DE ULTRAFINOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Ciências.

Aprovada em: 26/06/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Pedro Luiz Guzzo (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Vinícius Saito Monteiro de Barros (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Arnaldo Manuel Pereira Carneiro (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Pedro Guzzo, pela proposição do tema e desenvolvimento desta dissertação. Não apenas por isso, mas também quero agradecer o incentivo e a atenção durante os dois anos de mestrado e os outros três anos de nossa caminhada, desde a iniciação científica.

Aos professores que fizeram parte da banca avaliadora dos seminários I e II, Sandra Brito, Viviane Asfora, Vinicius Barros e Arnaldo Carneiro, pelas críticas construtivas que sempre motivaram o aprimoramento deste trabalho.

Àqueles que formam a família do Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM) – DeMinas/UFPE, em especial ao técnico Marcelo Gomes, por todo o suporte, carinho e amizade desde a graduação. Também gostaria de agradecer aos amigos Bruno Soares e Ulysses Patrocínio e as amigas Fania Caicedo, Thaísa Rezende e Priscila Marinovic pelo apoio e ajuda durante todo o desenvolvimento dessa dissertação.

Aos que fazem parte do Grupo de Dosimetria e Instrumentação Nuclear – DEN/UFPE, em especial a Boisguillebert Nobrega, Maria Thalita Siqueira, Charles Prado, Kalina Monte e ao André Luiz por realizar as irradiações das amostras.

À professora Valderez Ferreira do Laboratório de Isótopos Estáveis do Núcleo de Estudos Geoquímicos – DGeo/UFPE, pela análise de fluorescência de raios X.

Também gostaria de agradecer à CAPES pela bolsa concessão da bolsa durante todo o mestrado (Código de Financiamento 001) e ao CNPq (P: 420002/2016-2, Edital Universal Faixa B) pelo apoio financeiro ao LTM.

Por fim, aos meus pais João Marinho e Glória Brito, que apoiam e incentivam todos os meus projetos de vida. Ao meu namorado Vinicius Fulgêncio pelo apoio incondicional ao longo da elaboração deste trabalho. Agradeço o suporte das minhas tias, Elzani e Graciete Brito; primas, Isabella e Priscilla Brito; e amigos, Jaqueline Santos e Thiago Viana.

RESUMO

As aplicações do calcário e dolomito na granulometria ultrafina ($< 10 \mu\text{m}$) estão relacionadas à pureza, à distribuição de tamanhos e à morfologia das partículas. Nesta granulometria, as rochas carbonáticas são empregadas, por exemplo, na produção de polímeros, fármacos, papel e celulose. A moagem em moinhos de alta energia é utilizada por garantir elevados fatores de redução de tamanho sem comprometer a pureza do estado particulado. Porém, além do alto consumo energético, o processamento de ultrafinos é dificultado pela aglomeração e por modificações estruturais induzidas pela ação mecânica da moagem. Neste contexto, o trabalho teve como objetivo investigar a influência do tempo de moagem sobre a distribuição granulométrica, as modificações estruturais e a decomposição térmica em partículas ultrafinas de calcário e dolomito processadas em moinho planetário de bolas. Foram empregadas amostras de duas procedências: calcário metamórfico (Currais Novos, RN), com predominância de calcita (CaCO_3), e dolomito sedimentar (Jandaíra, RN), com predominância de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Os ensaios foram realizados com potes (250 ml) e bolas (25; 10 mm) de zircônia, em doze intervalos de tempo entre 1 e 1920 minutos, a 300 rpm. As técnicas de espalhamento laser, absorção-dessorção de gás (BET-BJH) e microscopia eletrônica de varredura foram empregadas para realizar a caracterização dimensional e morfológica das partículas. Os resultados mostraram que o limite aparente de moagem foi alcançado após 60 minutos para o calcário ($D_{50} = 12,33 \pm 0,58 \mu\text{m}$) e após 480 minutos para o dolomito ($D_{50} = 6,35 \pm 0,19 \mu\text{m}$), ocorrendo aglomeração nos tempos seguintes aos respectivos limites de moagem, sobretudo para o dolomito. Para a análise das modificações estruturais foi utilizado a difração de raios X (DRX) e a espectroscopia RPE em amostras irradiadas (5 kGy). A variação do tamanho do cristalito e da deformação plástica da estrutura mostrou que as modificações estruturais foram significativas no dolomito, principalmente nos tempos onde ocorreu aglomeração. Com isso, concluiu-se que houve a mudança do comportamento frágil para dúctil entre os tempos de 240 e 480 minutos na amostra de dolomito, evidenciado pelo expressivo aumento da deformação plástica e redução do tamanho de cristalito. Os espectros RPE das amostras irradiadas evidenciaram que a ação mecânica da moagem induz a formação de centros paramagnéticos no calcário (fator g 1,9999) e dolomito (fator g 2,0026). As curvas de decomposição térmica foram realizadas em um equipamento de análise termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) em atmosfera de CO_2 . O calcário não apresentou uma variação significativa nas análises térmicas. Para o dolomito a calcinação apresentou uma redução de $\sim 30^\circ\text{C}$ na temperatura da reação e de $\sim 40\%$ na energia de ativação com o aumento do tempo de moagem. Observou-se que essas reduções estão associadas ao surgimento de um novo evento térmico na temperatura de $\sim 650^\circ\text{C}$. Esse novo evento está associado às modificações estruturais causadas pela ação mecânica da moagem. O comportamento distinto observado para o calcário e o dolomito em relação aos efeitos gerados pela ação mecânica da moagem foi explicado pela textura mais refinada do dolomito. Os mecanismos de deformação plástica afetam a decomposição térmica do dolomito. Porém, não foi possível estabelecer relação clara entre a formação dos aglomerados e os centros paramagnéticos.

Palavras-chave: Rochas carbonáticas. Moagem de alta energia. Difração de raios X. Decomposição térmica. Espectroscopia RPE. Aglomeração.

ABSTRACT

The applications of limestone and dolostone in ultrafine size ($<10\ \mu\text{m}$) are related to purity, size distribution and particle morphology. In this granulometry, carbonate rocks are employed, for example, in the production of polymers, pharmaceuticals, paper and cellulose. Milling in high energy mills is used to ensure high size reduction factors without compromising the purity of the particulate state. However, in addition to high energy consumption, ultrafine processing is hampered by agglomeration and structural modifications induced by the mechanical action of grinding. In this context, the aim of this work was to investigate the influence of grinding time on granulometric distribution, structural modifications and thermal decomposition in ultrafine limestone and dolostone particles processed in a planetary ball mill. Samples from two sources were used: metamorphic limestone (Currais Novos, RN), with predominance of calcite (CaCO_3), and sedimentary dolostone (Jandaíra, RN), with predominance of dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). The tests were performed with bawls (250 ml) and zirconia balls (25; 10 mm), at twelve time intervals between 1 and 1920 minutes, at 300 rpm. The techniques of laser scattering, gas absorption-desorption (BET-BJH) and scanning electron microscopy were used to perform the dimensional and morphological characterization of the ground product. The results showed that the apparent grinding limit was reached after 60 minutes for limestone ($D_{50} = 12.33 \pm 0.58\ \mu\text{m}$) and after 480 minutes for dolostone ($D_{50} = 6.35 \pm 0.19\ \mu\text{m}$). Above this limits agglomeration was observed, mainly for dolostone. Structural modifications were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and EPR spectroscopy in irradiated samples (5 kGy). The variation of crystallite sizes and plastic deformations showed that the structural modifications were significant in the dolostone, especially above the grinding limits. It was concluded that there was a change from brittle to ductile behavior between 240 and 480 minutes for dolostone, evidenced by the significant increase in plastic deformation and reduction of crystallite size. The EPR spectra of the irradiated samples showed that the mechanical action of the grinding induces the formation of paramagnetic centers in the limestone (g-factor=1.9999) and dolostone (g-factor=2.0026). The thermal decomposition analysis was carried out in a thermodifferential (DTA) and thermogravimetric (TG) equipment under CO_2 atmosphere. The limestone did not show a significant variation in the thermal analysis. For dolostone the calcination showed a reduction of $\sim 30\ ^\circ\text{C}$ in the reaction temperature and of $\sim 40\%$ in the activation energy with the increase of the grinding time. It was observed that these reductions are associated to the appearance of a new thermal event at the temperature of $\sim 650\ ^\circ\text{C}$. This new event is associated with the structural modifications caused by the mechanical action of grinding. The distinct grinding limits observed for limestone and dolostone were explained by the more refined texture of the dolostone. The mechanisms of plastic deformation affected the thermal decomposition of dolostone. However, it was not possible to establish a clear relation between the presence of paramagnetic centers and agglomeration.

Keywords: Carbonate rocks. High-energy grinding. X-ray diffraction. Thermal decomposition. RPE spectroscopy. Agglomeration.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Diagrama de fases do sistema calcita-magnesita mostrando o campo da dolomita (composto intermediário – ord.dol.)..... 22
- Figura 2 – Elementos de simetria do grupo 32/m (a) e cela primitiva romboédrica da calcita (b). 23
- Figura 3 – Octaedro de coordenação da calcita (a); Celas unitárias romboédrica (primitiva) e hexagonal da calcita (b); seis camadas alternadas de íons Ca^{2+} e grupos CO_3^{2-} (c). 24
- Figura 4 – Hábitos frequentes dos cristais de calcita: (a) prismático, (b) romboédrico e (c) escalenoédrico. Planos cristalográficos: $m\{1010\}$, $e\{1012\}$, $r\{1011\}$ e $v\{2131\}$ 24
- Figura 5 – Elementos de simetria do grupo 3 (a) e cela primitiva romboédrica da dolomita (b)..... 25
- Figura 6 – Octaedro de coordenação da dolomita (a); celas unitárias romboédrica (primitiva) e hexagonal da dolomita (b); seis camadas alternadas de íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e grupos CO_3^{2-} (c). 26
- Figura 7 – Hábitos frequentes dos cristais de dolomita: romboédrico (a), romboédrico agudo (b) e em forma de sela (c). Planos cristalográficos: $r\{1011\}$ e $c\{0001\}$ 26
- Figura 8 – Representação esquemática do funcionamento do moinho planetário mostrando os principais componentes, os movimentos de revolução e rotação (a) e trajetórias dos corpos moedores no interior do pote (b). 32
- Figura 9 – Micrografias de partículas de calcita antes (a) e após moagem em moinho vibratório durante 720 minutos (b). 34
- Figura 10 – Variação do diâmetro médio do produto da moagem de calcário em moinho planetário de bolas em função do diâmetros dos corpos moedores (a) e da velocidades de revolução (b). 35
- Figura 11 – Micrografias eletrônicas do produto da moagem do calcário (a 150 rpm) durante 7 minutos (a) e 60 minutos (b)..... 35
- Figura 12 – Difrátogramas de raios X (a) e espectros IV (b) das alíquotas moídas em tempos distintos. 36
- Figura 13 – Difrátogramas de raios X do calcário moído durante 30 minutos com velocidade de revolução distintas em moinho planetário com bolas de zircônia

de 10 mm (a) e avaliação quantitativa da cristalinidade do plano (101 $\bar{4}$) (b).	37
Figura 14 – Efeito da granulometria na decomposição térmica do calcário.	40
Figura 15 – Espectro RPE característico do íon Mn ²⁺ substitucional ao Ca ²⁺ na estrutura da calcita.	42
Figura 16 – Espectro RPE da calcita indicando as posições dos centros paramagnéticos observados após irradiação.	43
Figura 17 – Espectros de RPE de partículas de calcário moídas em diferentes velocidades de revolução em um moinho de bolas planetário antes (a) e depois (b) de irradiação com 5 kGy.	43
Figura 18 – Variação do sinal RPE associado ao Mn ²⁺ (a) e do centro de armadilha de elétrons (b) em função do tempo de moagem. As análises RPE foram realizadas após irradiação com raios γ (5 kGy).	44
Figura 19 – Blocos das amostras de calcário metamórfico (a) e dolomito sedimentar (b) empregadas neste estudo.	45
Figura 20 – Moinho planetário <i>Fritsch-Pulverisette5</i> , potes e bolas de zircônia utilizados nos ensaios de moagem ultrafina.	47
Figura 21 – Metodologia empregada para determinar os diâmetros característicos da curvas de análise granulométrica do calcário e do dolomito moídos a 300 rpm por 15 minutos.	48
Figura 22 - Isotermas de absorção e dessorção das alíquotas de calcário (a, b) e dolomito (c, d).	50
Figura 23 – Interface do programa EVA, ilustrando como foi obtido o <i>FWHM</i> do plano (1014) no difratograma de raios X da amostra de alimentação do calcário.	54
Figura 25 – Estudo da potência do sinal RPE, para alíquotas de calcário moída por 480 minutos e irradiada com 5 kGy. Imagem do sinal analisado no estudo da potência na condição central 2, entre 3480 G e 3500 G (a) e a variação das intensidades do sinal em função da potência (b).	56
Figura 26 – Curvas ATD do dolomito em atmosfera inerte de N ₂ (a) e saturada em CO _{2(g)} (b). As curvas ATD-TG nas duas atmosferas foram obtidas no LTM-UFPE utilizando a amostra deste estudo.	57
Figura 27 – Metodologia empregada para determinar os parâmetros quantitativos das curvas ATD-TG: (a) curva ATD: temp. de decomposição (°C) e Ea (J/g); (b)	

curva TG: perda de massa (%). Amostra de dolomito cominuída manualmente utilizando almofariz e pistilo de ágata.	58
Figura 28 – Diagrama esquemático do procedimento proposto para análise conjunta dos resultados experimentais.....	59
Figura 29 – Difrátogramas de raios X característicos do calcário (a) e do dolomito (b). Alíquotas da alimentação cominuídas manualmente com almofariz e pistilo de ágata.	61
Figura 30 – Curvas ATD-TG do calcário (a) e do dolomito (b) obtidas com atmosfera de CO ₂ . Alíquotas da alimentação cominuídas manualmente com almofariz e pistilo de ágata.	61
Figura 31 – Textura característica das amostras de calcário (a, b) e dolomito (c, d) após polimento em aumentos de 40x (a, c) e 200x (b,d) no microscópio óptico <i>Olympus BX51M</i>	64
Figura 32 – Curvas de distribuição granulométrica da alimentação e das alíquotas moídas de calcário (a, b) e dolomito (c, d) entre 1 e 1920 minutos.	66
Figura 33 – Comportamento bimodal das curvas da fração retida da amostra de dolomito em tempos distintos de moagem.	66
Figura 34 – Diâmetros característicos das partículas e suas respectivas variações relativas em função do tempo de moagem do calcário e dolomito: D ₁₀ (a, b), D ₅₀ (c, d), D ₉₀ (e, f).	68
Figura 35 – Heterogeneidade da distribuição do tamanho de partícula das amostras de calcário e dolomito, em função do tempo de moagem.	69
Figura 36 – Imagens do produto da moagem do calcário (a) e dolomito (b) em moinho planetário de bolas a 300 rpm em tempos distintos.	69
Figura 37 – Micrografias eletrônicas das alíquotas de calcário e dolomito moídas por 4, 120 e 480 minutos em moinho planetário a 300 rpm.	70
Figura 38 – Micrografia eletrônica de amostras de dolomito moídas por 4 (a) e 480 (b) minutos. Destaque em partículas finas recobrando a partícula maior da amostra de 4 e 480 minutos.	71
Figura 39 – Micrografias eletrônicas do produto da moagem ultrafina de calcita e dolomita obtidas por diferentes autores evidenciando a formação de aglomerados.	72

Figura 40 – Variação da área superficial específica (S) medida por granulometria a laser (a) e BET (b) das partículas de calcário e dolomito em função do tempo de moagem.....	74
Figura 41 – Área superficial específica com GL (a) e BET (b), diâmetro médio (c) e volume total (d) dos poros das alíquotas moídas de calcário e dolomito, em função do tempo de moagem.	75
Figura 42 – Difrátogramas característicos do calcário (a) e dolomito (b) moídos por 4, 60, 480 e 1920 minutos de moagem. Os principais picos de difração foram indexados pelos planos da calcita (a) e dolomita (b).....	76
Figura 43 – Micrografias eletrônicas do calcário (a) e dolomito (b), processados por 4 minutos.	77
Figura 44 – Variação da largura e meia altura dos picos de difração da calcita no calcário (a, b) e dolomita no dolomito (c, d).....	78
Figura 45 – Variação do tamanho de cristalito e da deformação plástica nos planos da calcita no calcário (a, b) e dolomita no dolomito (c, d).....	79
Figura 46 – Sinais RPE característicos do calcário (a) e dolomito (b) moídos por 30 min e irradiado com 5 kGy, medida na condição central 1, mostrando a estrutura hiperfinas Mn^{2+} e os sinais com fator $g = 1,9999$ (calcário) e $g = 2,0026$ (dolomito).	81
Figura 47 – Região entre a 3ª e 4ª hiperfina de Mn^{2+} do espectro RPE do dolomito moído por 30 minutos, antes e depois da irradiação gama com 5 kGy.	82
Figura 48 – Região entre a 3ª e 4ª hiperfina de Mn^{2+} do espectro RPE do calcário e dolomito em tempos distintos de moagem. Amostras irradiadas com 5 kGy.	83
Figura 49 – Curvas características de ATD (a, b) e TG (c, d) de amostras de calcário (a, c) e dolomito (b, d) moídas por 4, 240 e 1920 minutos.....	85
Figura 50 – Variação da temperatura de decomposição térmica do carbonato de cálcio (a) e a do carbonato de magnésio (b) em função do tempo de moagem.....	87
Figura 51 – Amostras de calcário antes (a) e após (b) a calcinação em forno rudimentar com temperatura variando entre 900 e 1100 °C.	87
Figura 52 - Variação da energia de ativação da reação da decomposição térmica do carbonato de cálcio e magnésio em função do tempo de moagem.....	88
Figura 53 – Variação entre as curvas ATD do dolomito das alíquotas da alimentação e moídas em tempos distintos.....	89

Figura 54 – Detalhes das curvas TG do calcário destacando a perda de massa na temperatura de 350°C (a) e dos difratogramas de raios X de alíquotas moídas entre 4 e 60 minutos.....	90
Figura 55 – Variação do diâmetro característico D_{90} em função da área superficial específica (S) obtida pelo BET.....	92
Figura 56 – Variação da energia de ativação da decomposição térmica do CaCO_3 no calcário e do $\text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3$ no dolomito em função do diâmetro característico D_{90}	93
Figura 57 – Variação da energia de ativação da decomposição térmica do CaCO_3 no calcário e do $\text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3$ no dolomito em função da deformação plástica (ϵ) nos planos cristalinos da calcita e dolomita (1014) (a) e (1123) (b)...	93
Figura 58 – Variação da deformação plástica (ϵ ; a) e do tamanho do cristalito (D_c ; b) em função do diâmetro característico D_{10}	95
Figura 59 – Contorno de grão do dolomito agindo como limitador da propagação da microtrinca lateral produzida pela indentação.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais propriedades físicas e mecânicas da calcita e dolomita.....	28
Tabela 2 – Aplicações do calcário e dolomito em diferentes setores industriais nas granulometrias fina e ultrafina.....	29
Tabela 3 – Especificações técnicas e condições operacionais de moinhos de alta energia em escala industrial e de laboratório.	31
Tabela 4 – Faixas de decomposição térmica e perda de massa da calcita e da dolomita em atmosfera ambiente.....	38
Tabela 5 – Características dos defeitos gerados pela irradiação do grupamento CO_3^{2-} na calcita e dolomita.....	42
Tabela 6 – Diâmetros característicos e área superficial específica (S) da amostra de alimentação do moinho planetário com suas respectivas incertezas.	46
Tabela 7 – Parâmetros operacionais empregados nos ensaios de moagem ultrafina.	47
Tabela 8 – Planos cristalinos e ângulos de difração (2θ) dos respectivos picos de difração selecionados para avaliação quantitativa das modificações estruturais no calcário e dolomito.	54
Tabela 9 – Condições de medida dos sinais RPE do calcário e dolomito, com diferentes parâmetros de varredura.	55
Tabela 10 – Quantidade de óxidos e elementos traços constituintes do calcário e dolomito determinada por espectrometria FRX após perda ao fogo a 1000°C.	62
Tabela 11 – Comparação das concentrações de calcita e dolomita determinadas para as amostras de calcário e dolomito empregando diferentes técnicas analíticas.	63
Tabela 12 – Valores das propriedades mecânicas obtidos por indentação estática com penetrador Vickers aplicando carga de 50 gf e o tamanho do grão do calcário e dolomito.....	64
Tabela 13 – Médias dos tamanhos dos cristalitos (D_c) e deformações plásticas (ϵ) dos planos (1014) e (1123) das amostras de calcário e dolomito em tempos distintos de moagem.	80
Tabela 14 – Variação da intensidade dos sinais associados a 3ª e 4ª hiperfina do Mn^{2+} e do sinal de fator g 1,9999 (calcário) e g 2,0026 (dolomito).	84

Tabela 15 – Síntese dos resultados da caracterização dimensional e estrutural de ultrafinos de calcário produzidos em moinho planetário entre 30 e 1920 minutos a 300 rpm e efeito na energia de ativação da decomposição térmica.....	90
Tabela 16 – Síntese dos resultados da caracterização dimensional e estrutural de ultrafinos de dolomito produzidos em moinho planetário entre 30 e 1920 minutos a 300 rpm e efeito na energia de ativação da decomposição térmica.....	91

LISTA DE ABREVIATURAS

ATD	Análise termodiferencial
BET	Modelo de análise da área superficial específica de partículas desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Modelo de análise dimensional de poros desenvolvida por Barret, Joyner e Halenda
D ₁₀	Diâmetros das partículas da curva de distribuição que representam a quantidade acumulada em 10% das partículas
D ₅₀	Diâmetros das partículas da curva de distribuição que representam a quantidade acumulada em 50% das partículas
D ₉₀	Diâmetros das partículas da curva de distribuição que representam a quantidade acumulada em 90% das partículas
D _c	Tamanho de cristalito
DRX	Difração de raios X
E	Módulo de elasticidade de Young
E _a	Energia de ativação
ϵ	Deformação plástica
FRX	Espectroscopia de fluorescência de raios X
GL	Granulômetro a laser
H	Microdureza
H _d	Heterogeneidade da distribuição de tamanho das partículas.
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
K _{1c}	Tenacidade à fratura
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
RPE	Espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica
S	Área superficial específica
TG	Análise termogravimetria

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1	CALCÁRIO E DOLOMITO: MINERALOGIA, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES	20
2.1.1	Variedades de Rochas Carbonáticas	20
2.1.2	Minerais Predominantes: Composição e Estrutura	22
2.1.2.1	Calcita	22
2.1.2.2	Dolomita	25
2.1.3	Propriedades Físicas e Mecânicas	27
2.1.4	Aplicações Gerais	28
2.2	MOAGEM ULTRAFINA	30
2.2.1	Considerações Iniciais	30
2.2.2	Moinho Planetário de Bolas	31
2.2.3	Consequências da Moagem de Alta Energia	32
2.3	CALCÁRIO E DOLOMITO PROCESSADOS POR MOAGEM ULTRAFINA	33
2.3.1	Tamanho de Partícula e Morfologia	33
2.3.2	Deformação Plástica e Amorfização	36
2.3.3	Consequências sobre a Decomposição Térmica	38
2.3.4	Influência sobre a População de Defeitos Paramagnéticos	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	AMOSTRAS: PROCEDÊNCIA E PREPARAÇÃO	45
3.2	ENSAIOS DE MOAGEM	46
3.3	ANÁLISE DIMENSIONAL E MORFOLÓGICA	47
3.3.1	Análise Granulométrica	47
3.3.2	Aquisição das Isotermas e Porosimetria	49
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	51
3.4	ANÁLISE ESTRUTURAL	51
3.4.1	Difração de Raios X	51
3.4.2	Espectroscopia RPE	54
3.5	ANÁLISES TÉRMICAS	56
3.6	Correlação dos Resultados	58

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
4.1	CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DAS AMOSTRAS.....	60
4.2	ANÁLISE DIMENSIONAL.....	65
4.2.1	Análise Qualitativa.....	65
4.2.2	Diâmetros Característicos e Heterogeneidade da Distribuição.....	67
4.3	ANÁLISE MORFOLÓGICA.....	70
4.3.1	Análise Qualitativa.....	70
4.3.2	Tamanho dos Aglomerados e Porosidade.....	73
4.4	MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL.....	75
4.4.1	Tamanho de Cristalito e Deformação Plástica.....	75
4.4.2	Defeitos Paramagnéticos.....	80
4.5	CONSEQUÊNCIAS NA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA.....	85
4.6	ANÁLISE CONJUNTA.....	90
5	CONCLUSÃO.....	97
	REFERÊNCIAS.....	99

1 INTRODUÇÃO

As rochas carbonáticas são formadas pela diagênese de sedimentos ricos em carbonatos; sedimentos estes que são depositados, essencialmente, através da precipitação. As rochas carbonáticas compreendem cerca de 25 a 35 % do registro estratigráfico mundial. São rochas complexas devido à grande variedade de constituintes e à substituição e recristalização subsequentes. Dentro do grupo dos minerais carbonáticos os mais comuns são a calcita (CaCO_3) e a dolomita ($\text{Ca.Mg}(\text{CO}_3)_2$), cuja predominância na rocha irá denominá-la calcário e dolomito, respectivamente. Estudos relacionados ao calcário e dolomito são importantes pois são muito utilizados em diversos setores industriais. O emprego dessas rochas estende-se desde blocos para a construção civil, material para agregados, cimento e cal, passando pela indústria de vidros, abrasivos e refratários até corretivos de solo. Mais recentemente, as aplicações na granulometria ultrafina ($<10 \mu\text{m}$) vêm se destacando, pois, causa uma significativa melhora nas propriedades físicas dos produtos. Nessa granulometria o calcário e dolomito são empregados na produção de papel e celulose, fármacos, polímeros e pigmentos (DANA; HURLBUT JR, 1976; DANTAS, 2000; ANGELIM et al, 2007; SAMPAIO; ALMEIDA, 2008).

A determinação da função, aplicação industrial e desempenho do calcário e dolomito estão relacionados às características do estado particulado, tais como pureza, tamanho e morfologia. Para atingir escalas ultrafinas, a moagem de alta energia é o processo mais utilizado. No entanto, esse é um processo crítico: ao reduzir a granulometria também há uma redução da densidade das microtrincas por unidade de volume da partícula, acarretando maior consumo energético nas etapas de fragmentação subsequentes. Além disso, a ação mecânica da moagem em tempos prolongados pode promover uma série de efeitos nas micropartículas processadas, como por exemplo: aumento da energia superficial e formação de aglomerados; transformações de fase e reações mecanoquímicas; formação de defeitos estruturais, deformação plástica e amorfização (WELLENKAMP, 1999; SINTON, 2006; PALANIANDY et al, 2007).

Com o desenvolvimento de estudos em ativação mecanoquímica de minerais, conjectura-se que a reatividade química e a possível aglomeração de ultrafinos podem estar relacionadas ao aumento das modificações estruturais geradas pela moagem de alta energia no volume da partícula. Esse comportamento explica-se, pois, o processo de quebra de materiais frágeis está diretamente relacionado com a propagação de microtrincas, que diminuem com a redução do tamanho da partícula. Essa redução na quantidade de microtrincas pode causar uma mudança do mecanismo de dissipação de energia no interior do sólido e no aumento das tensões

na estrutura cristalina dos minerais constituintes. Tal mudança pode causar a estagnação da taxa de fragmentação das partículas, caracterizada pelo limite de moagem do material. Esse limite é comumente relacionado aos mecanismos de aglomeração entre as partículas submicrométricas. Apesar de estudos indicarem que a aglomeração aumenta com o aumento da área superficial específica, as modificações microestruturais responsáveis pela interação e adesão entre partículas ultrafinas são pouco conhecidas. Além disso, ao processar o material após o limite de moagem, acredita-se que a energia empregada para a fragmentação se concentra na estrutura cristalina promovendo modificações estruturais. A importância no campo tecnológico de caracterizar os eventos de aglomeração e de modificações estruturais está vinculada, por exemplo, às alterações nas propriedades de hidratação e solubilidade do material particulado. Além disso, a aglomeração pode dificultar a fragmentação devido ao amortecimento dos corpos moedores, o que causa uma redução na eficiência da moagem (AUSTIN, BAGGA, 1981; BOLDYREV, PAVLOV, GOLDBERG, 1996; BOLDYREV, 2006; POURGHARAMANI, FORSSBERG, 2006; BALÁZ et al 2013).

Para a caracterização microestrutural das partículas ultrafinas é comum a utilização da difração de raios X (DRX), pois essa técnica permite a avaliação do tamanho e orientação de microcristais, além da perda de cristalinidade e amorfização. Estudos recentes indicam que os mecanismos de aglomeração podem estar associados a defeitos paramagnéticos. Com isso, a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é introduzida como uma ferramenta alternativa de análise das partículas ultrafinas. Guzzo, Santos e David (2014) e Guzzo, Tino e Santos (2015) observaram que amostras cominuídas e posteriormente irradiadas com raios gama apresentaram um significativo aumento do sinal RPE com fator g igual a 1,9999 em maiores tempos de moagem, sugerindo que a ação mecânica da moagem influencia na formação de centros paramagnéticos. Kabacinska et al (2014) observaram que partículas de calcário ultrafino irradiadas com luz ultravioleta apresentaram defeitos paramagnéticos superficiais e que a intensidade dos sinais desses defeitos poderia depender do tamanho das partículas. Por sua vez, Gomathi (2009) utilizou a espectroscopia RPE para avaliar os centros paramagnéticos de amostras de dolomita após tratamentos térmicos. A autora verificou que temperaturas acima de 800 °C geram alterações no padrão das linhas hiperfinas do sinal associado ao Mn^{2+} substitucional, sugerindo que este sinal pode ser empregado na caracterização do produto da calcinação desse mineral. Logo, novos estudos do material cominuído utilizando diferentes técnicas de caracterização poderão contribuir para avançar na compreensão dos mecanismos de modificação estrutural e aglomeração induzidos pela moagem ultrafinas.

A utilização do calcário e dolomito na indústria está fortemente vinculada ao seu processamento térmico. A redução do tamanho de partícula é um dos parâmetros que contribuem para o aumento da eficiência da calcinação. Kristóf-Makó e Juhász (1999) observaram que, ao moer dolomito até escalas ultrafinas, ocorre uma alteração no evento térmico relacionado à decomposição do carbonato de magnésio. Ainda segundo esses autores, essa alteração pode estar vinculada às modificações estruturais geradas pela ação mecânica da moagem. No entanto, a literatura aponta para a necessidade de avaliar qual a relevância dessas alterações das propriedades térmicas. Com isso, percebe-se que os possíveis efeitos granulométricos, morfológicos e estruturais, sejam eles globais ou localizados, gerados pela moagem ultrafina no calcário e dolomito, ainda não foram avaliados de forma sistemática e aplicados em um mesmo grupo de amostras.

Neste contexto, o objetivo desta dissertação foi investigar a influência da moagem ultrafina de calcário e dolomito sobre três aspectos: (i) a distribuição granulométrica, a área superficial específica e a morfologia das partículas cominuídas; (ii) os possíveis efeitos da ação mecânica da moagem na estrutura cristalina dos minerais predominantes e os desdobramentos dessas modificações no processo de aglomeração das partículas; (iii) as alterações na decomposição térmica desses minerais, induzidas pela moagem ultrafina. Para isso, amostras de calcário e dolomito foram cominuídas em moinho planetário de bolas em 12 tempos de moagem, entre 1 minuto e 32 horas. O produto da moagem foi caracterizado dimensional e morfológicamente para avaliar os limites de moagem e investigar os mecanismos de aglomeração presentes, principalmente, em tempos elevados. As alterações globais e localizadas da estrutura da calcita e dolomita foram avaliadas por difração de raios X e espectroscopia RPE, respectivamente. Essas técnicas foram empregadas buscando relacionar as possíveis modificações com a formação dos aglomerados. Além disso, foram analisadas as curvas de decomposição térmica dos materiais, com o intuito de observar variações na temperatura e/ou na energia de ativação do calcário e dolomito. Essas variações podem ajudar na avaliação da influência da granulometria e das modificações estruturais sobre a calcinação das rochas carbonáticas. Como resultado deste trabalho, espera-se avançar na compreensão do efeito da ação mecânica da moagem sobre os mecanismos de modificação estrutural e aglomeração do calcário e dolomito ultrafino.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Neste capítulo é realizada uma revisão bibliográfica de tópicos relevantes para o desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente são apresentadas as características mineralógicas, propriedades físicas e mecânicas e aplicações do calcário e dolomito. Em seguida, são explicados os fundamentos básicos da moagem ultrafina, com destaque para o moinho planetário de bolas. Por fim, são considerados os efeitos da moagem ultrafina sobre o tamanho de partícula, a morfologia, a modificação estrutural (global e localizada) e suas consequências na decomposição térmica no calcário e dolomito.

2.1 CALCÁRIO E DOLOMITO: MINERALOGIA, PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

2.1.1 Variedades de Rochas Carbonáticas

As rochas carbonáticas são encontradas extensivamente nos registros estratigráficos de todos os continentes e são extraídas de depósitos que variam em idade, desde o Pré-Cambriano até o Holoceno (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008; JOHN; PUNHAGUI; CINCOTO, 2014). Sua formação é dada pelo processo de diagênese em partículas sedimentadas cujo teor de carbonato seja superior a 80%, ou seja, sedimentos compostos majoritariamente por minerais que apresentam o ânion carbonato (CO_3^{2-}). A diagênese compreende desde as etapas de formação da rocha sedimentar até a possível metamorfização dessa rocha, totalizando cerca de trinta diferentes processos, os quais são controlados por fatores locais e regionais (CHILINGAR; BISSELL; WOLF, 1967). Alguns dos fatores envolvidos na formação dessas rochas são os seguintes: a distância da costa, a morfologia do fundo do mar e as barreiras geoquímicas. Além desses, o fator temporal é importante, tendo em vista as variações das condições ambientais. Esses fatores micro e macro ambientais, que atuam no interior e no ambiente dos sedimentos, mudam continuamente influenciando a composição e a textura das rochas geradas (TUCKER; WRIGHT, 1990).

A classificação das rochas carbonáticas pode ser feita analisando a textura (tamanho e/ou tipo do grão) e a mineralogia (composição) das partículas que as formam. Pela análise composicional, as principais rochas deste grupo, sejam de natureza sedimentar ou metamórfica, são: calcário e dolomito. A determinação do tipo de rocha é realizada pela concentração dos minerais calcita e dolomita. Ao observar uma concentração de calcita e dolomita de 9:1, a rocha é denominada calcário, por sua vez, quando a concentração é de 1:9, denomina-se dolomito.

Outra forma de classificação é do ponto de vista da aplicabilidade da rocha. Essa classificação é realizada através do percentual de óxido de cálcio (CaO) e magnésio (MgO) presente no produto resultante da calcinação. Para o calcário, o teor de CaO deve ser superior a 50%. No caso do dolomito, os teores dos óxidos de CaO e MgO são de, aproximadamente, 30% e 20%, respectivamente (TEIXEIRA; TOLEDO; FAIRCHILD, 2001; SAMPAIO; ALMEIDA, 2008).

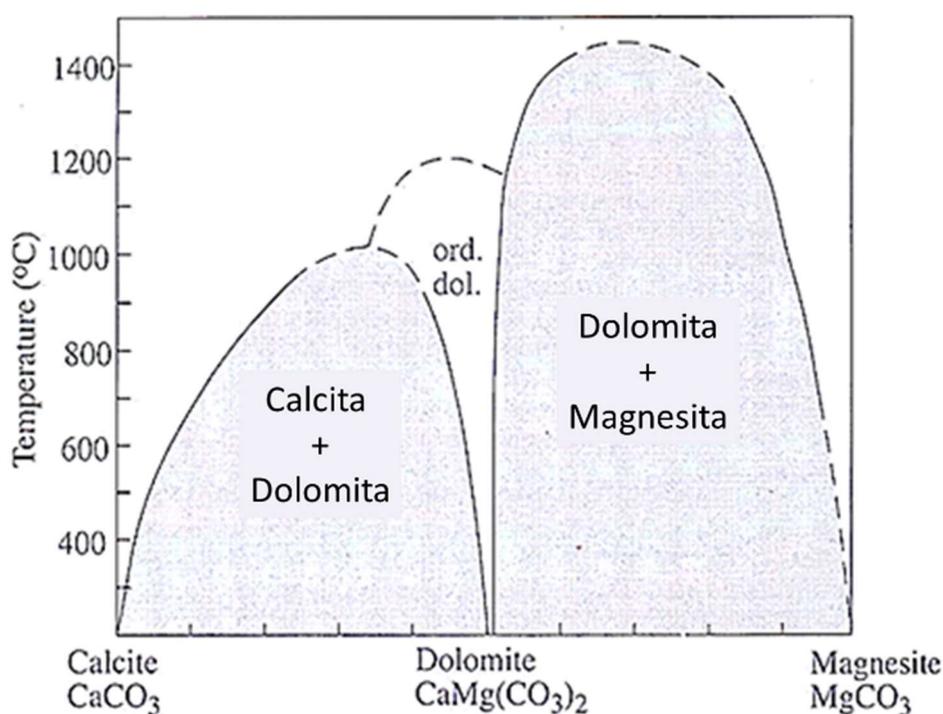
Calcita, dolomita e magnesita (MgCO_3) são os principais minerais romboédricos constituintes das rochas carbonáticas. Estes minerais apresentam maior estabilidade estrutural em relação aos outros minerais carbonáticos. A siderita (FeCO_3) e a anquerita ($\text{Ca.Fe}(\text{CO}_3)_2$), são exemplos de minerais carbonáticos que apresentam estruturas metaestáveis, o que é característica de formações geológicas jovens. Isso indica que os fatores temporais e cinéticos da diagênese das rochas carbonáticas mostram-se relevantes sobre a estrutura cristalina dos minerais constituintes da rocha (LIPPMANN, 1973).

A calcita é o carbonato mais abundante, o que resulta na predominância do calcário sobre as outras rochas carbonáticas (LIPPMANN, 1973). A calcita (CaCO_3) é composta por 56,03% de óxido de cálcio (CaO) e 43,97% de dióxido de carbono (CO_2). Em grande parte, a formação da calcita está relacionada com a desintegração de fragmentos de fósseis, incluindo animais e algas. Estes organismos marinhos, para formar parte de suas estruturas, como conchas e esqueletos, absorvem os íons Ca^{2+} da água do mar. A deposição dessas estruturas e os níveis de dissolução do CO_2 na água são os fatores responsáveis pela formação diagenética de espessas camadas da calcita e, conseqüentemente, de calcário. Além disso, a calcita ocorre como mineral primário em algumas rochas ígneas como carbonatitos e sienitos nefelínicos. Podem ainda ocorrer como mineral tardio em cavidades de rochas vulcânicas e é também um mineral comum em veios hidrotermais, associados a sulfetos (KLEIN; DUTROW, 2012).

A dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) é composta por 30,41% de CaO, 21,86% de MgO e 47,73% de CO_2 (KLEIN; DUTROW, 2012), este não é um mineral simples, podendo se formar como um precipitado primário durante substituição digenética da rocha carbonática. O mineral em questão pode ser formado em ambientes diversos como os lagos e fundo marinho raso, águas continentais e da mistura de salmoura basal (WARREN, 2000). Outra possibilidade de formação para a dolomita é através de uma fase hidrotérmica metamórfica. No entanto, é necessária alta permeabilidade da rocha de modo a permitir fluxos de fluido, com quantidade suficiente de magnésio, para promover a substituição dos cátions Ca^{2+} pelo Mg^{2+} . Essas substituições, tanto na etapa de diagênese como por meio de veios hidrotermais, podem gerar uma variação na proporção dos carbonatos que compõem a dolomita; um exemplo é a dolomita ordinária ou comum. Essa denominação é dada quando a proporção entre CaCO_3 e MgCO_3 for

aproximadamente 1:1. No entanto, os íons Ca^{2+} podem substituir os íons Mg^{2+} na estrutura cristalina gerando um maior percentual de carbonato de cálcio na dolomita. Assim como íons Ca^{2+} podem ser substituídos por Mg^{2+} gerando dolomita com maior proporção de CaCO_3 (DANA; HURLBUT JR, 1976). A Figura 1 apresenta o diagrama de fases do sistema calcita-magnesita, com o intervalo característico da dolomita ocorrendo como um composto intermediário estável.

Figura 1 – Diagrama de fases do sistema calcita-magnesita mostrando o campo da dolomita (composto intermediário – ord.dol.).



Fonte: (PUTNIS, 1992)

2.1.2 Minerais Predominantes: Composição e Estrutura

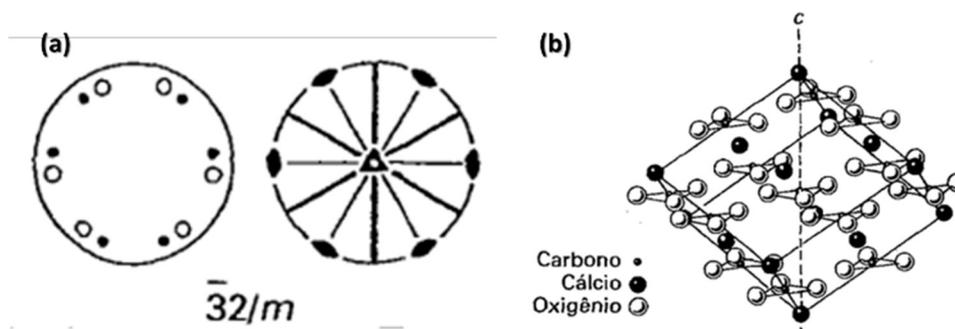
2.1.2.1 Calcita

A calcita cristaliza no sistema trigonal, classe hexagonal escalenoédrica, grupo espacial $R\bar{3}c$ e classe de simetria $\bar{3}2/m$, o que corresponde a combinação de um eixo de rotação de ordem 2 (binário) com um plano de simetria. Os parâmetros da cela unitária¹ são: $a_1 = a_2 = a_3$

¹ Cela unitária: pequeno grupo de átomos que forma um modelo repetitivo ao longo da estrutura tridimensional (PUTNIS, 1992).

= 4,99 Å; c = 17,06 Å; com $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ (BARTHELMY, 2014). A Figura 2 apresenta os elementos de simetria do grupo pontual $\bar{3}2/m$ e a cela unitária (primitiva²) romboédrica da calcita.

Figura 2 – Elementos de simetria do grupo $\bar{3}2/m$ (a) e cela primitiva romboédrica da calcita (b).



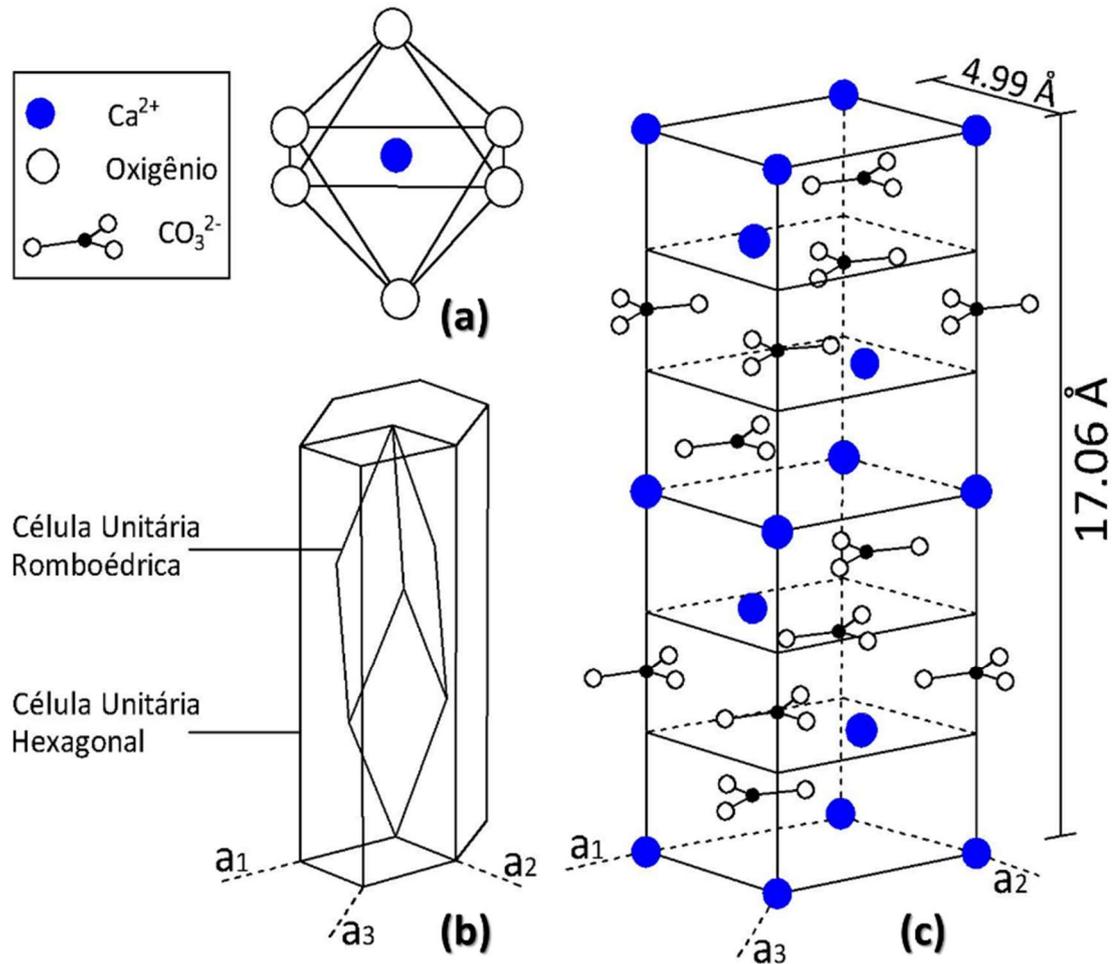
Fonte: Adaptado, Klein e Dutrow (2012)

A estrutura da calcita é constituída por camadas alternadas de cátions Ca^{2+} e grupos aniônicos CO_3^{2-} . Os grupos CO_3^{2-} apresentam uma simetria em relação ao plano basal $\{0001\}$ com rotação de 180° em cada camada de cálcio adjacente. Cada oxigênio do grupo CO_3^{2-} está ligado a dois átomos de cálcio, assim como ao carbono situado no centro dos radicais carbonatos. Com isso, os cátions Ca^{2+} estão coordenados em relação a seis oxigênios de diferentes grupos CO_3^{2-} formando um octaedro ligeiramente distorcido. A magnitude da distorção está relacionada à estabilidade estrutural da calcita (DANA; HURLBUT JR, 1976; DICKSON, 1990). A Figura 3 apresenta a cela unitária hexagonal da calcita e a coordenação do cálcio pelos oxigênios. A cela hexagonal é escolhida para representar a estrutura cristalina da calcita, pois caracteriza sua periodicidade.

Os cristais de calcita apresentam hábitos variados e geralmente complexos, tendo sido encontrados mais de 300 hábitos (KLEIN; DUTROW, 2012). Existem três hábitos que são mais comuns: (i) prismático curto (ou alongado), onde as faces dos prismas são mais proeminentes e com terminações em romboedros; (ii) romboédrico, em que as formas romboédricas predominam; (iii) escalenoédrico, em que as formas escalenoédricas predominam, frequentemente com faces prismáticas e escalenoédrica se cortando. O escalenoedro mais comum é o dos planos $\{21\bar{3}1\}$ (DANA; HURLBUT JR, 1976). A Figura 4 apresenta os principais hábitos observados nos cristais de calcita e os planos que os formam.

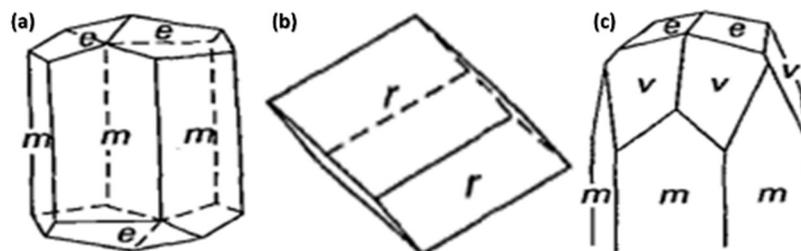
² Cela primitiva: uma cela unitária que apresenta átomos apenas nos pontos da rede cristalina (PUTINS, 1992).

Figura 3 – Octaedro de coordenação da calcita (a); Celas unitárias romboédrica (primitiva) e hexagonal da calcita (b); seis camadas alternadas de íons Ca^{2+} e grupos CO_3^{2-} (c).



Fonte: Adaptado, Klein e Dutrow (2012)

Figura 4 – Hábitos frequentes dos cristais de calcita: (a) prismático, (b) romboédrico e (c) escalenoédrico. Planos cristalográficos: $m\{10\bar{1}0\}$, $e\{10\bar{1}2\}$, $r\{10\bar{1}1\}$ e $v\{21\bar{3}1\}$.

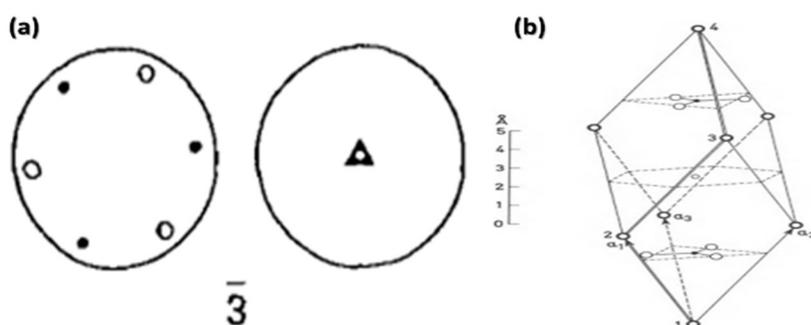


Fonte: Adaptado, Dana e Hurlbut (1976).

2.1.2.2 Dolomita

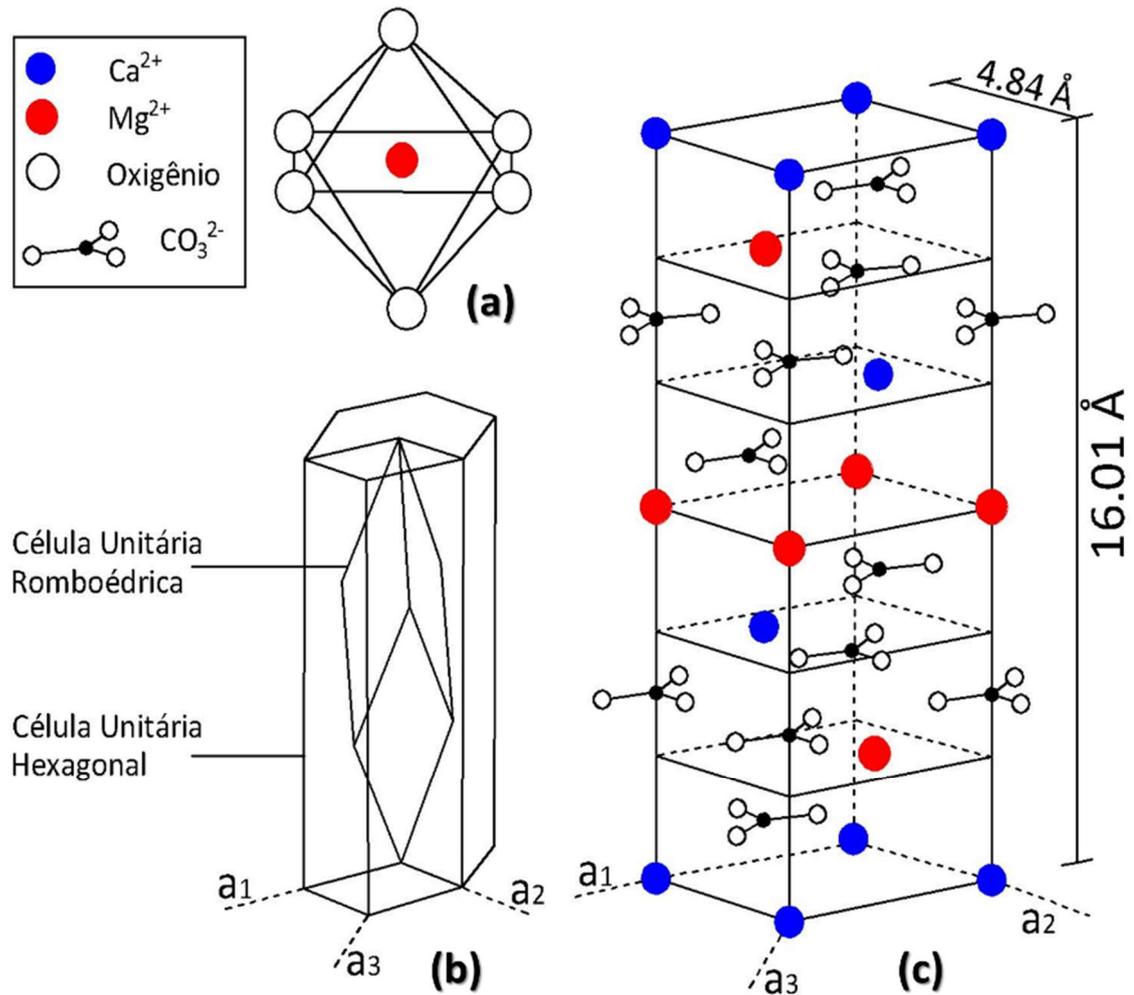
A dolomita cristaliza no sistema trigonal, classe romboédrica, grupo espacial $R\bar{3}c$ e classe de simetria $\bar{3}$. Os parâmetros da cela unitária hexagonal são: $a_1 = a_2 = a_3 = 4,84 \text{ \AA}$; $c = 16,01 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ (BARTHELMY, 2014). Para a cela unitária romboédrica os parâmetros são: $a_1 = a_2 = a_3 = 6,37 \text{ \AA}$; $c = 16,01 \text{ \AA}$; $\alpha = 46^\circ 05'$. A Figura 5 apresenta a cela romboédrica primitiva da dolomita e os elementos de simetria do grupo pontual $\bar{3}$. A cela da dolomita é semelhante à da calcita, com camadas alternadas de cátions Ca^{2+} e Mg^{2+} perpendiculares ao eixo c alternadas com camadas do grupo carbonato. A substituição de Ca^{2+} por Mg^{2+} provoca alterações nas ligações químicas, gerando um deslocamento da posição desses íons em relação ao posicionamento dos íons de Ca^{2+} na calcita, resultando na redução do grau de simetria. A diferença do comprimento das ligações Ca-O e Mg-O, devido à diferença dos raios iônicos do Ca^{2+} (1,06 Å) e Mg^{2+} (0,78 Å), faz com que o oxigênio se aproxime do Mg^{2+} . Este deslocamento é compensado por todos os grupos de CO_3^{2-} sendo rotacionado uniformemente (em torno do seu eixo) 3 vezes em relação à sua posição na calcita, sendo caracterizado por um eixo ternário (DANA; HURLBUT JR, 1976; DICKSON, 1990). A Figura 6 apresenta a cela unitária hexagonal da dolomita e a coordenação do magnésio pelos oxigênios. Os cristais de dolomita costumam apresentar hábito romboédrico único e, mais raramente, um romboedro com uma base. As faces do cristal são frequentemente curvas, podendo apresentar curvaturas suaves a acentuadas, que facultam a geração de cristais semelhantes a uma sela. A Figura 7 apresenta possíveis hábitos da dolomita.

Figura 5 – Elementos de simetria do grupo $\bar{3}$ (a) e cela primitiva romboédrica da dolomita (b).



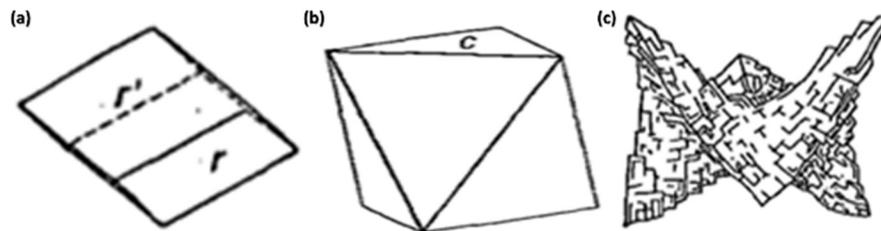
Fonte: Adaptado, Klein e Dutrow (2012)

Figura 6 – Octaedro de coordenação da dolomita (a); celas unitárias romboédrica (primitiva) e hexagonal da dolomita (b); seis camadas alternadas de íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e grupos CO_3^{2-} (c).



Fonte: Adaptado, Klein e Dutrow (2012)

Figura 7 – Hábitos frequentes dos cristais de dolomita: romboédrico (a), romboédrico agudo (b) e em forma de sela (c). Planos cristalográficos: $r\{10\bar{1}1\}$ e $c\{0001\}$.



Fonte: Adaptado, Dana e Hurlbut jr (1976)

2.1.3 Propriedades Físicas e Mecânicas

A Tabela 1 apresenta as principais propriedades físicas e mecânicas da calcita e da dolomita. Observa-se que há uma grande variação entre as cores de ambos os minerais. Essa variação da cor pode estar relacionada à presença de algumas inclusões, minerais acessórios ou impurezas na estrutura cristalina do mineral. Devido à presença dessas impurezas, a calcita apresenta luminescência quando aquecida ou quando exposta à luz entre as faixas do ultravioleta e o vermelho. Das propriedades luminescentes, destaca-se que a calcita raramente apresenta a triboluminescência (luminescência gerada por atrito). Para a dolomita, observa-se a luminescência por variação de temperatura, quando estimulada pela luz visível e por atrito (DANA; HURLBUT JR, 1976; BARTHELMY, 2014).

A clivagem perfeita da calcita e da dolomita é observada segundo o plano $[10\bar{1}1]$. As geminações na calcita ocorrem com frequência segundo os planos $\{01\bar{1}2\}$ e o plano basal $\{0001\}$. Para a dolomita a geminação é comumente observada no plano basal. A geminação no plano $\{01\bar{1}2\}$ para a calcita e no plano $\{02\bar{2}1\}$ para a dolomita, produz lamelas, como no caso dos mármore (DANA; HURLBUT JR, 1976; WONG; BRADT, 1992).

A calcita tem dureza Mohs 3, enquanto a dolomita entre 3,5 e 4. Isso mostra que a dolomita apresenta maior resistência ao risco do que a calcita. Para avaliar a resistência à deformação plástica localizada (penetração), utiliza-se comumente as escalas de dureza Vickers e Knoop. Como mostrado na Tabela 1, a calcita apresenta uma dureza Knoop de 1,55 GPa e a dolomita de 3,28 GPa, mostrando que a dolomita é mais resistente a penetração. Outra propriedade é a massa específica, onde a dolomita tem valor maior que a da calcita.

A condutividade térmica é a propriedade que descreve o transporte de energia na forma de calor de um material. Por isso, fica claro a importância desta propriedade para a decomposição térmica, ou calcinação dos minerais que são suscetíveis a este processo. Em geral, nos minerais com maior condutividade térmica, observa-se uma calcinação mais homogênea e eficiente (KHINAST et al, 1996). A calcita apresenta uma condutividade térmica a 25°C de 2,5 W/mK, considerada elevada ao comparar, por exemplo, com a gipsita (0,5 W/mK) (PROLAB, 2016).

Tabela 1 – Principais propriedades físicas e mecânicas da calcita e dolomita.

Propriedades	Calcita	Dolomita
Cor	Tonalidades branca a incolor; podendo ocorrer nas cores cinza, vermelha e verde.	Tonalidades rósea a avermelhada; podendo ocorrer nas cores branca, cinza e marrom e até incolor.
Brilho	Vítreo	Vítreo
Luminescência	Fluorescente; Fosforescente; e rara triboluminescência.	Não fluorescente; Fosforescente; e triboluminescente.
Clivagem	Perfeita, {10 $\bar{1}$ 1}	Perfeita, {10 $\bar{1}$ 1}
Dureza Mohs	3,0	3,5 – 4,0
Dureza Vickers (GPa)	2,5	*
Dureza Knoop (GPa)	1,55	3,28
Condutividade térmica (W/mK)	2,5	*
Massa específica (g/cm³)	2,71	2,85

* valor não encontrado na literatura

2.1.4 Aplicações Gerais

Dentre as rochas carbonáticas, o calcário e o dolomito apresentam a maior gama de aplicação nos diversos setores industriais. Estas rochas são usadas na obtenção de blocos para a indústria da construção civil, agregados, cimento, cal e também como rocha ornamental (mármore). Rochas carbonáticas e seus produtos são usados como fundentes, matéria-prima para as indústrias de vidros refratários, abrasivos, corretivos de solos, dentre outros. Na faixa micrométrica o calcário e dolomito são importantes para o desenvolvimento de produtos de alta performance, pois ao empregá-los na granulometria ultrafina, promovem melhorias tanto no processo de fabricação quanto nas características do produto de diversos setores industriais. Na indústria de polímeros, por exemplo, a adição do CaCO₃ ultrafino reduz o tempo de resfriamento do PVC (policloreto de vinila) e aumenta o módulo de elasticidade do produto. Destaca-se que a obtenção de partículas nas granulometrias fina (<100 µm) e ultrafina (<10 µm) requerer técnicas de cominuição sofisticadas e de alto custo (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008). O calcário e o dolomito moídos em faixas micrométricas têm ampla aplicação nas indústrias de papel, plásticos, polímeros, tintas, pastas cimentícias, fármacos, corretivos de solo, entre outras. A Tabela 2 apresenta as principais aplicações e importância das rochas carbonáticas.

Tabela 2 – Aplicações do calcário e dolomito em diferentes setores industriais nas granulometrias fina e ultrafina.

Setor	Aplicação	Granulometria	Importância
<i>Construção Civil</i>	Cimento	<100 μ m	Principal insumo na produção do clínquer.
<i>Papel e Celulose</i>	Papel	<100 μ m	Preenchimento no preparo de papel, como agente de cobertura para papel “couché”.
<i>Polímero</i>	Plásticos	<10 μ m	Aumenta a condutividade térmica do produto, gerando um aumento de sua eficiência. Aumenta a textura e o brilho superficial.
	Poliéster de alto rendimento	<100 μ m	Apresenta rotas inovadoras à indústria automobilística com o aumento da resistência à fratura, competindo com o aço e o alumínio.
<i>Pigmentos</i>	Tintas convencionais	<100 μ m	Destina-se (10%) à produção dos leitos de base da tinta.
	Tintas de alta performance	< 10 μ m	Destina-se (2 a 3%) à cobertura de clareamento, permitindo a aplicação da tinta sobre a superfície em forma de finos leitos.

Fonte: Autor (2019).

A aplicação do calcário no setor da construção civil destaca-se, pois, ao somar a produção utilizada como agregado (5 a 10 mm) e como insumo para a produção de cimento chega a ser considerada a rocha mais empregada nesse setor nacionalmente. Na indústria de polímeros, o calcário é adicionado à sua composição para melhorar as propriedades físicas do produto e as características de processabilidade, como o controle da viscosidade e o coeficiente da expansão térmica do plástico na moldagem. Além disso, a adição promove o aumento da condutividade térmica em até cinco vezes, o que acarreta no maior rendimento da produção. Na indústria de papel e celulose o calcário é empregado na faixa ultrafina como substituto do caulim e do óxido de titânio, nas aplicações como carga e cobertura (intensifica o brilho em alguns tipos de papel). A substituição do caulim pelo calcário está relacionada ao índice de alvura bastante elevado do calcário. Na indústria de pigmentos, o calcário e dolomito representam cerca de 25% do insumo base para a produção de tinta. Sua aplicação pode ser associada a propriedades como opacidade, alvura e durabilidade, conferidas à tinta. (SAMPAIO; ALMEIDA, 2008; MEDEIROS, 2011; JOHN; PUNHAGUI; CINCOTO, 2014).

2.2 MOAGEM ULTRAFINA

2.2.1 Considerações Iniciais

A moagem ultrafina ou de alta energia é um processo mecânico que tem como objetivo produzir partículas de dimensões finas (<100 μm) e ultrafinas (<10 μm). Esse processo promove o aumento da área superficial específica e, conseqüentemente, da reatividade química dos materiais processados. No entanto, a moagem de alta energia apresenta uma série de problemas operacionais, com destaque ao alto consumo de energia, à aglomeração das partículas ultrafinas e às possíveis modificações estruturais geradas pelo alto nível de energia empregado no processo de redução do tamanho de partícula (WELLENKAMP, 1999; SURYANARAYANA, 2001; BURMEISTER; KWADE, 2013).

Nos sólidos estão presentes microtrincas que agem, de acordo com a teoria de Griffith, como concentradores de tensão, facilitando a fragmentação. A estabilidade das microtrincas está relacionada com o equilíbrio entre a energia de deformação elástica e energia de superfície nas paredes da microtrinca. Parte da energia mecânica fornecida pelo moinho é transferida às partículas que, dependendo da quantidade de energia acumulada, esta poderá propagar a microtrinca causando fratura. No entanto, ao reduzir o tamanho de partícula observa-se uma diminuição na densidade das microtrincas por unidade de volume. Isso implica no aumento da dificuldade de promover fragmentação à medida que o tamanho de partícula diminui. Além disso, as partículas ultrafinas amortecem o impacto dos corpos moedores, resultando no aumento do consumo energético para promover a fragmentação nas etapas seguintes (AUSTIN; BAGGA, 1981; MECHOLSKY, 1995; SURYANARAYANA, 2001; YOKOYAMA; INOUE, 2007).

Com o objetivo de reduzir o tamanho das partículas, tipos diferentes de moinhos são utilizados nos diversos campos industriais. A variedade de equipamentos de moagem é atribuída à diversidade dos parâmetros de moagem e, principalmente, das propriedades mecânicas dos materiais a serem moídos. Visando promover a cominuição com maior eficiência, os moinhos utilizam mecanismos distintos de fragmentação, quais sejam: compressão, atrito e impacto. Os tipos de moinhos de alta energia podem utilizar um ou mais desses mecanismos para promover a redução do tamanho de partícula. A classificação dos moinhos é feita pelo tipo de mecanismo de fragmentação, são eles: (i) moinhos com meio moedor; (ii) moinhos de choque; (iii) moinhos a jato; (iv) moinhos de rolos verticais; (v)

moinho de rolos de alta pressão (WELLENKAMP, 1999; SANTOS, 2016). A Tabela 3 apresenta informações técnicas e operacionais dos principais tipos de moinhos de alta energia.

Tabela 3 – Especificações técnicas e condições operacionais de moinhos de alta energia em escala industrial e de laboratório.

Especificações E Condições Operacionais	Tipo De Moinho			
	Vibratório ⁽¹⁾	Planetário ^{(1), (2), (3)}	Atrição ^{(1), (3)}	A Jato ^{(1), (4)}
Mecanismo De Fragmentação	atrito e impacto	atrito e impacto	atrito	impacto
Ambiente	seco ou úmido	seco ou úmido	seco ou úmido	seco
Regime De Operação	contínuo ou batelada	contínuo ou batelada	contínuo ou batelada	contínuo
Capacidade De Produção (Contínuo)	20 – 40 t/h	0,02 – 0,4 kg/h	2 – 45 kg/h	1g/h – 6 t/h
Volume Da Câmara De Moagem	0,6 – 250 L	0,01 – 2 L	0,2 – 1000 L	0,01 – 10 L
Corpos Moedores	bolas	bolas ou pebbles	bolas de 0,1 – 8 mm	autógeno; ar ou gás comprimido
Fator De Preenchimento Com Corpos Moedores	60 – 80%	20 – 50%	80 – 90%	não existe

(1) WELLENKAMP (1999); (2) FRITSCH (2002); (3) BALÁZ (2008); (4) CHAMAYOU e DODDS (2007).

2.2.2 Moinho Planetário de Bolas

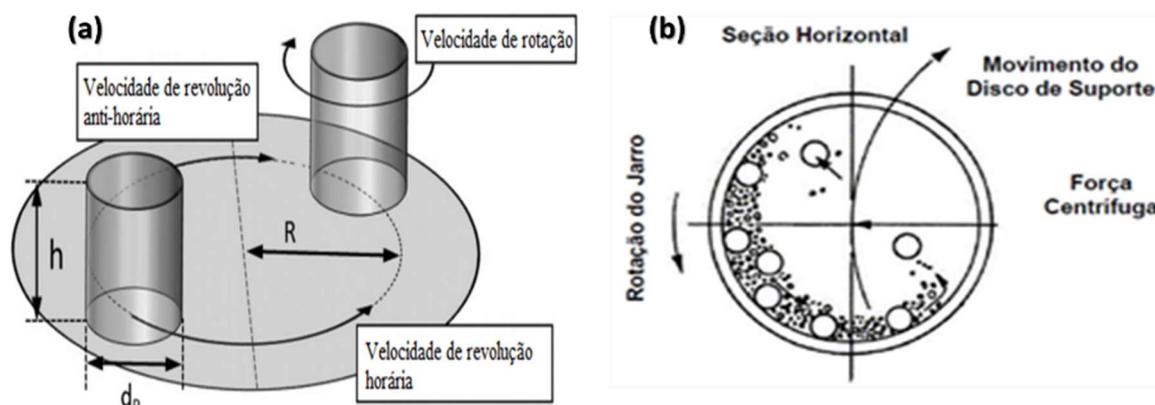
O moinho planetário de bolas é comumente utilizado em laboratório para a redução do tamanho de partícula até escalas micrométricas, ou até mesmo, coloidal (partículas nanométricas). Também é utilizado para promover reações mecanoquímicas para o desenvolvimento de novos materiais, tais como as ligas metálicas. O emprego deste tipo de moinho está relacionado à sua boa reprodutibilidade das características do produto da moagem, como por exemplo a granulometria, e ao manuseio seguro. No entanto, sua aplicação na indústria ainda é limitada devido à dificuldade de escalonamento do processo e ao efeito de aglomeração das partículas submicrométricas (SURYANARAYANA, 2001; MIO; KANO; SAITO, 2004; BURMEISTER; KWAVE, 2013).

Os moinhos planetários apresentam como componentes um disco central e potes de variados materiais, com volume entre 80 e 2000 ml. A Figura 8 apresenta de forma esquemática o funcionamento de um moinho planetário. Os potes de moagem são acoplados ao disco que gira em torno de um eixo central, em um movimento denominado revolução. Simultaneamente

os potes giram em torno de seu próprio eixo, em um movimento de rotação. Os potes e o disco de suporte podem girar em direções iguais ou opostas (BURMEISTER; KWADE, 2013).

A combinação dos movimentos de revolução e rotação do moinho, geram forças como a centrífuga que provoca o escorregamento das bolas pela parede interna do pote juntamente com o material, promovendo a fragmentação por atrito. Além disso, de forma simultânea, as bolas se desprendem da parede do pote e colidem na parede oposta, promovendo a fragmentação por impacto. A força de impacto no moinho planetário apresenta maior intensidade se comparado à moagem convencional, pois este moinho proporciona fatores de aceleração da ordem de 25 g; os mais elevados dentre os moinhos de corpos moedores. Este efeito está relacionado à força inercial de Coriolis, que é resultante dos movimentos do disco central e do pote quando giram em direções opostas (MIO; KANO; SAITO, 2004; SÁNCHEZ et al, 2004; BALÁZ, 2008; BURMEISTER; KWADE, 2013). A Figura 8 também apresenta, de forma esquemática, os mecanismos de fragmentação observados no interior dos potes.

Figura 8 – Representação esquemática do funcionamento do moinho planetário mostrando os principais componentes, os movimentos de revolução e rotação (a) e trajetórias dos corpos moedores no interior do pote (b).



Fonte: Adaptado, Burmeister e Kwade (2013) e Fritsch (2002).

2.2.3 Consequências da Moagem de Alta Energia

Estudos sobre a ação mecanoquímica podem contribuir para a compreensão da influência da moagem de alta energia sobre as características dimensionais e estruturais dos sólidos particulados e a aglomeração de partículas ultrafinas. Como se sabe, o processo de quebra de materiais frágeis está diretamente relacionado com a propagação de microtrincas, que diminui com a redução do tamanho da partícula. Essa redução na quantidade de microtrincas pode causar uma mudança do mecanismo de dissipação de energia no interior do

sólido e no aumento das tensões na estrutura cristalina dos minerais constituintes. Tal transformação é caracterizada pelo limite aparente de moagem do material, ou seja, a partir deste ponto não ocorre redução significativa do tamanho de partícula. Esse limite é caracterizado pelo tamanho médio de partícula no tempo de moagem que não mais apresente a fragmentação efetiva da população de partículas (KENDALL, 1978; YOKOYAMA; INOUE, 2007; KNIEKE; SOMMER; PEUKERT, 2009).

Ao processar o material, após atingir o limite aparente de moagem, acredita-se que a energia empregada para a fragmentação se concentra na estrutura cristalina. Essa energia armazenada pelo material gera as deformações plásticas e posteriormente a formação, ou intensificação, de defeitos na estrutura cristalina do material. Esses defeitos podem atingir de níveis atômicos (vacância, átomos ou íons intersticiais, o rompimento de ligações químicas e as discordâncias) a micrométricos (contornos de grãos e as microfraturas) (PUTNIS, 1992; PADILHA, 1997; SURYANARAYANA, 2001; BOLDYREV, 2006; ADRJANOWICZ et al, 2011).

O aumento da concentração desses defeitos, tanto em escala atômica quanto micrométrica, provoca a desestabilização da fase cristalina. Em relação ao nível atômico, o rompimento das ligações químicas acarreta o aumento de cargas livres na superfície das partículas cominuídas, provocando também o acréscimo da energia livre do sistema. A estabilização das partículas está relacionada com a interação entre elas, criada pelas cargas superficiais através forças de van der Waals. O produto dessa interação são os aglomerados (BROPHY; ROSE; WULLF, 1972; LINS; ADAMIAN, 2000). Em resumo, os trabalhos sobre mecanoquímica mostram que os principais efeitos gerados pela moagem ultrafina são: (i) redução do tamanho de partícula; (ii) formação/intensificação de discordâncias e defeitos globais e localizados; (iii) ativação mecânica de materiais sólidos; e (iv) transformação polimórficas, amorfização e recristalização.

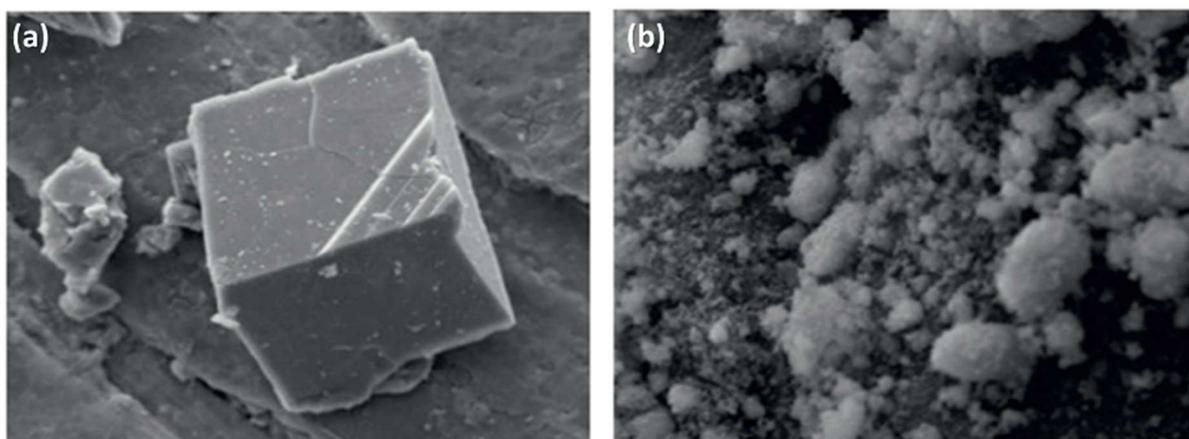
2.3 CALCÁRIO E DOLOMITO PROCESSADOS POR MOAGEM ULTRAFINA

2.3.1 Tamanho de Partícula e Morfologia

Li et al (2014) estudaram a influência da moagem em moinho vibratório sobre a granulometria e a estrutura cristalina da calcita. A amostra utilizada foi inicialmente moída em um almofariz de ágata e a fração passante em peneira de 105 μm foi usada nos ensaios de moagem. Esta, por sua vez, foi realizada de forma contínua por 720 minutos com velocidade

de 1500 rpm. Em intervalos regulares, foram retirados cerca de 0,3 g de amostra para a realização de análises granulométricas, morfológicas e estruturais. Os autores observaram uma redução acentuada do tamanho médio de partícula até 10 minutos de moagem. A partir desse tempo observaram um aumento no tamanho de partícula, indicando o início da aglomeração das partículas de calcita ultrafina. A Figura 9 apresenta micrografias eletrônicas da amostra de alimentação e processada por 720 minutos. A análise morfológica realizada pelos autores não destacou as modificações observadas com o aumento do tempo de moagem. No entanto, é possível observar pelas micrografias que, a característica romboédrica da calcita foi alterada após 720 minutos de moagem e que houve a formação de aglomerados arredondados.

Figura 9 – Micrografias de partículas de calcita antes (a) e após moagem em moinho vibratório durante 720 minutos (b).



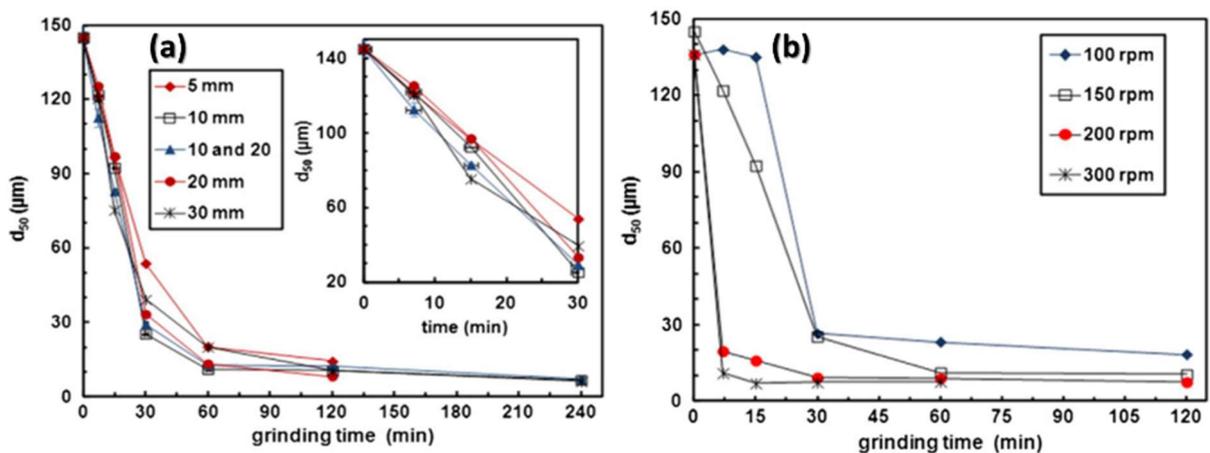
Fonte: Li *et al* (2014)

Guzzo, Santos e David (2014) realizaram a moagem ultrafina de calcário em moinho planetário de bolas *Fritsch Pulverisette 5*, com potes (250 ml) e bolas de aço ferramenta com diâmetros de 5, 10, 20 e 30 mm. Alíquotas com tamanho médio (D_{50}) $\sim 100 \mu\text{m}$, foram moídas em duas condições: (i) com velocidade de revolução fixa em 150 rpm e variando os diâmetros das bolas de 5 a 30 mm; (ii) com o diâmetros das bolas de 10 mm e variando a velocidade de revolução entre 100 e 300 rpm. A Figura 10 mostra a variação do D_{50} em função do tempo para cada condição de moagem. Para todos os tamanhos de bolas empregadas os autores observaram uma redução do D_{50} durante os primeiros 30 minutos de moagem, permanecendo quase invariável para períodos de moagem maiores que 60 minutos. Ao analisar a variação de S , observaram um aumento até 60 minutos, principalmente com as bolas de 10 e 20 mm.

Com relação a variação da velocidade de revolução, os autores observaram que na velocidade de 100 rpm, não houve variação do D_{50} até 15 minutos, enquanto nas velocidades

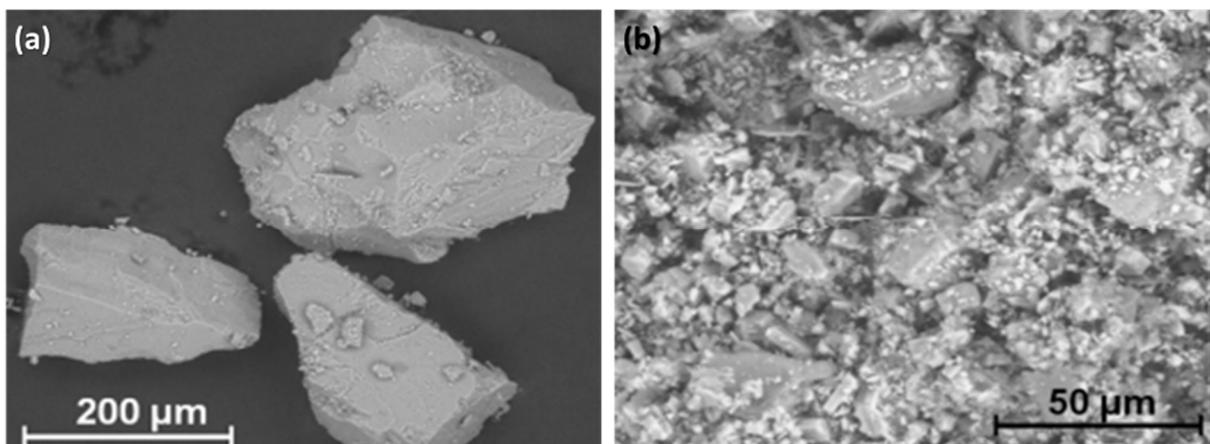
de 200 e 300 rpm o D_{50} diminuiu abruptamente após 7 minutos de moagem. O patamar, observado na Figura 10 sugere que, quando se utiliza velocidade de revolução ≥ 150 rpm, a influência do tempo de moagem sobre o D_{50} deixa de ser significativa a partir de 30 minutos. A Figura 11 apresenta micrografias dos tempos de 7 e 60 minutos de moagem, do ensaio de moagem com bolas de 10 mm e velocidade de revolução 150 rpm. Além da redução de tamanho, os autores perceberam que as partículas apresentaram morfologia menos definida com o aumento do tempo de moagem e evidenciaram uma intensa aglomeração entre partículas finas e parcialmente quebradas em tempos superiores a 60 minutos. Com base na distribuição granulométrica, os autores concluíram que a condição adequada para a moagem a seco de calcário ocorreu com bolas de 10 mm de diâmetro e velocidade de revolução a 300 rpm.

Figura 10 – Variação do diâmetro médio do produto da moagem de calcário em moinho planetário de bolas em função do diâmetros dos corpos moedores (a) e da velocidades de revolução (b).



Fonte: Adaptado, Guzzo, Santos e David (2014).

Figura 11 – Micrografias eletrônicas do produto da moagem do calcário (a 150 rpm) durante 7 minutos (a) e 60 minutos (b).

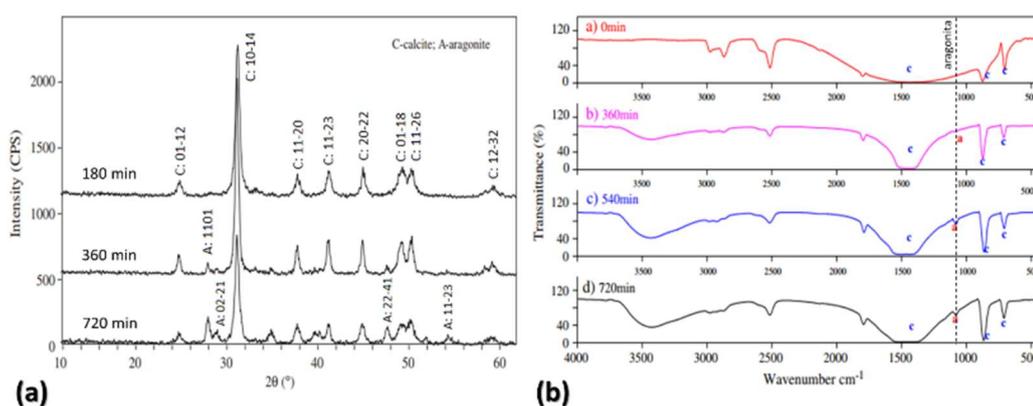


Fonte: Adaptado, Guzzo, Santos e David (2014).

2.3.2 Deformação Plástica e Amorfização

Li et al (2014) verificaram que além da redução do tamanho de partícula e a posterior aglomeração, a moagem ultrafina também provocou modificações na estrutura cristalina da calcita, caracterizada pela presença da aragonita apenas em condições mais severas de moagem. Para investigar as modificações estruturais foi utilizada a difração de raios X (DRX). A Figura 12 apresenta os difratogramas das alíquotas de calcita moídas em diferentes tempos. Qualitativamente, ao comparar os difratogramas, os autores observaram a redução da intensidade dos picos de difração associados aos planos da calcita com o aumento do tempo de moagem. A partir de 360 minutos, foi identificado o surgimento de picos referente aos planos cristalinos da aragonita, quais sejam: $(11\bar{2}1)$, $(02\bar{2}1)$, $(22\bar{4}1)$, $(11\bar{2}3)$. Para confirmar a transformação de fase da calcita para aragonita os autores empregaram a espectroscopia infravermelha (IV), o que corroborou os resultados do DRX, devido à formação da banda vibracional característica da aragonita que ocorre a $\sim 1084\text{ cm}^{-1}$, como observado na Figura 12(b). Para avaliação quantitativa das modificações estruturais foi analisada a variação da intensidade e da largura à meia altura (FWHM) do pico associado ao plano (10-14) da calcita em função do tempo de moagem. Os autores observaram uma redução na intensidade dos picos de difração e um aumento do FWHM, sugerindo modificações significativas na estrutura cristalina da calcita. Os autores concluíram que a transformação de fase pode resultar em mudanças evidentes nas propriedades do material; tal fato teria consequências importantes para as aplicações, como na indústria farmacêutica. Além disso, também sugerem que o avanço no estudo dos limites de moagem e suas consequências ajudará a reduzir o consumo de energia na preparação de materiais em pó ultrafinos.

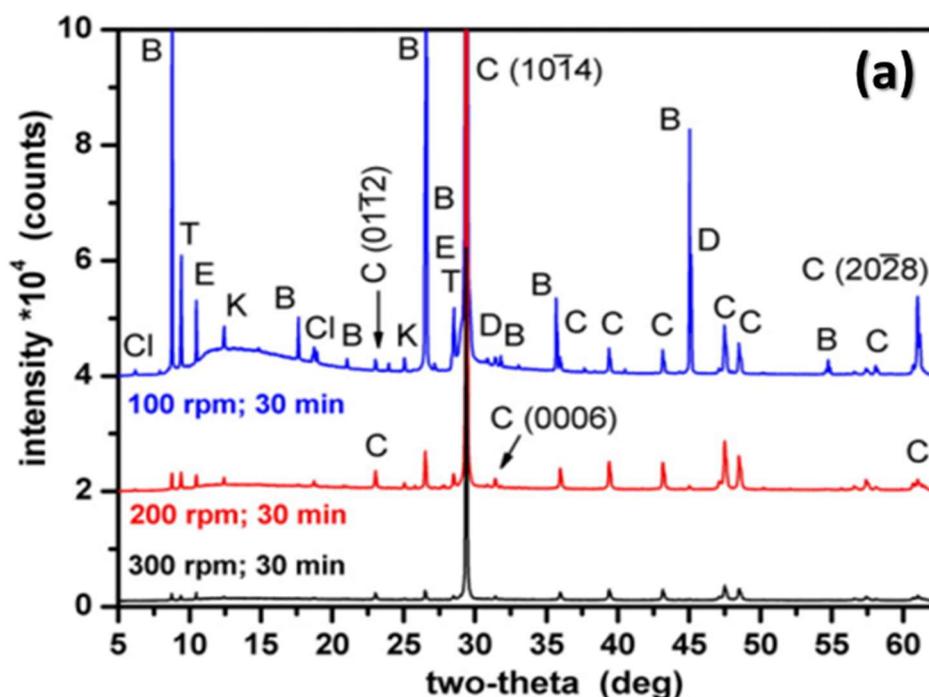
Figura 12 – Difratogramas de raios X (a) e espectros IV (b) das alíquotas moídas em tempos distintos.



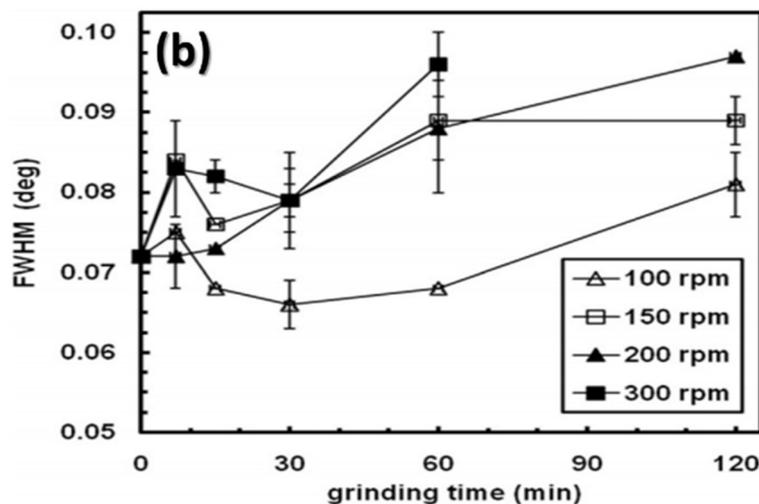
Fonte: Adaptado, Li et al (2014)

Guzzo, Tino e Santos (2015) também utilizaram a difração de raios X para avaliar os efeitos gerados pela moagem ultrafina de amostra de calcário. A Figura 13 apresenta os difratogramas e a variação do FWHM da amostra moídas em velocidades de revolução diferentes. Qualitativamente os autores observaram a redução da intensidade dos picos associados aos planos $(10\bar{1}4)$ e $(20\bar{2}8)$ da calcita com o aumento da velocidade de revolução. Na tentativa de quantificar as modificações estruturais, os autores usaram a variação do FWHM do pico associado ao plano $(10\bar{1}4)$. Os resultados foram considerados insatisfatórios já que houve grande dispersão dos valores de FWHM com o avanço do tempo de moagem. Dois fatores podem ter influenciado a avaliação quantitativa. Primeiramente os tempos de moagem empregados podem ter sido insuficientes para induzir modificações estruturais relevantes. O outro fator foi o tempo de contagem do equipamento na obtenção dos difratogramas (1 s), que pode não ter permitido observar com mais detalhes a variação dos picos. Todavia, a aglomeração intensa observada em tempos de moagem ≥ 60 minutos é um indicativo de que algum tipo de mudança estrutural tenha ocorrido, pelo menos perto das superfícies das partículas. Para essa avaliação os autores propuseram o uso da espectroscopia RPE.

Figura 13 – Difratogramas de raios X do calcário moído durante 30 minutos com velocidade de revolução distintas em moinho planetário com bolas de zircônia de 10 mm (a) e avaliação quantitativa da cristalinidade do plano $(10\bar{1}4)$ (b).



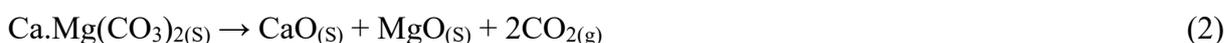
B: biotita; C: calcita; Cl: clinocloro; D: dolomita; E: edenita; K: caulinita; T: talco.



Fonte: Adaptado Guzzo, Tino, Santos (2015)

2.3.3 Consequências sobre a Decomposição Térmica

A calcinação do calcário e dolomito possui um caráter endotérmico e o resultado são CaO (calcário) e CaO e MgO (dolomito). As reações químicas globais que representam a decomposição térmica desses carbonatos são as descritas nas Equações 1 e 2, quais sejam:



Essas reações bem estabelecidas em relação às suas massas moleculares e, por isso, é possível quantificar a composição das rochas carbonáticas com base na perda de massa teórica, decorrente da liberação do CO₂ no processo de calcinação. A Tabela 4 apresenta as temperaturas de decomposição térmica da calcita e dolomita em atmosfera ambiente (ar) e as perdas de massa associada a cada decomposição. É importante saber que essas temperaturas podem ser modificadas com a alteração da atmosfera em que o aquecimento esteja ocorrendo.

Tabela 4 – Faixas de decomposição térmica e perda de massa da calcita e da dolomita em atmosfera ambiente.

Minerais	Temperatura	Perda de massa
Calcita	900 – 1000°C	44%
Dolomita	800 – 950°C	48%

Em escala industrial, a calcinação do calcário e dolomito requer condições operacionais bem controladas para que ocorra de forma adequada. Três parâmetros são importantes para controlar a cinética da calcinação: (i) presença de impurezas; (ii) a concentração de $\text{CO}_{2(g)}$; (iii) o tamanho de partícula (SAMPAIO E ALMEIDA, 2008; STANMORE; GILOT, 2005).

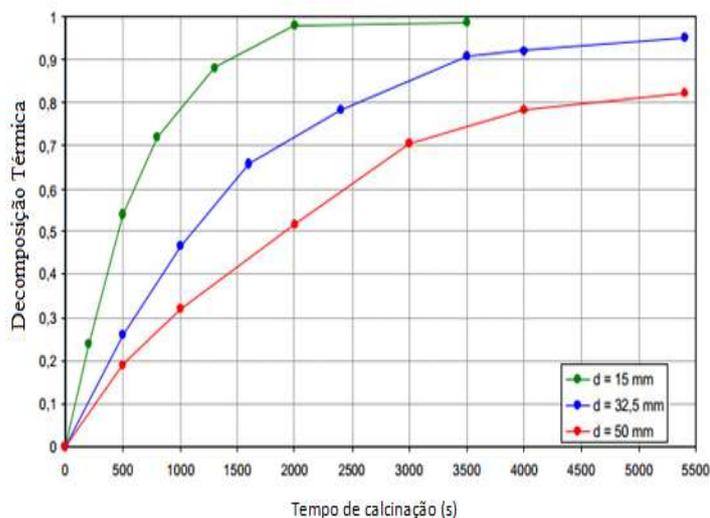
Para compreender a influência do tamanho de partícula na cinética da calcinação, é importante destacar que a calcinação ocorre da superfície em contato com os gases aquecidos e avança para o interior da partícula de forma radial e, portanto, a transformação do carbonato em cal avança progressivamente da superfície para o interior da partícula. Isso acarreta uma redução da cinética da reação, pois a condutividade térmica da cal virgem ($0,7 \text{ W/mK}$) é menor que aquela da calcita ($2,5 \text{ W/mK}$). Assim, a redução do tamanho de partícula pode contribuir com a calcinação, reduzindo a tendência de encontrar regiões não calcinadas no interior da partícula (SCHWARZKOPF, 1981). Porém, a calcinação na granulometria ultrafina pode causar a compactação das partículas (sinterização) devido à alta reatividade delas. Isso torna lento ou interrompe o fluxo do $\text{CO}_{2(g)}$ liberado, provocando o aumento da pressão parcial do $\text{CO}_{2(g)}$ sob as regiões das partículas não calcinadas, diminuindo a velocidade da reação de calcinação (STANMORE; GILOT, 2005). Por fim, fica claro que relacionar o tamanho de partícula com a pressão da camada de $\text{CO}_{2(g)}$ é de fundamental importância para promover a calcinação.

Soares (2007) realizou ensaios de calcinação em amostras de calcário, com tamanhos de partícula nominais variando de 15 a 50 mm. Os ensaios foram efetuados sob as condições operacionais industrialmente empregadas. A Figura 14 apresenta a taxa de calcinação em função do tempo para 3 tamanhos de partículas distintos. Pode-se observar que ao reduzir o tamanho de partícula a calcinação ocorre mais rápido. Com o objetivo de analisar a reatividade de Wührer³ do CaO, Soares (2007) calcinou amostras de calcário em granulometrias 107,5 μm e 358 μm ; em temperaturas de 800°C e 1000°C; e tempos de calcinação de 30 e 60 minutos. O autor observou que ao calcinar partículas de menor tamanho com temperatura e tempo de calcinação elevados ocorreu a sinterização do material, evidenciada na forma de uma carga semifundida com poros de largura média de 100 nm. Anteriormente, Barker (1973) calcinou amostras de CaCO_3 de alta pureza com tamanho médio de partículas de 10 μm a temperatura de 900°C. Para fins de comparação, as amostras de alimentação e as calcinadas foram

³ Reatividade de Wührer: é uma estimativa da qualidade de cal (CaO) em termos de seu poder de neutralização, determinada pelo método de Wührer (NBR 8815:1989).

submetidas a análises de porosimetria. Com isso, foi possível verificar uma redução no tempo de calcinação, indicando uma possível sinterização do material.

Figura 14 – Efeito da granulometria na decomposição térmica do calcário.



Fonte: Adaptado Soares, 2007.

Para analisar o comportamento do calcário em condições extremas de moagem Criado (2004) utilizou um moinho planetário de bolas com pote (300 ml) e bolas (20 unid.; 20 mm) de esteatita (pedra sabão) a uma velocidade de revolução de 400 rpm, variando o tempo de moagem (4,5 e 8 horas). Verificou-se que ao calcinar as amostras cominuídas e a alimentação a temperatura de 1000 °C ocorreu uma progressiva redução na energia de ativação com o aumento do tempo de moagem. Isso foi associado às modificações estruturais da calcita, observadas pela difração de raios X, oriundas da moagem de alta energia.

Kristóf e Juhász (1993) estudaram a influência da moagem em moinho planetário sobre a estrutura cristalina da dolomita, calcita e magnesita. As amostras de partida para a moagem ultrafina apresentavam área superficial específica de 0,5 m²/g, 1,6 m²/g e 3,6 m²/g. A moagem foi realizada em 7 tempos, entre 30 e 600 minutos. Com o produto da moagem foi realizada uma caracterização empregando as técnicas de DRX, IV e ATD-TG. Com relação às análises térmicas da dolomita, os autores observaram o deslocamento do evento térmico do MgCO₃ com o aumento do tempo de moagem. Esse deslocamento ocorreu em duas etapas: (i) a redução do evento térmico do MgCO₃ e a formação de um novo evento em temperatura de ~580 °C; (ii) a completa reação de calcinação que ocorreu em ~580 °C). O completo deslocamento da reação de decomposição térmica do MgCO₃ ocorreu após 120 minutos de moagem. Os autores propuseram como explicação deste fenômeno que a modificação da estrutura de dolomita gerou

uma distorção na camada de $MgCO_3$, o que reduziu a energia necessária para que a reação ocorra. Por fim, os autores concluem que a dolomita foi o único material que apresentou uma variação significativa com o aumento do tempo de moagem.

2.3.4 Influência sobre a População de Defeitos Paramagnéticos

Um material cristalino é aquele no qual os átomos estão situados em um arranjo periódico ao longo de grandes distâncias atômicas, isto é, cada átomo está ligado aos seus átomos vizinhos mais próximos de forma repetitiva em toda a estrutura (CALLISTER; RETHWISCH, 2010). Qualquer desvio da estrutura de uma rede cristalina periódica constitui uma imperfeição ou um defeito. Geralmente os defeitos são classificados em função de suas dimensões: pontuais, lineares e de plano (PUTNIS, 1992).

Os defeitos pontuais são geralmente sítios atômicos vagos ou átomos estranhos à rede cristalina ocupando os sítios atômicos ou intersticiais, gerando uma distorção local na estrutura cristalina. Os defeitos pontuais são classificados como: (i) defeitos substitucionais, são gerados quando impurezas ocupam posições dos átomos do cristal; (ii) defeitos intersticiais, ocorrem quando uma impureza ocupa posições entre os átomos da rede cristalina; (iii) vacância, representa a falta de um ou mais átomos nos sítios da rede cristalina (PUTNIS, 1992)

Na formação dos minerais calcita e dolomita, comumente ocorrem defeitos substitucionais, principalmente a troca dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} pelo íon Mn^{2+} . O íon Mn^{2+} apresenta paramagnetismo pois a camada mais externa de sua distribuição eletrônica é incompleta, a camada $3d^5$. A camada $3d$ incompleta, presente por exemplo no Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} , Co^{2+} , apresenta um intenso campo elétrico não homogêneo produzido pelos íons da vizinhança, denominado campo cristalino. Devido a esse campo, é possível utilizar a técnica de espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) para avaliar possíveis alterações geradas na estrutura cristalina, ao processar a calcita e dolomita na moagem de alta energia. A interação entre o campo magnético do núcleo e o campo magnético dos elétrons desemparelhados gera a estrutura hiperfina. No caso do Mn^{2+} observa-se no espectro RPE a presença de seis hiperfinas. A Figura 15 apresenta o espectro RPE característico com as seis hiperfinas associadas à presença do íon Mn^{2+} na estrutura da calcita (WILDEMAN, 1969; KITTEL, 2005).

A irradiação da calcita permite que o íon carbonato (CO_3^{2-}) seja ionizado. Quando um elétron é aprisionado pelo agrupamento CO_3^{2-} , um defeito caracterizado pelo excesso de elétrons é formado, indicado por CO_3^{3-} . Quando um elétron é removido do íon carbonato, um

defeito deficiente em elétrons é observado, CO_3^- . O íon CO_3^{2-} cuja estrutura é a triangular planar e simetria $\bar{6}m2$, ao armadilhar um elétron (CO_3^{3-}) tem sua estrutura alterada para piramidal e simetria $3m$. Ao liberar um elétron (CO_3^-) o íon carbonato mantém sua estrutura planar e sua simetria. Outro defeito paramagnético relevante é o CO_2^- , que apresenta uma simetria $mm2$ e ângulo de ligação de aproximadamente 134° (IKEYA, 1993). A Figura 16 apresenta os sinais RPE característicos dos defeitos paramagnéticos CO_3^{3-} , CO_3^- e CO_2^- presentes na calcita irradiada. A Tabela 5 mostra uma síntese das características dos defeitos gerados pela irradiação do íon carbonato.

Figura 15 – Espectro RPE característico do íon Mn^{2+} substitucional ao Ca^{2+} na estrutura da calcita.



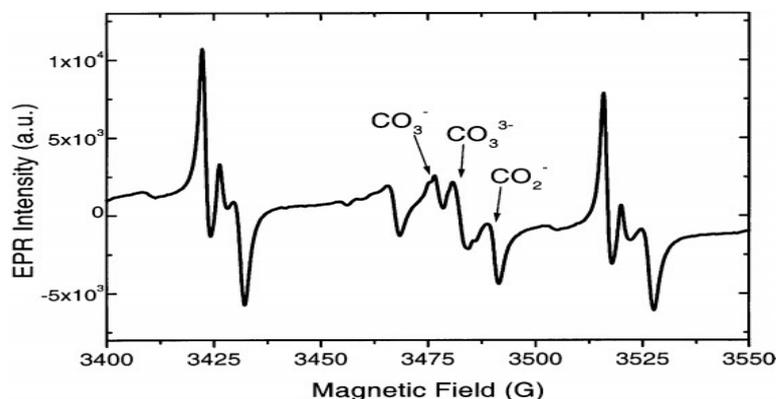
Fonte: Adaptado, Wildeman (1969).

Tabela 5 – Características dos defeitos gerados pela irradiação do grupamento CO_3^{2-} na calcita e dolomita.

Defeito	Simetria	Fator g
CO_3^{3-}	$3m$	2,0013
CO_3^-	$\bar{6}m2$	2,0051
CO_2^-	$mm2$	2,0028

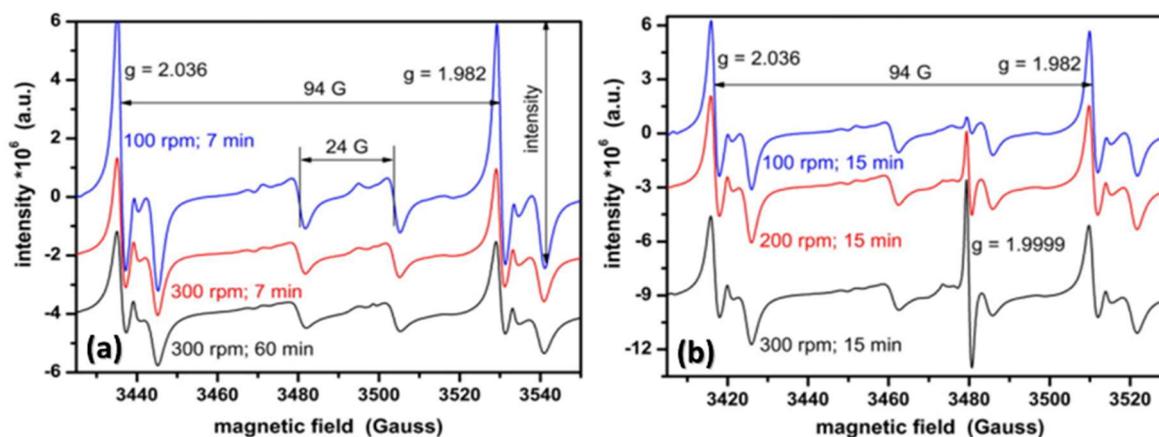
Guzzo, Santos e David (2014) e Guzzo, Tino e Santos (2015) utilizaram a espectroscopia RPE para investigar a relação entre a aglomeração das partículas e as possíveis modificações estruturais localizadas e/ou defeitos superficiais induzidos pela moagem ultrafina. Inicialmente, ambos os estudos, observaram a importância para irradiação das amostras. A Figura 17 apresenta espectros RPE do calcário moído em velocidades de revolução diferentes antes e após irradiação de 5 kGy. Guzzo, Tino e Santos (2015) observaram que as linhas do sexteto relacionado à estrutura hiperfina do Mn^{2+} que substituem os íons Ca^{2+} foram evidenciadas em todas as amostras em condições não irradiadas ou irradiadas. No entanto, houve a formação de um sinal RPE entre a terceira e quarta hiperfina do Mn^{2+} associada, pelos autores, ao efeito da moagem ultrafina.

Figura 16 – Espectro RPE da calcita indicando as posições dos centros paramagnéticos observados após irradiação.



Fonte: Adaptado, Watanabe (2003).

Figura 17 – Espectros de RPE de partículas de calcário moídas em diferentes velocidades de revolução em um moinho de bolas planetário antes (a) e depois (b) de irradiação com 5 kGy.

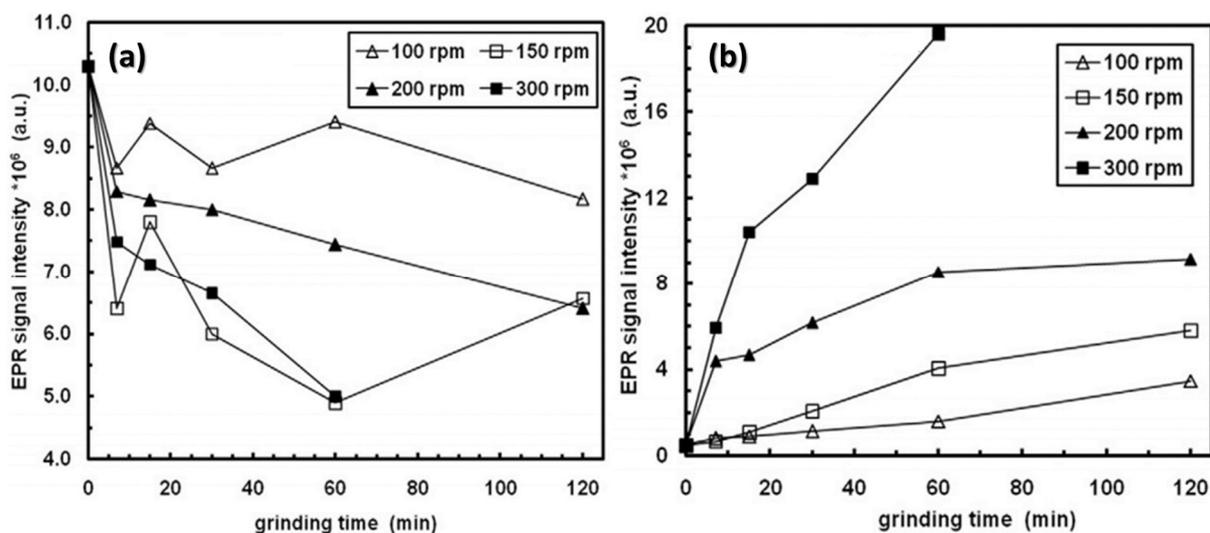


Fonte: Adaptado, Guzzo, Tino e Santos (2015).

Em ambos os estudos citados anteriormente, os autores observaram que as amostras moídas e irradiadas (5 kGy) apresentaram variações das hiperfinas associados ao cátion Mn^{2+} . A Figura 18 apresenta a variação da intensidade do sinal RPE associado ao Mn^{2+} e ao centro de armadilha de elétrons em função do tempo de moagem. Os autores supracitados verificaram que o aumento de moagem reduziu os sinais das hiperfinas, o que sugeriu possíveis modificações estruturais. Além disso, observaram a formação de um novo sinal RPE associado a um defeito com fator g 1,9999. Cabe destacar que o defeito não é usualmente encontrado na calcita. Quantitativamente, os autores verificaram que o aumento do tempo de moagem causou um crescimento significativo na intensidade deste sinal. Eles sugeriram que a concentração desse defeito pode ser usada para avaliar a distorção da rede acumulada próxima à superfície da partícula. No entanto, não foi possível estabelecer um modelo para este centro de armadilha

de elétrons induzido mecanicamente e, também, não foi possível relacioná-lo com a formação dos aglomerados.

Figura 18 – Variação do sinal RPE associado ao Mn^{2+} (a) e do centro de armadilha de elétrons (b) em função do tempo de moagem. As análises RPE foram realizadas após irradiação com raios γ (5 kGy).



Fonte: Adaptado, Guzzo, Santos e David (2014).

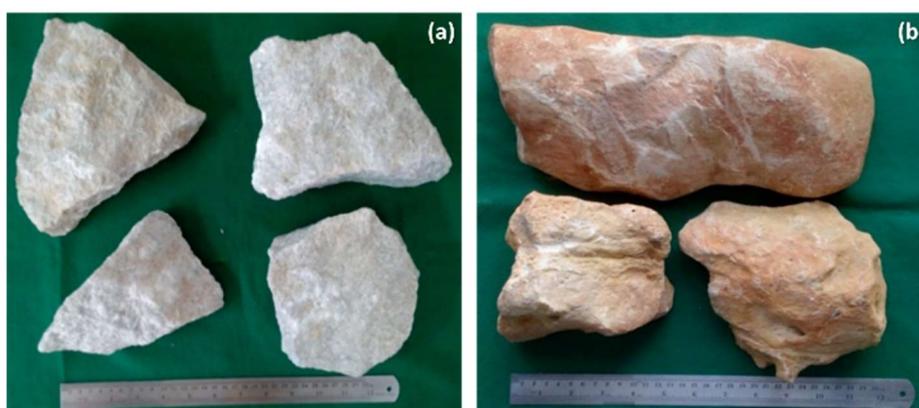
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta a metodologia empregada na preparação das amostras, na realização dos ensaios de moagem e na caracterização do material cominuído. Para facilitar a descrição dos procedimentos empregados para a análise dos resultados, é feita uma síntese dos princípios da difração de raios X, de absorção/dessorção de gás e da decomposição térmica. Curvas características de cada análise são apresentadas para facilitar a descrição dos procedimentos de interpretação dos resultados. Neste capítulo também são apresentadas as limitações experimentais associadas as medidas de absorção e dessorção. Por fim, é apresentada o procedimento para a análise conjunta dos resultados.

3.1 AMOSTRAS: PROCEDÊNCIA E PREPARAÇÃO

Para este estudo foram utilizadas amostras de calcário e de dolomito de formações geológicas distintas. O calcário é proveniente da mina Brejuí (empresa Tomaz Salustino) localizada em Currais Novos (RN); já o dolomito é procedente da usina eólica Baixa do Meio, localizada em Jandaira (RN). As rochas empregadas também possuem natureza de formação distintas: o calcário é uma rocha metamórfica e o dolomito sedimentar. A Figura 19 ilustra fragmentos das amostras utilizadas no estudo.

Figura 19 – Blocos das amostras de calcário metamórfico (a) e dolomito sedimentar (b) empregadas neste estudo.



Fonte: Autor (2019).

As alíquotas empregadas nos ensaios de moagem foram preparadas no período de 2014 a 2015 (BARROS, 2015), conforme procedimento descrito a seguir. A preparação das amostras foi realizada em duas etapas: britagem e classificação. Inicialmente cerca de 9 kg do material foi cominuído utilizando britadores de mandíbulas de 1 eixo e britador de rolos. As partículas

foram classificadas em peneira de abertura de 850 μm . O material retido foi rebitado sucessivas vezes, até que todo o material atingisse a granulometria passante na malha citada. Utilizou-se o separador magnético *Inbrás-EriezRe-Roll 5* para remover as partículas metálicas decorrentes do desgaste das mandíbulas e rolos. Foi utilizado a faixa granulométrica entre 415 μm e 850 μm para a preparação de alíquotas de 40 ml (~ 60 g) utilizadas nos ensaios de moagem. Para manter o volume padronizado de cada alíquota utilizou-se uma proveta graduada de 100 ml. A quantidade de amostra usada para preparar cada alíquota foi definida em função da recomendação contida no manual de instruções operacionais do moinho planetário de bolas utilizado (FRITSCH, 2002). A Tabela 6 apresenta os diâmetros característicos e a área superficial específica (S) da alíquota de partida dos ensaios de moagem.

Tabela 6 – Diâmetros característicos e área superficial específica (S) da amostra de alimentação do moinho planetário com suas respectivas incertezas.

Amostra	D ₁₀ μm	D ₅₀ μm	D ₉₀ μm	S cm^2/g
Calcário	542,48 \pm 0,08	968,51 \pm 0,95	1560,32 \pm 6,04	25,48 \pm 11,01
Dolomito	595,45 \pm 0,04	1032,93 \pm 1,03	1572,07 \pm 5,18	56,45 \pm 9,92

Fonte: Autor (2019).

3.2 ENSAIOS DE MOAGEM

As moagens foram realizadas no moinho planetário de bolas fabricado pela *Fritsch*, modelo *Pulverisette5*, utilizando potes (250 ml) e bolas (10 mm) de zircônia, cuja escolha foi realizada devido a sua alta dureza, o que evita a contaminação durante o processo. Além disso, foi possível garantir alta taxa de cominuição, pois a zircônia é uma cerâmica de densidade elevada (5,7 g/cm^3). Alíquotas de calcário e dolomito foram moídas simultaneamente, a seco, em potes distintos. O parâmetro considerado foi a duração do tempo de moagem que variou de 1 minuto a 32 horas (1, 2, 4, 8, 15, 30, 60, 120, 240, 480, 960 e 1920 minutos). A velocidade de revolução do disco foi mantida constante com valor de 300 rpm. Os parâmetros de moagem (velocidade, diâmetro das bolas e tempo) foram definidos baseando-se em resultados obtidos anteriormente com amostra de calcário (GUZZO; SANTOS; DAVID, 2014) e no manual do equipamento (FRITSCH, 2002). A Figura 20 apresenta os equipamentos e acessórios utilizados nessa etapa. A Tabela 5, por sua vez, apresenta os parâmetros operacionais adotados nos ensaios de moagem.

Figura 20 – Moinho planetário *Fritsch-Pulverisette5*, potes e bolas de zircônia utilizados nos ensaios de moagem ultrafina.



Fonte: Autor (2019).

Tabela 7 – Parâmetros operacionais empregados nos ensaios de moagem ultrafina.

Moinho	Fritsch Pulverisette 5
Potência no eixo do motor	1,3 kW
Diâmetro efetivo do disco principal	~250 mm
Razão entre velocidade (rotação/revolução)	-2,19
Sentido de rotação (pote/disco)	oposto
Ambiente de moagem	à seco
Velocidade de revolução do disco	300 rpm
Fator de enchimento (bolas + amostra)	21%
Número de potes (zircônia)	2
Volume dos potes	250 ml
Diâmetro dos corpos moedores	10 mm
Quantidade de corpos moedores (zircônia)	25 em cada pote

Fonte: Autor (2019).

3.3 ANÁLISE DIMENSIONAL E MORFOLÓGICA

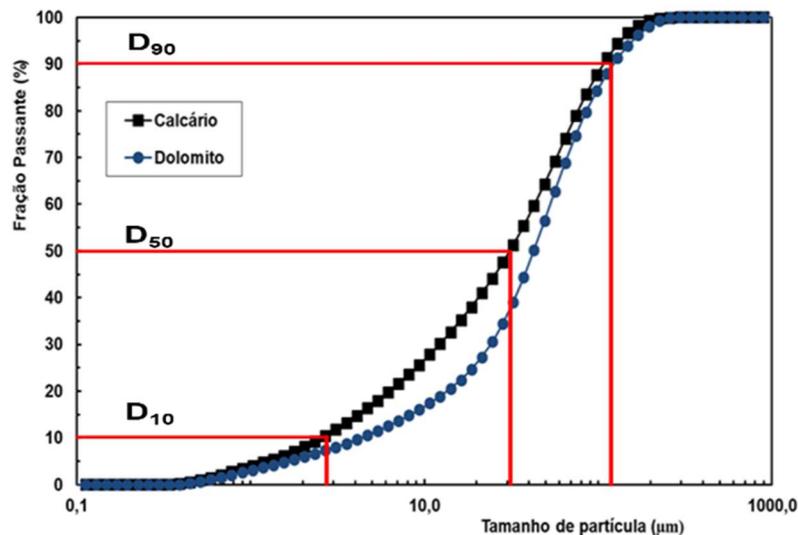
3.3.1 Análise Granulométrica

Os produtos resultantes dos ensaios de moagem tiveram suas granulometrias mensuradas em um granulômetro a laser *Malvern*, modelo *Mastersizer 2000*, cujo limite inferior de detecção é 10 nm e o superior é 2000 μm . As análises foram realizadas via úmido, utilizando o acessório *Hydro 2000MU*. As análises granulométricas foram feitas em triplicata, ou seja, os resultados analisados neste estudo correspondem à média de três medidas, onde cada medida é por sua vez a média de três leituras de uma mesma amostra. A Figura 21 apresenta uma curva da distribuição granulométrica característica de cada material.

A partir das curvas de distribuição granulométrica, foram determinados os diâmetros característicos (D_{10} ; D_{50} ; D_{90}), a heterogeneidade da distribuição de tamanho das partículas (Hd) e a área superficial específica (S). Os parâmetros D_{10} , D_{50} , e D_{90} , são associados aos diâmetros das partículas da curva de distribuição que representam a quantidade acumulada em 10%, 50% e 90% das partículas, respectivamente. Neste trabalho o Hd foi determinado pela relação entre os diâmetros característicos, calculado pela Equação 3, cuja aplicação já está consolidada em estudos sobre materiais particulados (GUO et al, 2016; OHENOJA et al, 2014; TINO, 2016), qual seja:

$$Hd = \frac{(d_{90} - d_{10})}{d_{50}} \quad (3)$$

Figura 21 – Metodologia empregada para determinar os diâmetros característicos das curvas de análise granulométrica do calcário e do dolomito moídos a 300 rpm por 15 minutos.



Fonte: Autor (2019).

Para a análise da área superficial específica, o *software* de aquisição de dados aplica a equação proposta por Josef Sauter, apresentada pela Equação 4, qual seja:

$$S = \left(\frac{6}{\rho D_{[3,2]}} \right) \quad (4)$$

Esta equação utiliza como um dos parâmetros o diâmetro de Sauter ($D_{[3,2]}$), que é definido como o diâmetro da esfera que possui a mesma razão entre volume/área que a partícula de interesse (Equação 5). Cabe destacar que a Equação (4) considera que a partícula é esférica e não porosa (RAWLE, 2010). Uma vez que neste estudo foram utilizadas duas variedades de

material, empregou-se os valores de massa específica (ρ) do mineral predominante em cada rocha, calcita ($2,72 \text{ g/cm}^3$) para o calcário e dolomita ($2,87 \text{ g/cm}^3$) para o dolomito.

$$D[3,2] = \frac{\int_{d_{min}}^{d_{max}} d^3 p(d) \partial d}{\int_{d_{min}}^{d_{max}} d^2 p(d) \partial d} \quad (5)$$

em que, d indica o diâmetro da partícula, d_{max} e d_{min} indicam os diâmetros máximo e mínimo da distribuição de partículas e $p(d)$ indica a função de densidade de probabilidade de tamanho de partícula d .

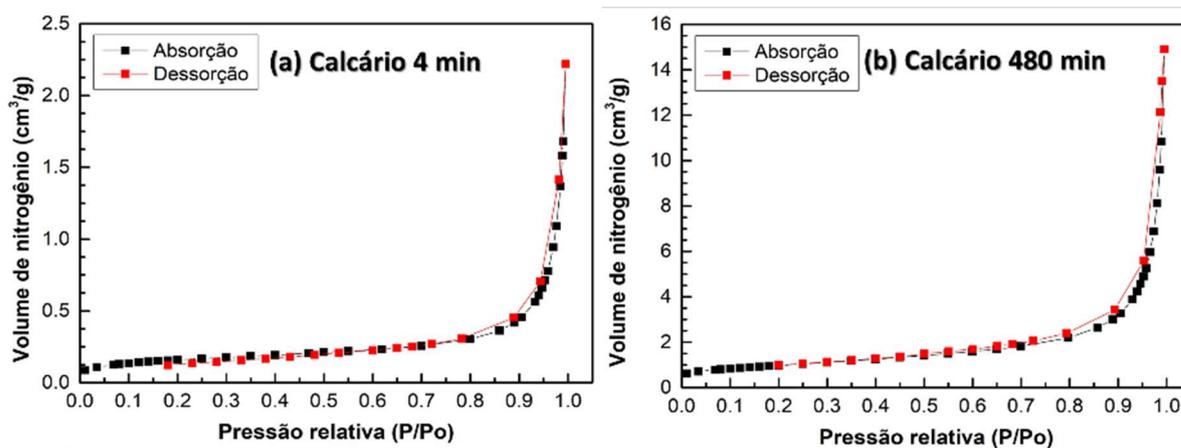
3.3.2 Aquisição das Isotermas e Porosimetria

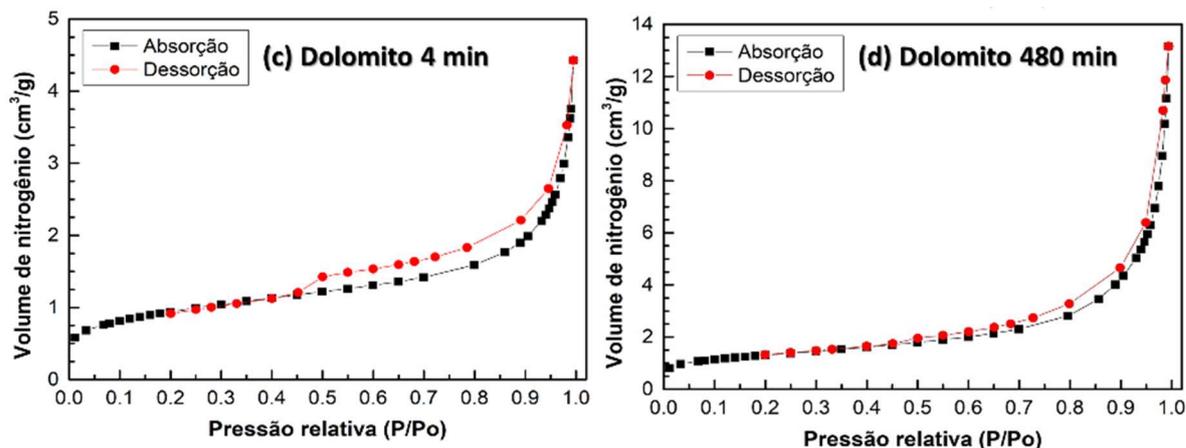
Outro método utilizado para quantificar a área superficial específica foi o modelo BET desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Essa técnica consiste na adsorção de um gás (N_2) na superfície das partículas que, por sua vez, devem ter sido previamente tratadas em estação a vácuo. O gás é injetado, à pressão controlada, na estação de análise em baixa temperatura (77 K) para que uma monocamada de moléculas seja formada e depositada na superfície das partículas. Assim, pode-se relacionar a quantidade de gás adsorvido/dessorvido e a pressão do gás com a área superficial recoberta e com as características dos poros (tamanho e distribuição). As dimensões dos poros são calculadas pelo modelo implementado por Barret, Joyner e Halenda (BJH) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951) que consiste em aumentar a pressão do gás e induzir a formação de sucessivas camadas de moléculas de N_2 até ocorrer o preenchimento total das cavidades vazias na amostra particulada.

As análises de área superficial e tamanho dos poros das alíquotas foram realizadas no Laboratório de Nanotecnologia do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE/PE) usando o porosímetro *Micromeritics ASAP 2420*. Para isso, foi utilizado aproximadamente 1 g de amostra das alíquotas de cada rocha. A escolha da massa para os ensaios foi baseada em estudo anterior onde foi observado que massas inferiores a 1 g podem comprometer a qualidade dos resultados (TINO, 2016). Para avaliar a qualidade dos resultados BET foi adotada a metodologia aplicada por Gammage et al (1983), Gutterres e Osório (2004) e Tino (2016). Essa metodologia consiste em comparar as isotermas de absorção e dessorção, verificando se as duas curvas se sobrepõem na faixa 0,3 e 0,5 da pressão relativa. A

concordância (sobreposição) das isotermas de adsorção e dessorção é importante pois indica que o processo é reversível e os valores assim obtidos são confiáveis. A Figura 22 mostra isotermas de amostras moídas de calcário e dolomito. As isotermas de equilíbrio evidenciaram curvas com comportamento sigmoidal do tipo III e de histerese H3, de acordo com a classificação da *IUPAC* (União Internacional de Química Pura e Aplicada) (THOMMES et al, 2015). A classificação tipo III indica que a interação entre o N_2 e as partículas são relativamente fracas. Por sua vez as isotermas com histerese do tipo H3 não apresentam limitação na absorção do N_2 em pressões relativas (P/P_0) altas, o que caracteriza a presença de agregados não rígidos de partículas semelhantes a placas, dando origem a poros em forma de fenda (LOWELL, 2012). Na amostra de dolomito observa-se uma histerese nos maiores valores de pressão, isso sugere a presença de mesoporos (2 – 50 nm) (ALOTHMAN, 2012). Para o calcário, as curvas convergiram em todos os tempos de moagem, apresentando uma pequena variação na amostra da alimentação. No caso do dolomito observou-se que até 30 minutos de moagem as isotermas apresentam uma maior divergência, principalmente no ponto 0,5 da pressão relativa, o que pode gerar resultados não confiáveis. A partir de 60 minutos as isotermas se sobrepuseram, indicando que as amostras estavam adequadas para a análise. Gammage et al (1983) observaram que o aumento do tempo na moagem da dolomita reduziu a histerese entre as curvas de adsorção e dessorção até sua sobreposição, corroborando o efeito do tamanho de partícula observado nos ensaios preliminares.

Figura 22 - Isotermas de adsorção e dessorção das alíquotas de calcário (a, b) e dolomito (c, d) moídas por 4 e 480 minutos. P_0 : pressão de vapor de N_2 (760 mmHg a $-195,8^\circ C$); P : pressão de adsorção de N_2 . Massa da amostra: 1000 mg.





Fonte: Autor (2019).

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia das partículas foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando o microscópio *FEI Quanta 200 FEG (field emission gun)* do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE/PE). Essas medidas foram realizadas em alto vácuo e com tensão de 18 kV. Para essa avaliação foi utilizado o detector de elétrons secundários. Para a obtenção das micrografias, as alíquotas foram recobertas com filme de ouro (~20 nm) para garantir a uniformidade na condutividade elétrica. A distância de trabalho utilizada para obtenção das imagens foi de 10,5 mm. As imagens foram obtidas com aumentos variando entre 40 e 20000 vezes. Devido às limitações inerentes ao uso do equipamento foram analisadas apenas as amostras cominuídas durante 4, 120 e 480 minutos.

3.4 ANÁLISE ESTRUTURAL

3.4.1 Difração de Raios X

A difração de raios X é utilizada em minerais devido à organização atômica periódica, ou seja, à presença de planos cristalinos. Esta técnica utiliza o espalhamento coerente do raio X, que consiste na interação de um fóton de raio X com elétrons orbitais dos átomos da matéria. Esses elétrons excitados oscilam por um curto período de tempo e (re)estabilizam-se ao emitir um outro fóton de mesma energia, mas que se propaga em uma direção diferente. Como trata-se de uma estrutura organizada ocorre interferência construtiva em algumas direções e interferências destrutivas nas outras. A interferência construtiva apenas ocorre, se a distância

externa percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente (λ). A Equação 6 que define essa multiplicidade é a *Lei de Bragg*, qual seja:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (6)$$

em que n , a ordem de difração (número inteiro); d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (Å) e θ é o ângulo de incidência dos raios X (BAUMHARDT-NETO, 2004). A interferência construtiva em um determinado ângulo θ gera um sinal no detector, denominado pico de difração, que corresponde a um determinado plano cristalográfico. De acordo com a lei de Bragg, o pico de difração deveria ocorrer em um ângulo θ bem definido, porém, como os minerais não possuem estrutura cristalina perfeita, o pico de difração ocorre em uma estreita faixa em θ .

Pourghahramani e Forssberg (2006) e Li et al. (2014), ao avaliar as modificações estruturais induzidas pela moagem de hematita e calcita, determinaram parâmetros geométricos por análise de perfil dos picos de difração, quais sejam: posição, intensidade e largura à meia altura. A partir desses parâmetros é possível analisar o tamanho do cristalito e a deformação plástica. Knieke et al. (2009) mostraram que, ao moer zircônia, o limite de moagem real foi alcançado quando os cristalitos se tornaram tão pequenos que nenhum defeito pôde ser armazenado na estrutura cristalina. Com isso, a difração de raios X apresenta-se como uma importante ferramenta para o estudo das modificações estruturais dos minerais processados por moagem de alta energia.

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Mineral pelo método do pó no equipamento *Bruker D2 Phaser* operando com 300 W (30 kV e 10 mA), radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5406$ Å) e utilizando detector *Bruker-Lynxeye*. A faixa de varredura (2θ) foi de 4° a 80°, com passo do goniômetro de 0,02019°. O tempo de contagem por passo foi de 2,5 s. Durante a análise, foi adotado 10 rpm como a rotação da amostra em torno do seu próprio eixo. A abertura da fenda primária foi fixada em 0,2 mm. Neste trabalho foi utilizado o procedimento *backloading*, que realiza a alimentação por trás do porta-amostra. Esse método possibilita maior padronização na preparação das amostras o que implica na redução de erros associados à preparação e manipulação, além de minimizar efeitos relacionados à orientação preferencial de planos cristalinos. Devido à granulometria grosseira das alíquotas da alimentação e dos tempos de moagem < 30 minutos, as análises de DRX foram concentradas nas alíquotas moídas a partir de 15 minutos. As amostras foram indexadas usando o programa *EVA* com o banco de dados *Crystallography Open Database (COD - 89244 20131011)*. Com

o intuito de avaliar a reprodutibilidade dos ensaios, foram realizados dois difratogramas para todas as alíquotas.

As possíveis deformações na estrutura cristalina geradas pela moagem foram avaliadas de duas formas. De forma qualitativa, foi observada a variação das intensidades dos picos de difração associados aos minerais predominantes do calcário (calcita) e do dolomito (dolomita). Para o estudo quantitativo, foram utilizados dois parâmetros geométricos dos picos: (i) largura à meia altura (FWHM); (ii) *integral breadth* (β), que é a razão entre a área sob os picos e sua intensidade máxima. A determinação desses parâmetros foi feita utilizando o programa *Bruker Diffrac.Eva*. A partir dos parâmetros, foi possível determinar o tamanho de cristalito (D_c) e a deformação plástica (ϵ). O D_c é calculado pela Equação de Sherrer, qual seja:

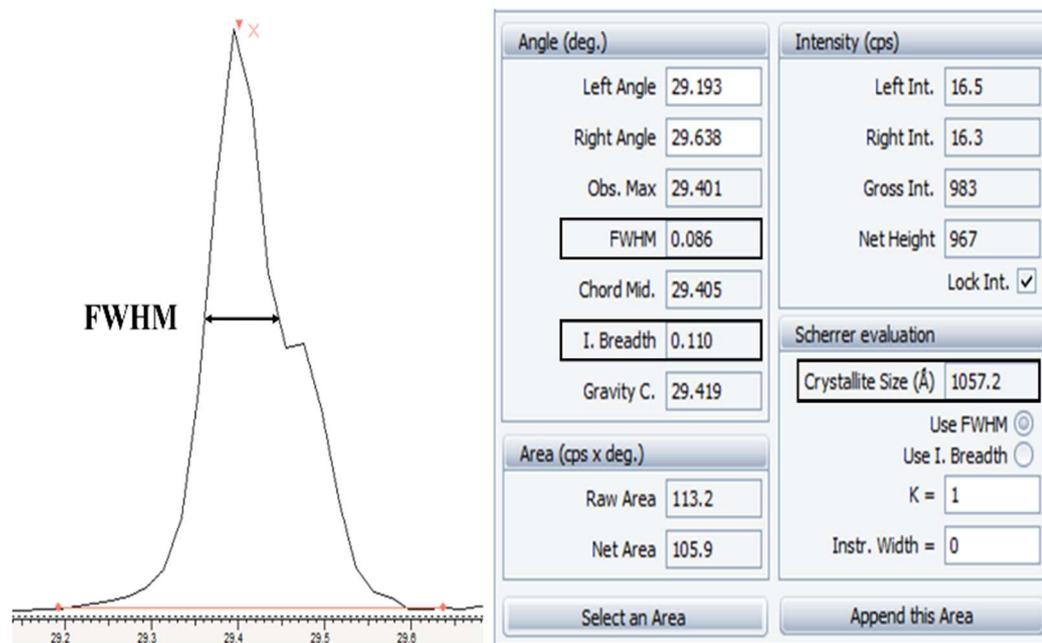
$$D_c = \frac{K\lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (7)$$

em que, K é uma constante de valor igual a 1; λ é comprimento de onda da radiação incidente (Å); θ é o ângulo de incidência dos raios X. O tamanho do cristalito foi calculado pelo programa de análise utilizado. Para estimativa da deformação plástica, foi utilizado a Equação (8), qual seja:

$$\epsilon = \frac{\beta}{4} \cot \theta = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (8)$$

A Figura 23 mostra como foram obtidos, através do programa EVA, os parâmetros necessários para a análise estrutural, utilizando como exemplo o pico de difração do plano (10 $\bar{1}$ 4) do calcário. Esse mesmo procedimento foi empregado nos difratogramas das amostras de dolomito. Para a análise das modificações estruturais das amostras, foram selecionados os picos de difração de maior intensidade e/ou que estivessem isolados. A Tabela 8 apresenta os planos cristalinos associados aos picos de difração que satisfazem as condições determinadas para a avaliação estrutural, observados pela caracterização inicial.

Figura 23 – Interface do programa EVA, ilustrando como foi obtido o *FWHM* do plano (10 $\bar{1}4$) no difratograma de raios X da amostra de alimentação do calcário.



Autor: Autor (2019).

Tabela 8 – Planos cristalinos e ângulos de difração (2 θ) dos respectivos picos de difração selecionados para avaliação quantitativa das modificações estruturais no calcário e dolomito.

Plano Cristalino	2 θ	
	Calcário/Calcita	Dolomito/Dolomita
(10 $\bar{1}1$)	n.o.	22,0°
(01 $\bar{1}2$)	23,1°	24,1°
(10 $\bar{1}4$)	29,5°	30,9°
(0006)	31,6°	33,6°
($\bar{1}120$)	36,1°	37,4°
(11 $\bar{2}3$)	39,6°	41,1°
(20 $\bar{2}2$)	43,2°	43,9°

n.o. – não observado

3.4.2 Espectroscopia RPE

Para a caracterização e avaliação das modificações dos centros paramagnéticos, associados à distorção localizada na estrutura cristalina, foi empregada a espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Aliquotas de 100 mg calcário e dolomito foram

irradiadas com 5 kGy no Laboratório GamaLab (DEN/UFPE), utilizando um irradiador *Nordion Gamma cell 220*, com fonte de radiação gama de ^{60}Co , cuja taxa de dose foi de 2,043 kGy/h. Cada amostra foi fixada entre placas de acrílico com cerca de 5 mm de espessura para garantir o equilíbrio eletrônico durante a irradiação. Todas as alíquotas foram irradiadas juntas e a dose de radiação foi administrada ininterruptamente. Depois de irradiadas, as amostras foram armazenadas por um período mínimo de 60 horas para permitir o esvaziamento das armadilhas rasas (eliminação de sinais RPE instáveis).

As medidas de RPE, com amostras irradiadas e não irradiadas, foram realizadas em um espectrômetro *Bruker EMX 10+*, com cavidade cilíndrica de alta sensibilidade que opera na banda X (~9,83 GHz), à temperatura ambiente. Alíquotas de 100 mg foram colocadas em tubos de sílica vítrea de alta pureza (com diâmetro interno de 2 mm). Para verificar a estabilidade e a sensibilidade do espectrômetro foram utilizadas amostras padrão de BDPA (α,γ -bisdiphenylene- β -phenylallyl) (MITCHELL et al., 2011) e rubi (KHOURY et al., 2015). A Tabela 7 apresenta os parâmetros ajustados para leituras dos sinais RPE em três condições distintas das alíquotas moídas de calcário e dolomito. As condições de medida foram denominadas Geral, Central 1 e Central 2.

Tabela 9 – Condições de medida dos sinais RPE do calcário e dolomito, com diferentes parâmetros de varredura.

Parâmetros De Varredura	Unidade	Condição		
		Geral	Central 1	Central 2
Intervalo de Varredura	G	2000	700	120
Potência	mW	2	2	0,2
Amplitude de Modulação	G	5	2	0,25
Frequência de Modulação	Hz	100	100	100
Constante de Tempo	ms	5,12	5,12	5,12
Tempo de Conversão	ms	50	25	25
Ganho	-	10^3	10^3	10^3
Número de Varreduras	-	5	5	5

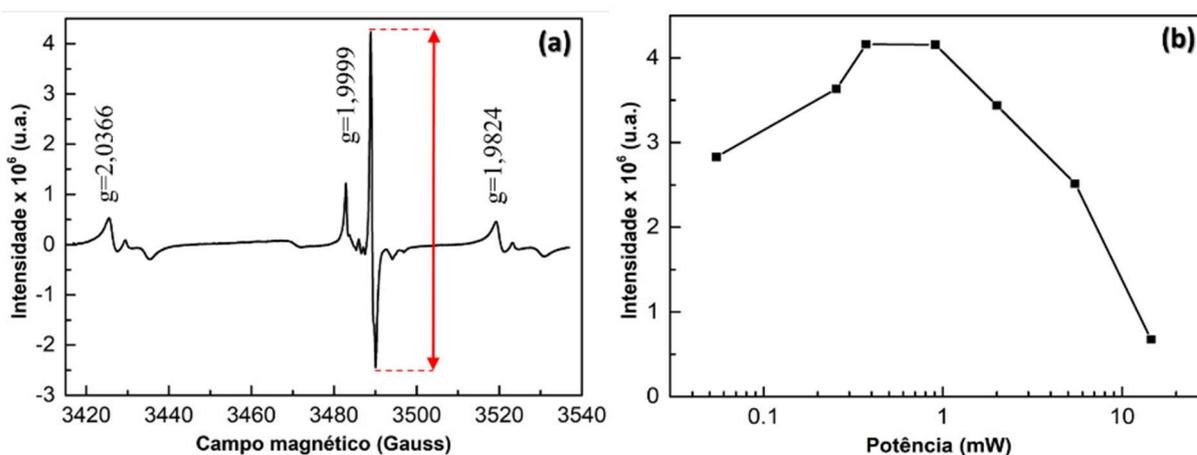
Fonte: Autor (2019).

Para melhor caracterizar os sinais RPE foi realizado um estudo da potência que permite identificar a potência de saturação e otimizar as condições de medida. A

Figura 24 apresenta o estudo da potência realizado com a amostra de calcário moída por 480 minutos e irradiada com 5 kGy. Foi possível observar que há saturação dos sinais RPE na potência de aproximadamente 1 mW. Isso mostra que a potência empregada no estudo foi

adequada. A figura também mostra como foi determinada a intensidade (pico-a-pico) dos sinais. Por fim, cabe destacar que esta etapa foi realizada de forma exploratória, visando aplicar a espectroscopia RPE como uma possível técnica analítica, na compreensão das possíveis causas da aglomeração das partículas submicrométricas.

Figura 24 – Estudo da potência do sinal RPE, para alíquotas de calcário moída por 480 minutos e irradiada com 5 kGy. Imagem do sinal analisado no estudo da potência na condição central 2, entre 3480 G e 3500 G (a) e a variação das intensidades do sinal em função da potência (b).



Fonte: Autor (2019).

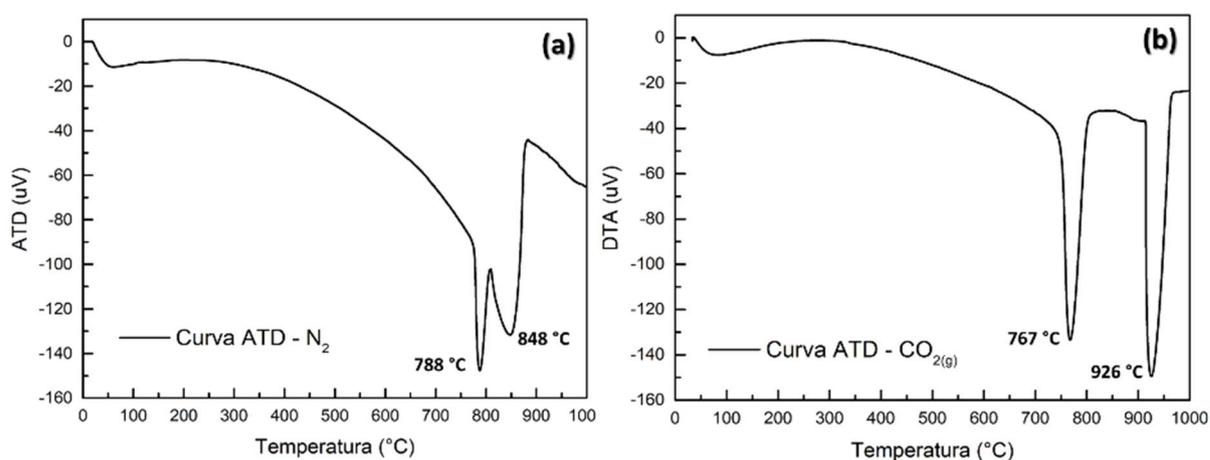
3.5 ANÁLISES TÉRMICAS

As análises térmicas são técnicas utilizadas para medir as transformações estruturais de um sólido quando submetido a uma variação controlada de temperatura e sob uma atmosfera específica (MACKENZIE, 1979; MATOS; MACHADO, 2004). A análise termodiferencial (ATD) é a mais utilizada das técnicas para o estudo da decomposição térmica. Ela consiste no registro da diferença de temperatura da amostra ao variar a temperatura do sistema analisado (amostra e a referência), no qual será possível definir picos endo- e/ou exotérmicos decorrentes das reações ou transformações estruturais, como desidratação e oxidação. A termogravimetria (TG) analisa as variações na massa (perda ou ganho) da amostra durante o aquecimento controlado, ou quando mantida a uma dada temperatura. Esta técnica permite analisar os intervalos de temperatura em que ocorrem as reações químicas, que acarretem modificações de massa do material, como por exemplo desidratação, oxidação e calcinação (MACHADO; MATOS, 2007). Pela técnica TG é possível avaliar a concentração de materiais em amostras com grau de pureza elevado.

Neste trabalho, as curvas ATD-TG foram obtidas simultaneamente utilizando o equipamento *Shimadzu DTH 60*, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A temperatura máxima estabelecida foi de 1050 °C. Para as amostras moídas por 1, 4 e 15 minutos, devido ao deslocamento das curvas ATD-TG para temperaturas mais elevadas, a temperatura máxima utilizada foi 1150 °C. A atmosfera para a realização das análises foi de dióxido de carbono (CO₂) com fluxo constante de 100 ml/min. Empregou-se como amostra de referência a alumina calcinada. O porta-amostra utilizado foi um cadinho de alumina cilíndrico, com diâmetro de 5,0 mm e altura de 2,5 mm. As medidas foram realizadas com aproximadamente 65 mg de cada alíquota.

Para análise de rochas carbonáticas utiliza-se atmosfera saturada de CO_{2(g)} pois há um aumento na pressão de decomposição térmica, reduzindo a cinética da reação e, assim, a calcinação ocorre em temperaturas mais elevadas. Trata-se de um artifício aplicado para separar os acidentes térmicos em rochas carbonáticas que possuam mais de um evento térmico, como o dolomito. A Figura 25 apresenta curvas ATD-TG do dolomito com atmosfera inerte (N₂) e saturada com CO_{2(g)}. Pode-se observar que a mudança de atmosfera provoca uma alteração significativa nas temperaturas de decomposição, facilitando a análise da energia de ativação associada a cada etapa da decomposição térmica da dolomita. Para a atmosfera de CO_{2(g)} as curvas ATD-TG de amostras, moídas até 15 minutos, apresentaram um deslocamento para faixas de temperatura próximas ao limite de análise do equipamento. Por isso, foram selecionadas apenas os tempos de 1, 4 e 15 minutos para representar os menores tempos de moagem.

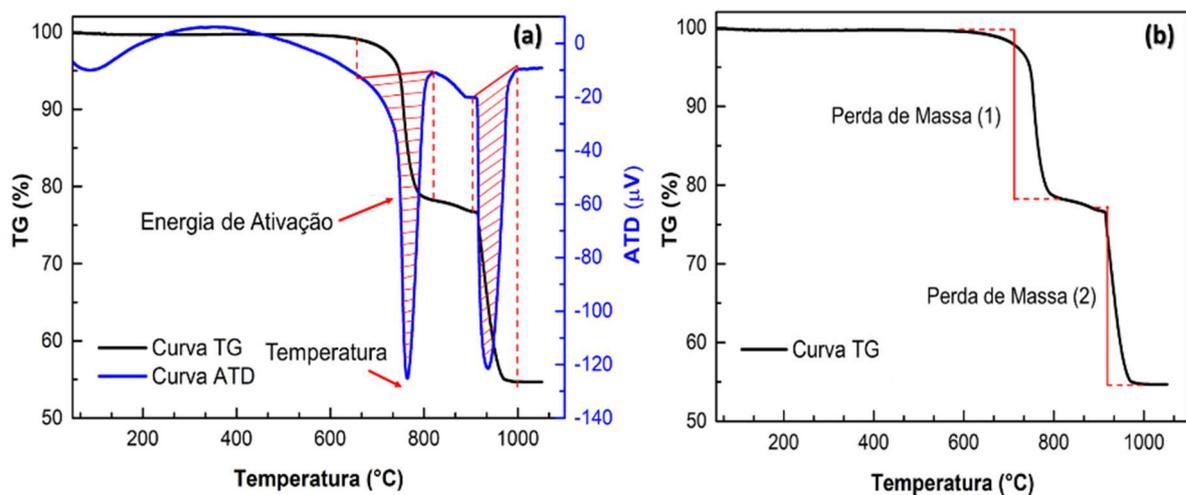
Figura 25 – Curvas ATD do dolomito em atmosfera inerte de N₂ (a) e saturada em CO_{2(g)} (b). As curvas ATD-TG nas duas atmosferas foram obtidas no LTM-UFPE utilizando a amostra deste estudo.



Autor: Autor (2019).

Para uma análise quantitativa foram mensuradas grandezas relevantes a cada análise. A Figura 26 ilustra como foram obtidas a energia de ativação e a temperatura nas curvas ATD e a perda de massa nas curvas TG do dolomito. Para as curvas TG foi avaliada a variação da perda de massa da amostra ($massa_{inicial} - massa_{final}$) em todos os tempos de moagem para ambos os materiais. No caso das curvas ATD, analisou-se a temperatura de decomposição ($^{\circ}C$) e a energia de ativação (J/g), esta calculada pela integral do evento térmico. Com o intuito de manter padronizada a forma de calcular a área dos picos endotérmicos, o início e o final do intervalo de integração foram definidos baseando-se na curva TG da reação. Essa metodologia também foi empregada na determinação das grandezas citadas na amostra de calcário.

Figura 26 – Metodologia empregada para determinar os parâmetros quantitativos das curvas ATD-TG: (a) curva ATD: temp. de decomposição ($^{\circ}C$) e E_a (J/g); (b) curva TG: perda de massa (%). Amostra de dolomito cominuída manualmente utilizando almofariz e pistilo de ágata.



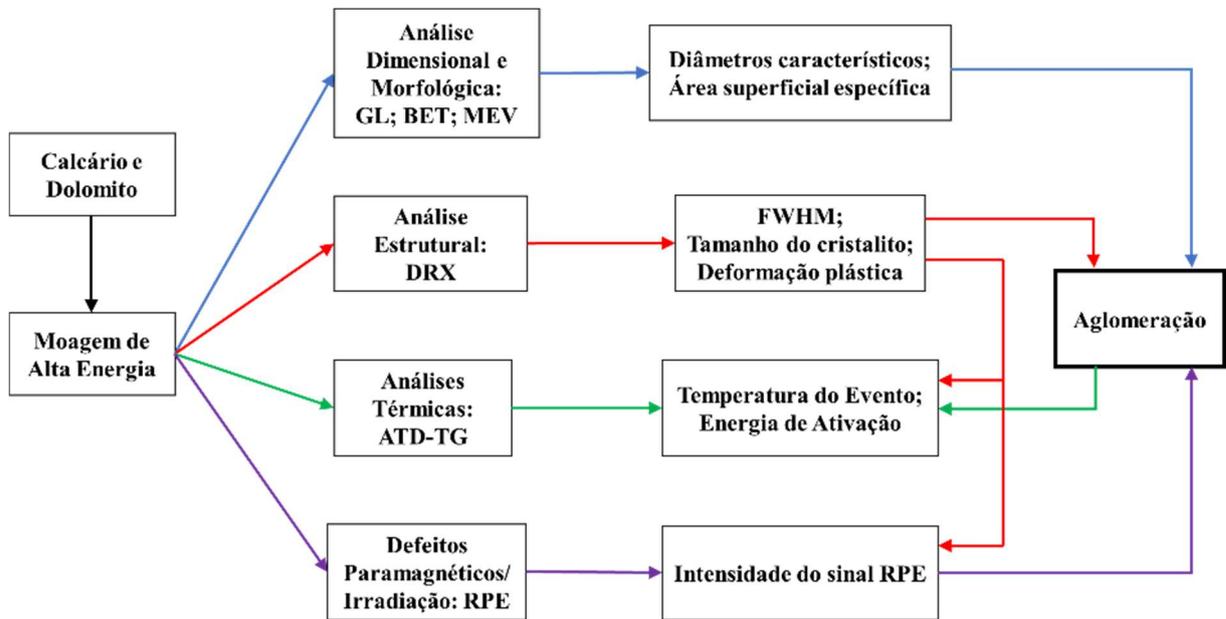
Autor: Autor (2019).

3.6 CORRELAÇÃO DOS RESULTADOS

Inicialmente, foi realizada uma avaliação dos parâmetros quantitativos da caracterização dimensional, estrutural e das propriedades térmicas em função do tempo de moagem. Em seguida foi realizada uma análise conjunta visando investigar a influência da moagem ultrafina de calcário e dolomito sobre dois aspectos: (i) os possíveis efeitos da ação mecânica da moagem na estrutura cristalina e no mecanismo de aglomeração; (ii) as consequências dessas modificações na decomposição térmica desses minerais. A Figura 27 sumariza de forma esquemática como foram realizadas as análises e as correlações previstas no estudo. Para o

primeiro ponto, relacionou-se o diâmetro característico D_{10} com a deformação plástica (ϵ) e o tamanho de cristalito (D_c). Para avaliar os efeitos sobre a calcinação dos materiais a energia de ativação foi relacionada com o diâmetro D_{90} , o ϵ e o D_c .

Figura 27 – Diagrama esquemático do procedimento proposto para análise conjunta dos resultados experimentais.



Fonte: Autor (2019)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos com a caracterização granulométrica, morfológica, estrutural e as propriedades térmicas das amostras de calcário e dolomito cominuídas em moinho planetário de bolas. Inicialmente, é apresentada uma análise qualitativa das curvas de distribuição granulométrica e, em seguida, é realizada a análise quantitativa considerando os diâmetros característicos (D_{10} ; D_{50} ; D_{90}) e a heterogeneidade das partículas. A morfologia das partículas, caracterizada por imagens de microscopia eletrônica, é analisada em conjunto com a área superficial específica, o diâmetro e volume dos poros obtidos por BET e por BJH. As modificações estruturais induzidas pela ação mecânica da moagem são acompanhadas qualitativa e quantitativamente, a partir de ϵ , D_c e da intensidade de sinais de defeitos RPE. Em seguida, são apresentadas as análises termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) usadas para determinar a temperatura das reações da decomposição térmica e as perdas de massa relacionadas aos eventos térmicos da calcita e dolomita. A análise conjunta dos resultados permite relacionar a influência das características dimensionais sobre as alterações na estrutura cristalina das rochas no estado particulado, bem como, relacionar as modificações estruturais com a variação das propriedades térmicas.

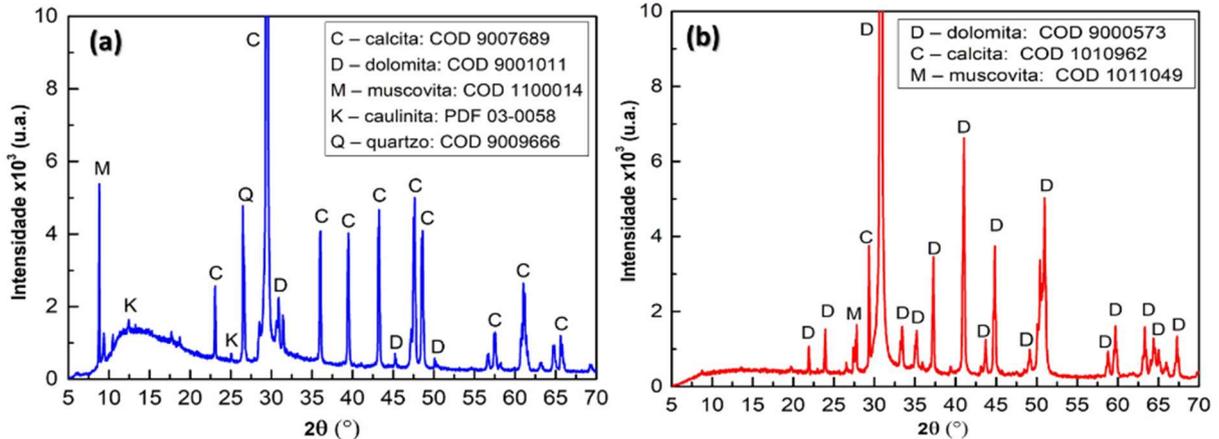
4.1 CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DAS AMOSTRAS

Para a caracterização preliminar das amostras foram utilizadas as análises de DRX, ATD-TG e de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX). Esta última foi empregada apenas nesta etapa do estudo, visando quantificar o percentual de óxidos gerados após a calcinação de cada amostra. Com isso, foi possível determinar o teor de carbonato nas amostras em estudo.

Pela caracterização das amostras de partida utilizando a difração de raios X, observou-se que o calcário apresentou picos característicos da calcita, dolomita, quartzo, muscovita e caulinita. A Figura 28 apresenta os difratogramas característicos de cada material. O difratograma do dolomito evidenciou a presença da dolomita, calcita e muscovita. Avaliando, qualitativamente, a quantidade e a intensidade dos picos de cada mineral identificado nos difratogramas, pode-se sugerir que no calcário predomina a calcita e no dolomito há predominância da dolomita. Além disso, foi realizada uma avaliação quantitativa dos minerais presente nas amostras. Para isso utilizou-se o aplicativo *Bruker-Diffrac.Topas* (versão 4.2), e

também os difratogramas das amostras de alimentação. Essa análise sugere que o calcário possui cerca de 95% de calcita e o dolomito 87% de dolomita.

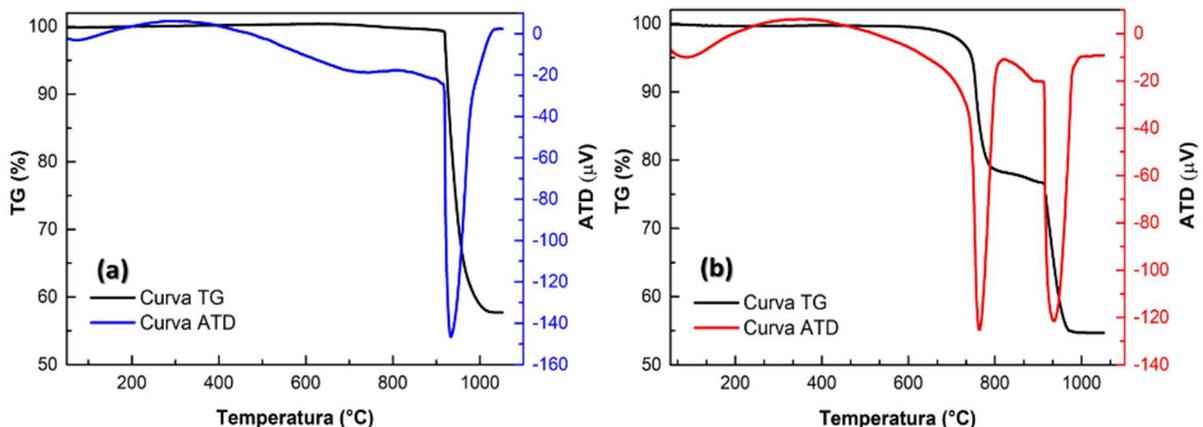
Figura 28 – Difratogramas de raios X característicos do calcário (a) e do dolomito (b). Alíquotas da alimentação cominuídas manualmente com almofariz e pistilo de ágata.



Fonte: Autor (2019)

A Figura 29 apresenta as curvas ATD-TG características das amostras de calcário e dolomito. Nesta figura observa-se, pela curva ATD, a decomposição térmica da calcita no calcário e as duas etapas da decomposição da dolomita no dolomito. Isso evidencia as predominâncias desses minerais em cada rocha, corroborando os resultados obtidos pelo DRX. Pela análise TG foi possível determinar o percentual de cada mineral predominante na amostra. A forma de análise da curva TG, para a obtenção da perda de massa, relacionada à decomposição térmica dos minerais predominantes em cada amostra, é explicada no Item 3.5. Pelas análises das curvas TG, sugere-se que o calcário possui cerca de 95% de calcita e o dolomito 94% de dolomita.

Figura 29 – Curvas ATD-TG do calcário (a) e do dolomito (b) obtidas com atmosfera de CO_2 . Alíquotas da alimentação cominuídas manualmente com almofariz e pistilo de ágata.



Fonte: Autor (2019).

Para a determinação do percentual de óxidos pela técnica de FRX, cada material foi colocado em estufa para secar a 110 °C e então levado a uma mufla (a 1000 °C, por 2 horas) para avaliar a perda ao fogo (PF). Em seguida, foram feitas pérolas fundidas usando tetraborato de lítio como fundente, na proporção 1:5 (amostra/fundente). As pérolas foram analisadas em espectrômetro de fluorescência de raios X *Rigaku* modelo *ZSX Primus II*, equipado com tubo de Rh e 7 cristais analisadores. A análise foi realizada pelo método de curvas de calibração, que foram construídas com materiais de referências internacionais⁴. A Tabela 10 apresenta os dados obtidos pela análise FRX. Esses dados corroboram os resultados obtidos pela difração de raios X. A análise de FRX indica que o calcário possui ~94% de calcita, enquanto, o dolomito apresenta ~85% de dolomita. A ausência de SiO₂ na amostra de calcário deve ser analisada com cuidado, porque o difratograma da Figura 29(a) atesta a presença de quartzo, muscovita e caulinita.

Tabela 10 – Quantidade de óxidos e elementos traços constituintes do calcário e dolomito determinada por espectrometria FRX após perda ao fogo a 1000°C.

	Calcário	Dolomito
Óxidos constituintes	(%)	
CaO	54,94	33,41
MgO	1,61	18,50
Fe ₂ O _{3t}	0,13	0,37
Al ₂ O ₃	0,11	0,56
P ₂ O ₅	0,02	l.d.
MnO	0,01	0,03
SiO ₂	l.d.	0,33
K ₂ O	l.d.	0,18
TiO ₂	l.d.	0,04
Análise Elementar		
Rb	0,0003	0,0010
Sr	0,1908	0,0146
Mn	0,0018	0,0175
Perda ao fogo	44,85	46,77
TOTAL	101,87	100,22

l.d. – concentração inferior ao limite de detecção

Fonte: Autor (2019).

⁴A espectroscopia FRX foi realizada no Laboratório Núcleo de Estudos Geoquímico e Laboratório de Isótopos Estáveis (NEG-LABISE) do departamento de Geologia da UFPE.

A Tabela 11 apresenta os valores de concentração de calcita e dolomita para ambas as amostras, utilizando as três técnicas empregadas na caracterização preliminar. Observa-se que os minerais predominantes no calcário e no dolomito são a calcita e a dolomita, respectivamente. É possível concluir a predominância dos mesmos minerais nas três técnicas analíticas empregadas. Contudo, houve uma variação nos valores da concentração dos minerais predominantes nas três técnicas. Para o calcário o DRX apresentou o menor valor de concentração de calcita, isso pode ter ocorrido devido à quantidade de minerais presentes em sua constituição, o que pode ter gerado uma imprecisão nos resultados. Por tanto, a concentração de calcita no calcário foi determinada pelo FRX e TG.

Para o dolomito, a menor quantidade de constituintes da amostra garante uma melhor precisão no resultado. No entanto, este diverge dos valores obtidos pelo FRX e TG. Como a decomposição térmica do dolomito está associada a dois eventos térmicos e a amostra contém dois minerais (calcita e dolomita) que apresentam essas decomposições, torna-se mais complexa a análise de concentração, sendo necessária uma série de considerações matemáticas. Isso indica que o resultado obtido pelo DRX é o mais confiável. Logo, pode-se dizer que a concentração de calcita no calcário, avaliada pela análise de FRX e TG, é de ~95%. Por sua vez, a concentração de dolomita na amostra de dolomito, determinada pela análise DRX, é de ~95%.

Tabela 11 – Comparação das concentrações de calcita e dolomita determinadas para as amostras de calcário e dolomito empregando diferentes técnicas analíticas.

Amostra	Constituinte	Concentração (%)		
		DRX	FRX	TG
Calcário	Calcita	86,9	94,0	95,5
	Dolomita	1,9	7,3	n.o.
Dolomito	Calcita	2,4	13,7	1,9
	Dolomita	95,1	84,6	87,8

n.o. – não observado

Além da caracterização mineralógica, química e das decomposições térmicas do calcário e dolomito, foram avaliadas as propriedades mecânicas (dureza e tenacidade à fratura) e as microestruturais (textura dos grãos). A Tabela 12 apresenta os valores de dureza, tenacidade à fratura e tamanho de grão obtidos por Pereira, Barros e Guzzo (2019). Os autores avaliaram as propriedades mecânicas realizando ensaios de indentação estática Vickers em placas polidas de ambos os materiais, aplicado carga de 50 gf por 15 s. O dolomito apresentou valor médio de dureza superior ao calcário. A dureza Vickers do calcário foi de $1,36 \pm 0,07$ GPa, enquanto a do

dolomito foi de $3,18 \pm 0,16$ GPa. Wond e Bradt (1992) observaram para a calcita dureza Knoop de 1,55 GPa, enquanto a dolomita apresentou valor de 3,28 GPa. Com isso, esses autores sugeriram que a calcita pode apresentar maior facilidade de fragmentação quando comparada à dolomita. Essas propriedades mostram que a dolomita pode apresentar maior resistência às deformações geradas por forças externas, como a moagem (WONG; BRADT, 1992). Para a tenacidade à fratura Pereira, Barros e Guzzo (2019) obtiveram valores, sendo o valor médio do calcário $0,37 \pm 0,11$ MPa*m^{0,5} e o dolomito $0,49 \pm 0,09$ MPa*m^{0,5}. Pela análise da textura dos materiais, realizada por microscopia ótica, os autores verificaram que o dolomito apresentou uma textura mais refinada, com tamanho de grãos médios de ~ 90 μ m, enquanto o calcário teve uma textura mais grossa, com grãos de ~ 2200 μ m. A Figura 30 apresenta a textura característica das amostras de calcário e dolomito analisadas. Ao comparar os tamanhos dos grãos e o tamanho da partícula de alimentação do moinho, sugere-se que as partículas de partida do calcário apresentam caráter monocristalino, já que o tamanho do grão é maior que o D_{90} da alimentação. No caso do dolomito os grãos são menores que a partícula, o que indica uma textura policristalina.

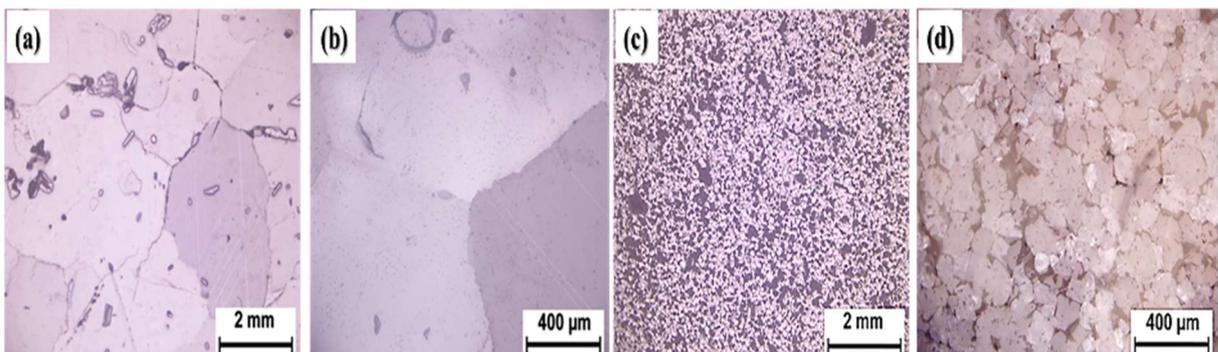
Tabela 12 - Valores das propriedades mecânicas obtidos por indentação estática com penetrador Vickers aplicando carga de 50 gf e o tamanho do grão do calcário e dolomito.

Amostra	H	K _{1c}	Tamanho do Grão
	GPa	MPa*m ^{0,5}	μ m
Calcário	$1,36 \pm 0,07$	$0,34 \pm 0,10$	2190 ± 1270
Dolomito	$3,18 \pm 0,16$	$0,41 \pm 0,08$	89 ± 27

H – dureza; K_{1c} – tenacidade à fratura.

Fonte: Adaptado, Pereira, Barros e Guzzo (2019).

Figura 30 – Textura característica das amostras de calcário (a, b) e dolomito (c, d) após polimento em aumentos de 40x (a, c) e 200x (b,d) no microscópio ótico Olympus BX51M.



Fonte: Adaptado, Pereira, Barros e Guzzo (2019).

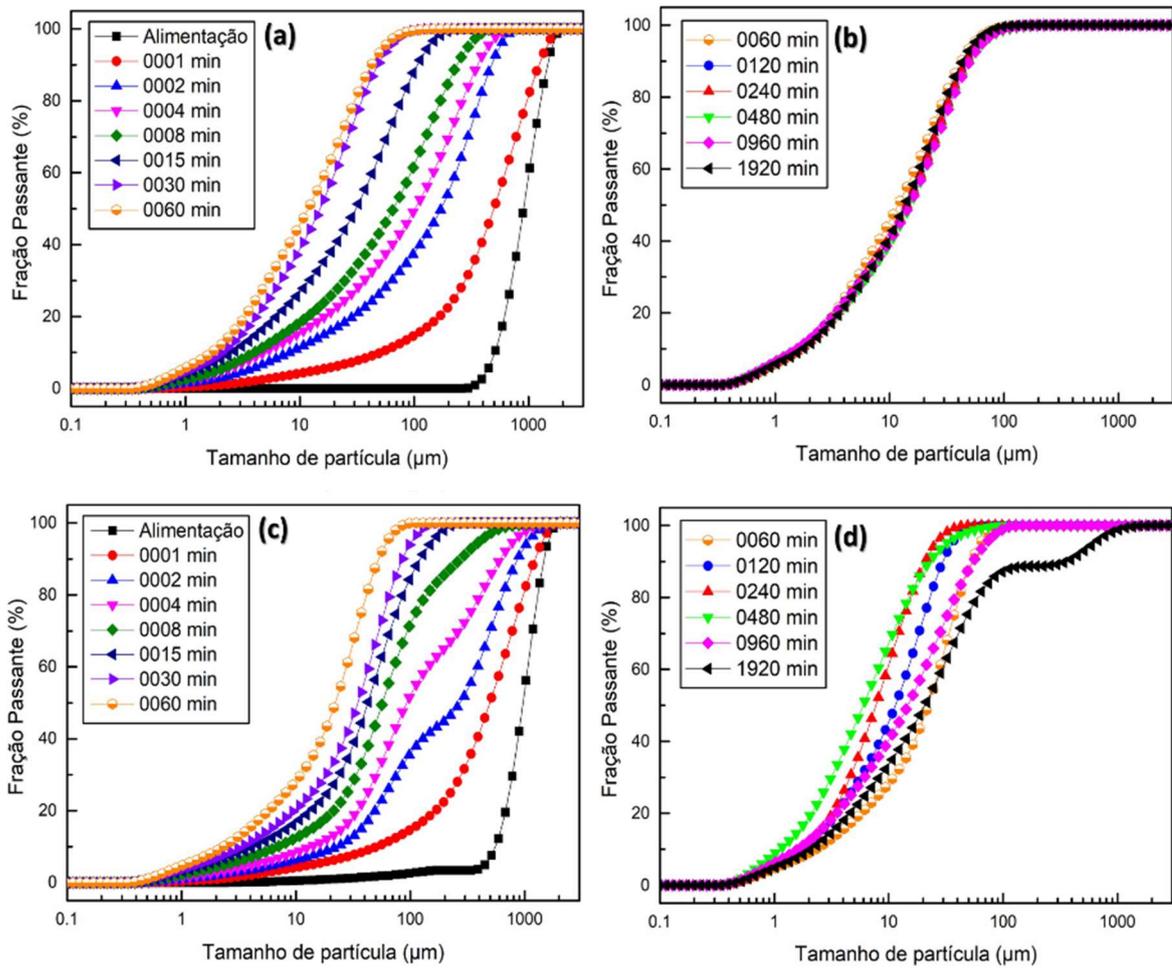
4.2 ANÁLISE DIMENSIONAL

4.2.1 Análise Qualitativa

As curvas de distribuição granulométrica da alimentação e das alíquotas moídas são apresentadas para mostrar, de forma qualitativa, a diferença entre os comportamentos das amostras de calcário e de dolomito em função do tempo de moagem. A Figura 31 apresenta a variação das curvas características de distribuição granulométrica das alíquotas de calcário e dolomito em tempos distintos de moagem. Observou-se no calcário dois comportamentos com o avanço dos tempos de moagem. Até 30 minutos de moagem, observou-se uma redução granulométrica. Esse efeito é caracterizado pelo deslocamento das curvas para a esquerda, o que indica uma redução do tamanho de partícula. A partir de 30 minutos, observa-se uma sobreposição das curvas mostrando que para tempos maiores de moagem não ocorre uma redução granulométrica significativa. Isso sugere uma estagnação da fragmentação em tempos de moagem > 30 minutos, para o calcário. Para o dolomito também se observa dois comportamentos diferentes. Até 480 minutos ocorre um gradativo deslocamento das curvas para a esquerda. A partir de 480 minutos, as curvas de distribuição apresentam um comportamento oposto ao observado anteriormente, deslocando-se para a direita. Isso caracteriza o aumento do tamanho de partícula, sugerindo a formação de aglomerados.

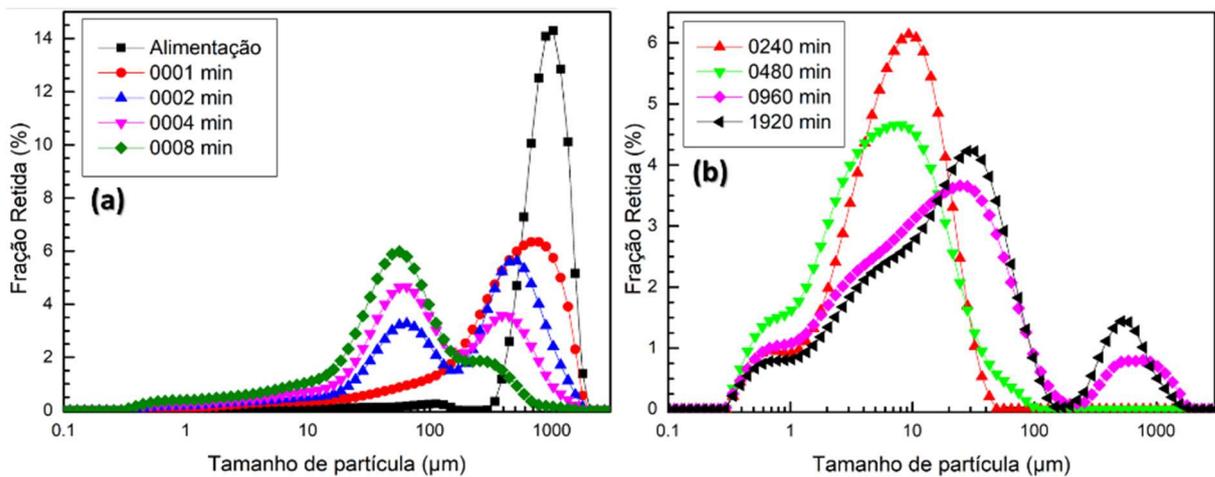
Além do deslocamento das curvas de distribuição granulométrica destaca-se também suas formas, em especial as do dolomito entre 1 e 8 minutos e entre 480 e 1920 minutos. O comportamento das curvas está associado à presença de partículas com granulometrias muito distintas, ou seja, um comportamento polidisperso. A Figura 32 apresenta curvas de fração retida das amostras de dolomito citadas anteriormente. Observa-se que as curvas apresentam um comportamento bimodal, o que caracteriza uma distribuição com mistura de duas populações granulométricas muito diferentes. Com isso, é possível dividir a curva em duas regiões: (i) com partículas finas ($< 100 \mu\text{m}$); (ii) com partículas grossas ($> 100 \mu\text{m}$). Com o aumento do tempo de 1 para 8 minutos, o intervalo da região fina e grossa da distribuição bimodal tornou-se gradualmente mais estreito, i.e., houve percentualmente um aumento das partículas finas e uma redução das partículas grossas, elemento que evidencia o processo de fragmentação. A partir de 960 minutos também é observado o caráter bimodal nas curvas de distribuição de tamanho de partícula. Neste caso, há uma redução percentual das partículas finas e um aumento das partículas grossas, o que está associado à formação dos aglomerados.

Figura 31 – Curvas de distribuição granulométrica da alimentação e das alíquotas moídas de calcário (a, b) e dolomito (c, d) entre 1 e 1920 minutos.



Fonte: Autor (2019).

Figura 32 – Comportamento bimodal das curvas da fração retida da amostra de dolomito em tempos distintos de moagem.



Fonte: Autor (2019).

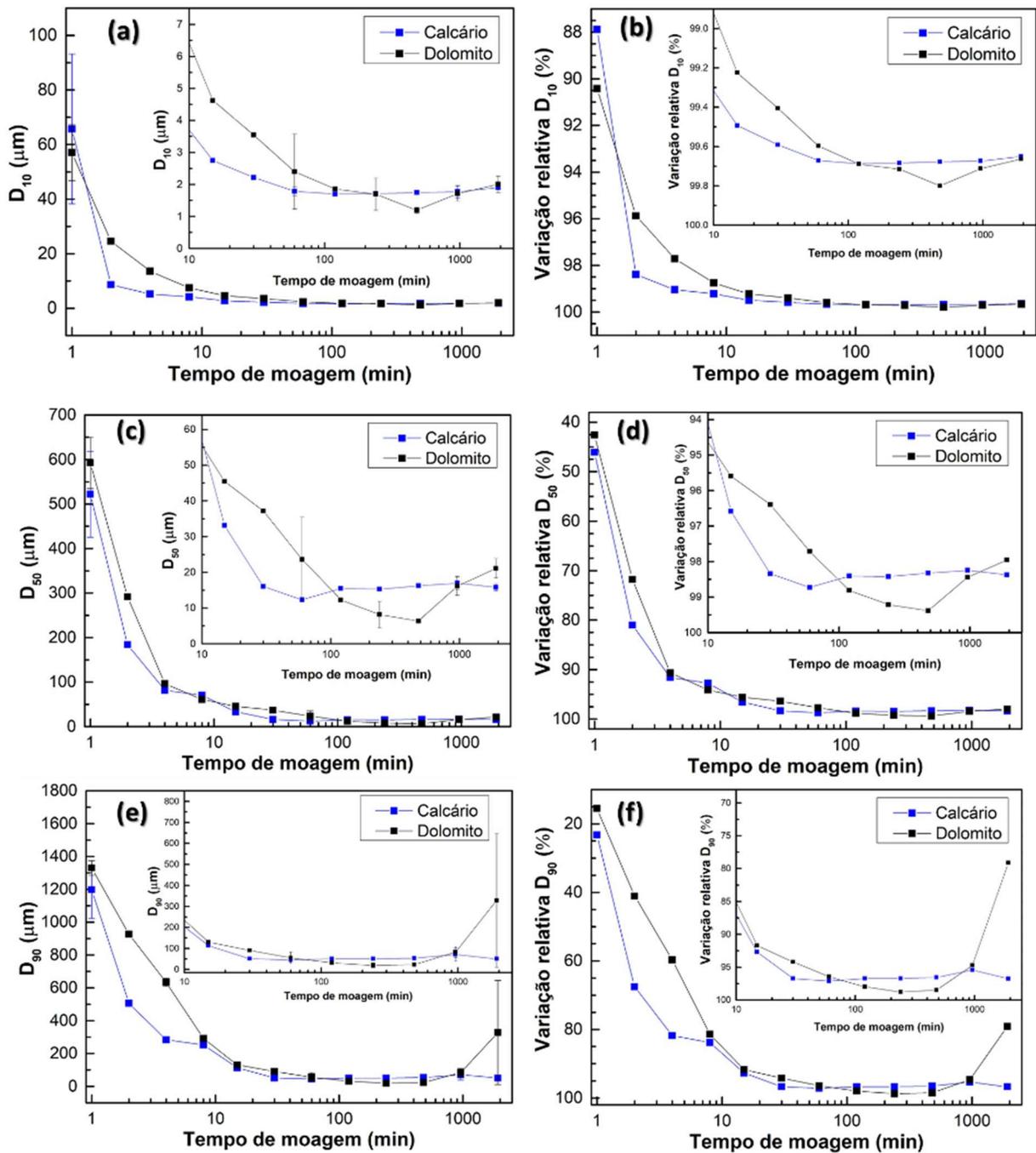
4.2.2 Diâmetros Característicos e Heterogeneidade da Distribuição

A Figura 33 apresenta os diâmetros característicos (D_{10} , D_{50} , D_{90}) e a variação relativa desses diâmetros das amostras de calcário e dolomito, em função do tempo de moagem. A variação relativa foi calculada tomando como referência os valores dos diâmetros característicos obtidos para a alíquota da alimentação de cada amostra, observados na Tabela 6.

Analisando quantitativamente, observa-se uma progressiva redução nos diâmetros característicos das partículas de ambas as amostras. Após 2 minutos de moagem, a redução do diâmetro médio das partículas (D_{50}) de calcário foi de 80% e, após 30 minutos, apresentou uma redução de ~98%. No dolomito, observa-se uma redução de 70% em 2 minutos de moagem e 96%, após 30 minutos. Embora, ambos os materiais tenham apresentado uma redução significativa, constata-se que em até 30 minutos de moagem o calcário apresentou maior facilidade à fragmentação que o dolomito. Considerando que o limite aparente de moagem seja o menor valor de D_{50} , observa-se que esses limites foram atingidos em tempos e granulometrias diferentes no calcário e dolomito. Para o calcário este limite foi atingido após 60 minutos com o D_{50} de $12,33 \pm 0,58 \mu\text{m}$, o que corresponde a uma redução de 98%. Para o dolomito, o limite aparente de moagem foi alcançado após 480 minutos, com D_{50} de $6,35 \pm 0,19 \mu\text{m}$, correspondendo a uma redução de 99%. Nota-se que os limites aparentes ocorreram nos tempos de moagem próximos da aglomeração do material, o que pode estar associado ao início da competição entre a redução de tamanho e a aglomeração das partículas.

Para o calcário, observa-se que em tempos superiores a 60 minutos de moagem há um aumento no valor de D_{50} (120 minutos) e em seguida uma estabilização, o que indica uma estagnação na taxa de fragmentação do material. No caso do dolomito, o aumento do tamanho de partícula se deu após 480 minutos de moagem. No entanto, diferentemente do calcário, o dolomito apresenta um contínuo aumento na granulometria até 1920 minutos. Esse aumento do D_{50} em função do tempo de moagem foi evidenciado por Guzzo, Santos e David (2014) e Barros et al. (2016), para o qual sugeriram como explicação a aglomeração das partículas submicrométricas.

Figura 33 – Diâmetros característicos das partículas e suas respectivas variações relativas em função do tempo de moagem do calcário e dolomito: D_{10} (a, b), D_{50} (c, d), D_{90} (e, f).

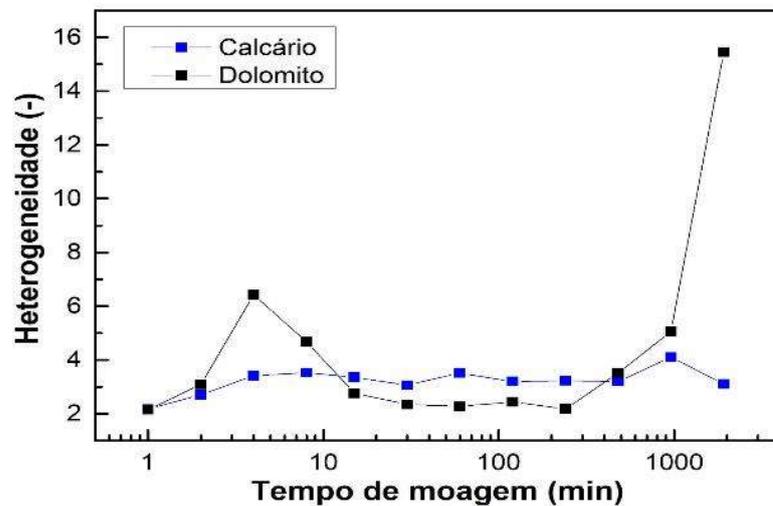


Fonte: Autor (2019).

A Figura 34 apresenta a variação da heterogeneidade na distribuição de tamanho de partícula das amostras de calcário e dolomito em função do tempo de moagem. Para o calcário, não se observa variação relevante na heterogeneidade com o aumento do tempo de moagem. Para o dolomito, é possível identificar três comportamentos distintos. Inicialmente, até o tempo de 15 minutos o dolomito apresentou uma heterogeneidade maior que a do calcário, isso está

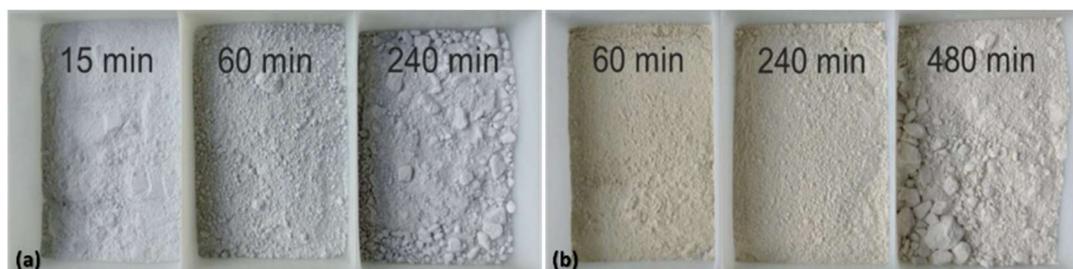
relacionado à presença de partículas com maiores diâmetros característicos, em comparação ao calcário (Figura 33). A partir de 15 minutos até 240 minutos, observou-se que o dolomito apresentou valores menores de heterogeneidade. Tal constatação pode sugerir que houve uma maior fragmentação do dolomito neste intervalo. Em tempos superiores a 240 minutos, verifica-se um aumento significativo na heterogeneidade do dolomito causado pelo aumento do D_{90} . A variação da heterogeneidade das amostras indicou que, com o avanço do tempo de moagem, a fragmentação das partículas mais finas (D_{10}) apresentou uma baixa variação. No entanto, as partículas D_{90} aumentaram acentuadamente. Esse comportamento reafirma o início da aglomeração de partículas. A Figura 35 mostra imagens do produto da moagem do calcário e dolomito em tempos distintos, o que reitera os resultados obtidos pelos diâmetros característicos. Além disso, cabe destacar que embora ambos os materiais aglomerem, o aumento significativo no valor do D_{90} observado no tempo de 1920 minutos, indica que o dolomito apresenta uma aglomeração mais intensa que o calcário.

Figura 34 – Heterogeneidade da distribuição do tamanho de partícula das amostras de calcário e dolomito, em função do tempo de moagem.



Fonte: Autor (2019).

Figura 35 – Imagens do produto da moagem do calcário (a) e dolomito (b) em moinho planetário de bolas a 300 rpm em tempos distintos.



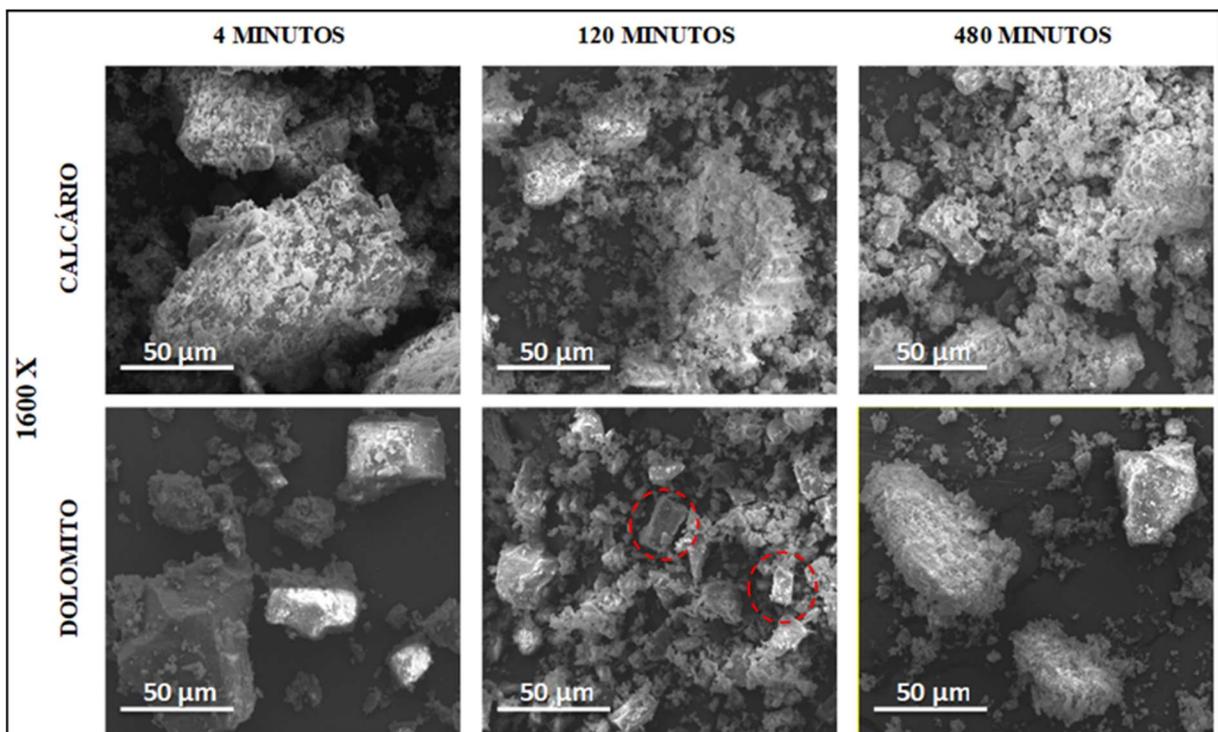
Fonte: Autor (2019).

4.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA

4.3.1 Análise Qualitativa

A Figura 36 apresenta micrografias eletrônicas das alíquotas de calcário e dolomito, moídas por 4, 120 e 480 minutos. A partir dela, verifica-se que o aumento do tempo de moagem apresenta uma significativa redução no tamanho de partícula. No entanto, no tempo de 120 minutos, o calcário apresenta a formação de partículas maiores, indicando um processo de aglomeração. Nesse mesmo tempo de moagem no dolomito, observa-se que ainda há a presença de partículas com morfologia romboédrica. Após 480 minutos de moagem, observa-se no dolomito o efeito da aglomeração. Ao comparar os tamanhos dos aglomerados das amostras, é possível observar que os do dolomito são maiores, sugerindo que a aglomeração no dolomito é mais intensa. Esses resultados corroboram a variação do diâmetro médio, analisado no item anterior. O fato de o dolomito apresentar uma aglomeração mais intensa, sugere que a reatividade química das partículas ultrafinas do dolomito seja maior que a do calcário.

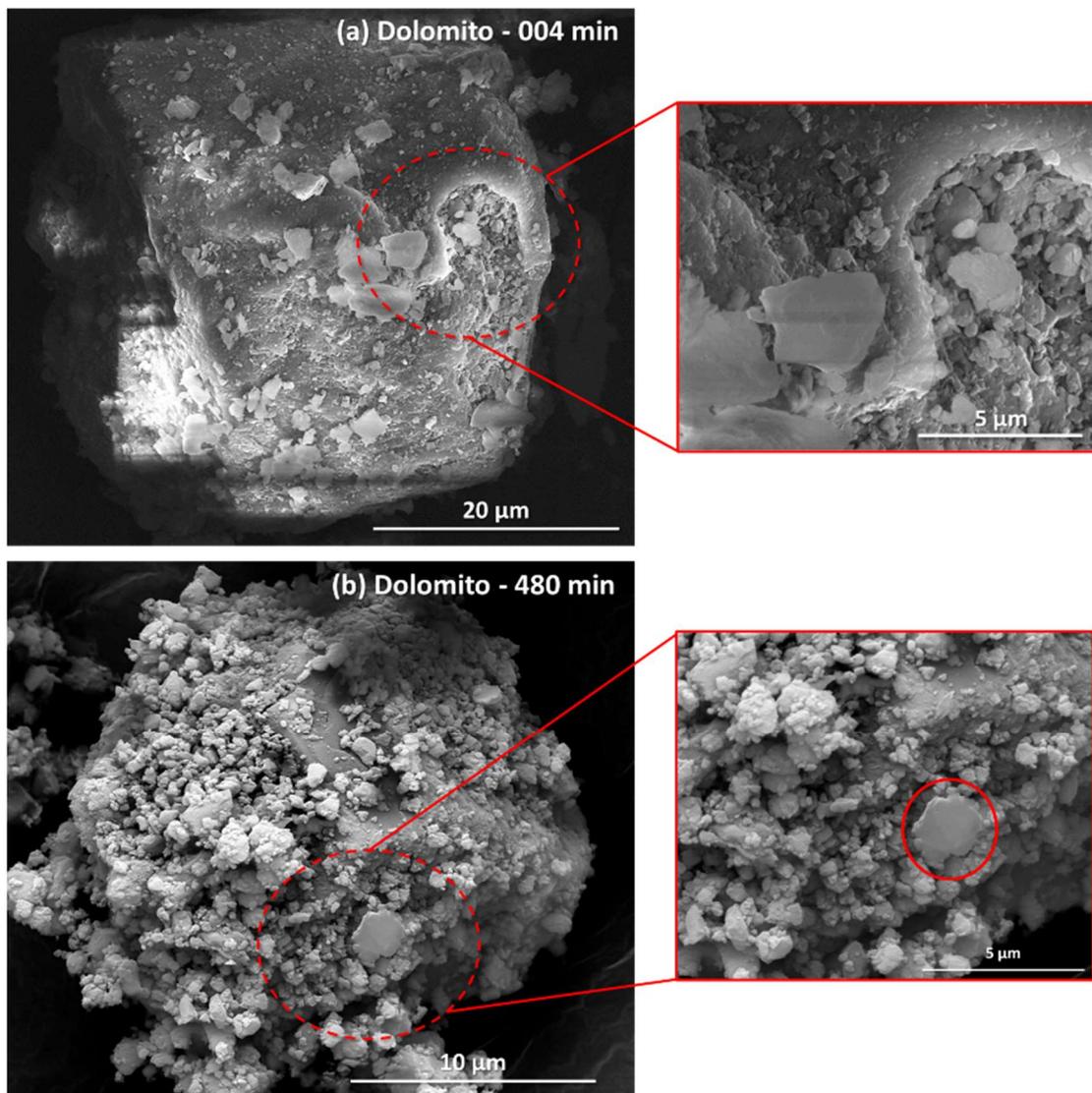
Figura 36 – Micrografias eletrônicas das alíquotas de calcário e dolomito moídas por 4, 120 e 480 minutos em moinho planetário a 300 rpm.



Fonte: Autor (2019).

A Figura 37 apresenta partículas de dolomito moída por 4 e 480 minutos. Pode-se observar que as partículas finas tendem a recobrir as partículas quebradas de maior tamanho, gerando desta forma o aglomerado. Esse efeito transforma a morfologia das partículas, tornando-as mais arredondadas. Na Figura 37(b), nota-se um aglomerado em forma de placa, isso pode ter ocorrido devido à colisão do corpo moedor sobre a partícula. A compactação de partículas submicrométricas sobre as partículas mais grossas consome a energia mecânica dos corpos moedores, o que pode reduzir à eficiência da cominuição das partículas.

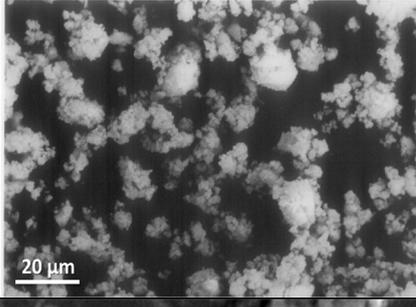
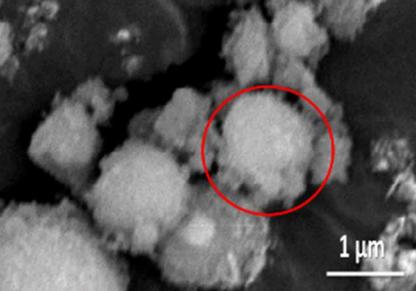
Figura 37 – Micrografia eletrônica de amostras de dolomito moídas por 4 (a) e 480 (b) minutos. Destaque em partículas finas recobrendo a partícula maior da amostra de 4 e 480 minutos.



Fonte: Autor (2019).

A Figura 38 apresenta micrografias retiradas da literatura, as quais apresentam amostras moídas por um grande período. Ao comparar as micrografias, observa-se que as partículas de todos os materiais são predominantemente arredondadas. Gammage et al (1983), Ramasamy et al (2009) e Li et al (2014) relacionaram essa característica com a aglomeração das partículas submicrométricas. Pode-se perceber que o aumento do tempo de moagem combinado com a forma de processamento interfere no tamanho do aglomerado. Portanto, é possível afirmar, com os resultados obtidos neste estudo, que as alíquotas moídas acima de 60 e 480 minutos de calcário e dolomito, respectivamente, são compostas por uma quantidade significativa de aglomerados. As imagens auxiliam na compreensão dos efeitos observados na Figura 33. Dada a semelhança entre os aglomerados, pode-se concluir que a aglomeração é um fenômeno observado na moagem ultrafina a seco em tempos prologados.

Figura 38 – Micrografias eletrônicas do produto da moagem ultrafina de calcita e dolomita obtidas por diferentes autores evidenciando a formação de aglomerados.

Material/Condição	Micrografia	Referência / Diâmetro do aglomerado
Calcita Moinho vibratório Tempo de moagem: 720 h		Li et al 2014 Aglomerado: ~5 µm
Dolomita Moinho convencional de bolas Tempo de moagem: 70 h		Gammage et al 1983 Aglomerado: ~10 µm
Dolomita Moagem manual em almofariz Tempo de moagem: 192 h		Ramasamy et al 2009 Aglomerado: ~1,5 µm

Fonte: Autor (2019).

4.3.2 Tamanho dos Aglomerados e Porosidade

A

Figura 39 apresenta a variação da área superficial específica (S) das partículas cominuídas medidas por granulometria a laser (GL) e por BET. Inicialmente, ao comparar os valores de S do GL e BET, observa-se uma ordem de grandeza de aproximadamente 10 vezes. Para os valores obtidos com GL (

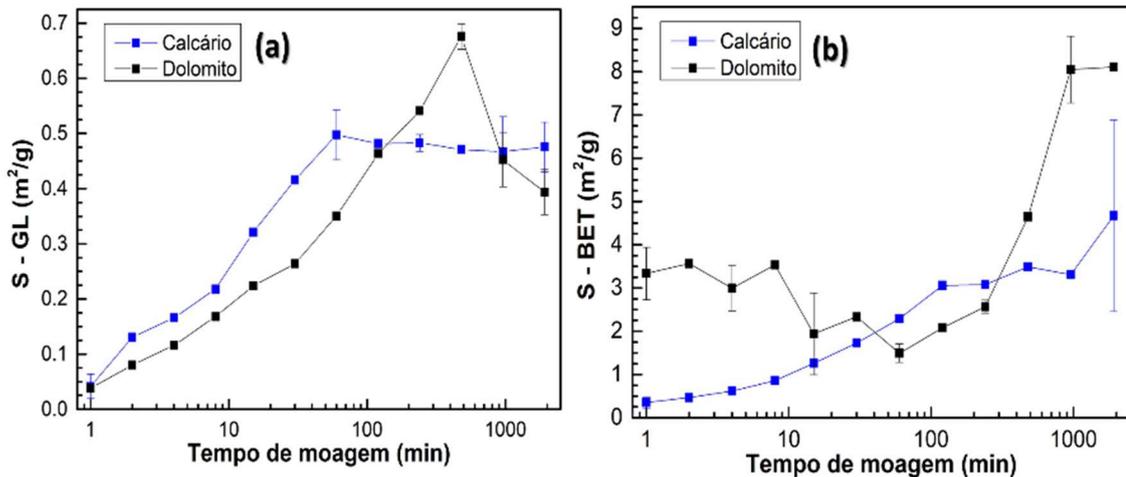
Figura 39(a)) observa-se que o aumento do tempo de moagem provoca um aumento nos valores de S das duas amostras. No entanto, a variação de S sofre uma mudança em seu comportamento após os respectivos limites aparentes de moagem terem sido atingidos. Para o calcário, S se mantém constante após 60 minutos. Para o dolomito observa-se uma redução no valor de S após 480 minutos. De forma qualitativa, a mudança de comportamento após 60 minutos para o calcário e 480 minutos para o dolomito pode ser observada por meio das micrografias eletrônicas apresentadas na Figura 36. Essa análise mostrou que, ao formar o aglomerado, há uma alteração na área superficial específica das partículas. Logo, sugere-se que esta é a causa da mudança de comportamento observada na

Figura 39(a).

Pela análise por BET (

Figura 39(b)) constata-se que o S do calcário apresenta três comportamentos distintos. Primeiramente, observa-se um aumento progressivo de S até 120 minutos. Entre os tempos de 120 e 960 minutos ocorre uma estabilização da área superficial, assim como na análise por GL . Por fim, no tempo de 1920 minutos, verifica-se um crescimento de S , o que pode indicar uma redução no tamanho de partícula. No caso do dolomito, notam-se dois comportamentos diferentes. O comportamento observado entre 1 e 60 minutos, isto é, a redução de S com o aumento do tempo de moagem, pode ser explicada pelas curvas de absorção e dessorção (Item 3.3.2). As amostras até 60 minutos de moagem não apresentaram a sobreposição das curvas de absorção e dessorção de N_2 , o que indica que esses resultados não são confiáveis para a análise. Por este motivo, foram empregados na análise de porosidade apenas os resultados obtidos a partir de 60 minutos de moagem. Com isso, é possível evidenciar que o S do dolomito apresenta um crescimento contínuo até o tempo de 960 minutos. De 960 minutos a 1920 minutos observa-se uma estabilidade, podendo tal dado estar associado à formação intensa de aglomerados.

Figura 39 – Variação da área superficial específica (S) medida por granulometria a laser (a) e BET (b) das partículas de calcário e dolomito em função do tempo de moagem.



Fonte: Autor (2019).

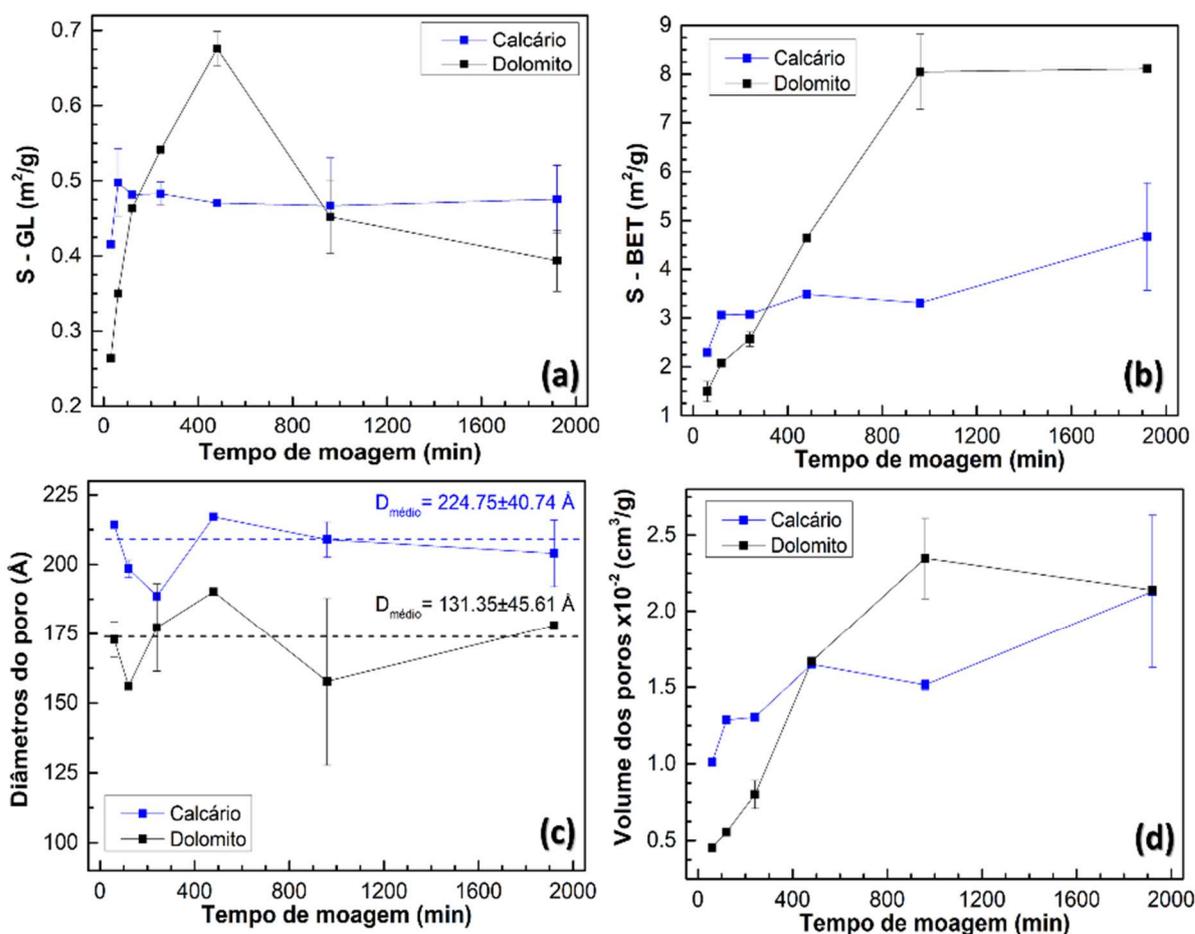
A Figura 40 apresenta a variação dos valores de área superficial específica obtidos pelo GL e BET, o diâmetro médio e o volume total dos poros do calcário e dolomito em função do tempo de moagem. Por motivo de comparação tanto o calcário quanto o dolomito foram limitados entre 60 e 1920 minutos.

Para ambos os materiais, observou-se que o aumento do tempo de moagem não provocou uma variação significativa no diâmetro médio dos poros. Consta-se que os valores do diâmetro dos poros do calcário foram sistematicamente maiores que os do dolomito. O calcário apresenta valor médio de $224,75 \pm 40,74 \text{ \AA}$ e o dolomito de $131,35 \pm 45,61 \text{ \AA}$. Isso pode indicar que não houve uma maior compactação dos aglomerados com o avanço do tempo de moagem. Em relação a 60 minutos, a redução do diâmetro médio dos poros foi de $\sim 5\%$ e $\sim 1\%$, para calcário e dolomito, respectivamente, após 1920 minutos.

O aumento do volume total dos poros em função do tempo de moagem foi progressivo para o calcário até 1920 minutos. Para o dolomito esse aumento foi contínuo até 960 minutos, em 1920 minutos não houve uma variação relevante, indicando uma estabilização do volume dos poros. Embora o diâmetro dos poros não tenha aumentado, ficou claro que ocorreu o aumento do seu volume total. Tal fato demonstra que houve um aumento quantitativo dos poros, os quais, mesmo sendo de tamanhos semelhantes, somam um maior volume. O volume total dos poros aumentou após 1920 minutos $\sim 100\%$ e $\sim 350\%$, respectivamente, para o calcário e dolomito, em comparação a 60 minutos. Portanto, pode-se afirmar que o aumento do tempo de

moagem provoca o crescimento no número total de poros e consequentemente, contribui para o aumento da área superficial específica. Isso pode explicar por que mesmo com a presença de aglomerados ocorre o aumento contínuo da área superficial do dolomito, em especial na amostra do dolomito.

Figura 40 – Área superficial específica com GL (a) e BET (b), diâmetro médio (c) e volume total (d) dos poros das alíquotas moídas de calcário e dolomito, em função do tempo de moagem.



Fonte: Autor (2019).

4.4 MODIFICAÇÃO ESTRUTURAL

4.4.1 Tamanho de Cristalito e Deformação Plástica

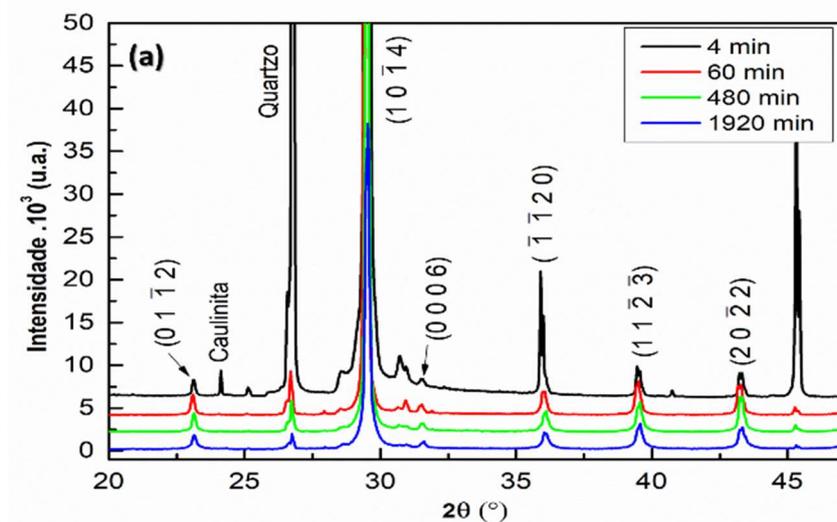
A Figura 41 apresenta os difratogramas das amostras moídas nos tempos de 4, 60, 480 e 1920 minutos do calcário e dolomito. Nessa figura os picos de difração estão indexados aos respectivos planos cristalinos.

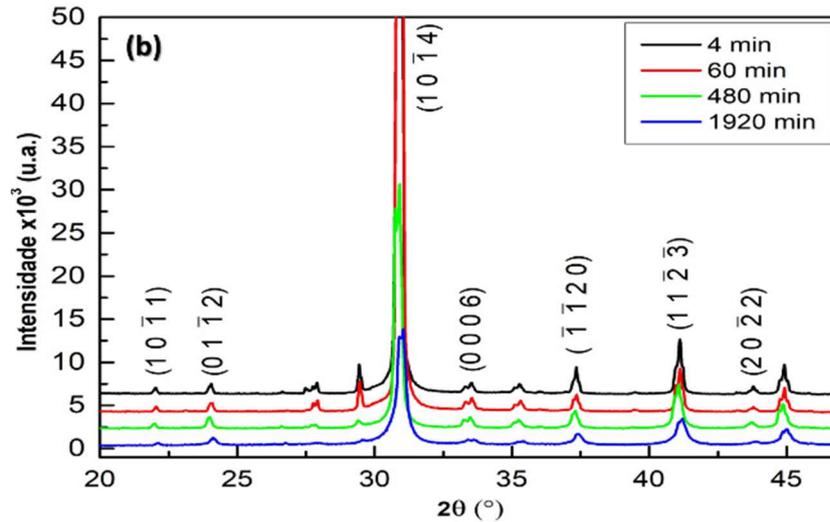
Ao analisar qualitativamente os planos cristalinos da calcita na amostra de calcário, observa-se que os picos de difração associados a estes planos (Figura 41(a)) sofrem uma

redução nas suas intensidades do tempo de 4 minutos para o de 60 minutos, destacam-se os planos $(10\bar{1}4)$ e $(\bar{1}\bar{1}20)$. Este efeito indicia que houve uma alteração na estrutura cristalina da calcita em tempos elevados. Pela micrografia eletrônica (Figura 42(a)), pode-se observar que as partículas de calcita moída por 4 minutos apresentam morfologia romboédrica, sugerindo que a estrutura da calcita sofreu poucas deformações nos menores tempos de moagem. A partir de 60 minutos não foram verificadas variações significativas nas intensidades dos picos, sugerindo que a moagem não gerou modificações estruturais significativas na calcita. No dolomito, observou-se que os picos de difração associados aos planos cristalinos da dolomita (Figura 41 (b)) apresentaram uma redução gradativa com o aumento do tempo de moagem. Na

Figura 42(b) também se nota a estrutura romboédrica da dolomita após 4 minutos de moagem. No tempo de 1920 minutos todos os picos apresentaram uma redução expressiva, o que pode sugerir uma intensa modificação estrutural.

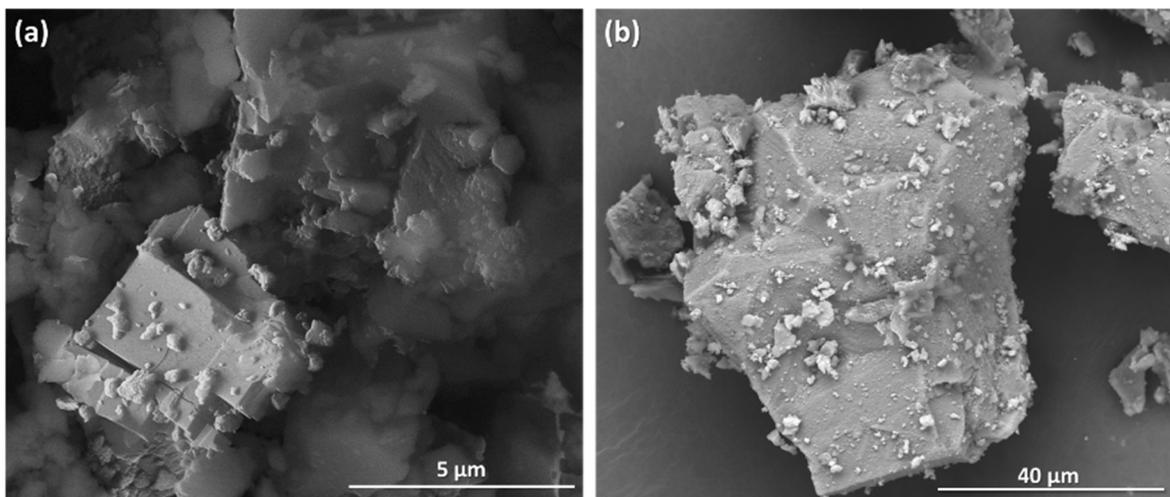
Figura 41 – Difractogramas característicos do calcário (a) e dolomito (b) moídos por 4, 60, 480 e 1920 minutos de moagem. Os principais picos de difração foram indexados pelos planos da calcita (a) e dolomita (b).





Fonte: Autor (2019).

Figura 42 – Micrografias eletrônicas do calcário (a) e dolomito (b), processados por 4 minutos.

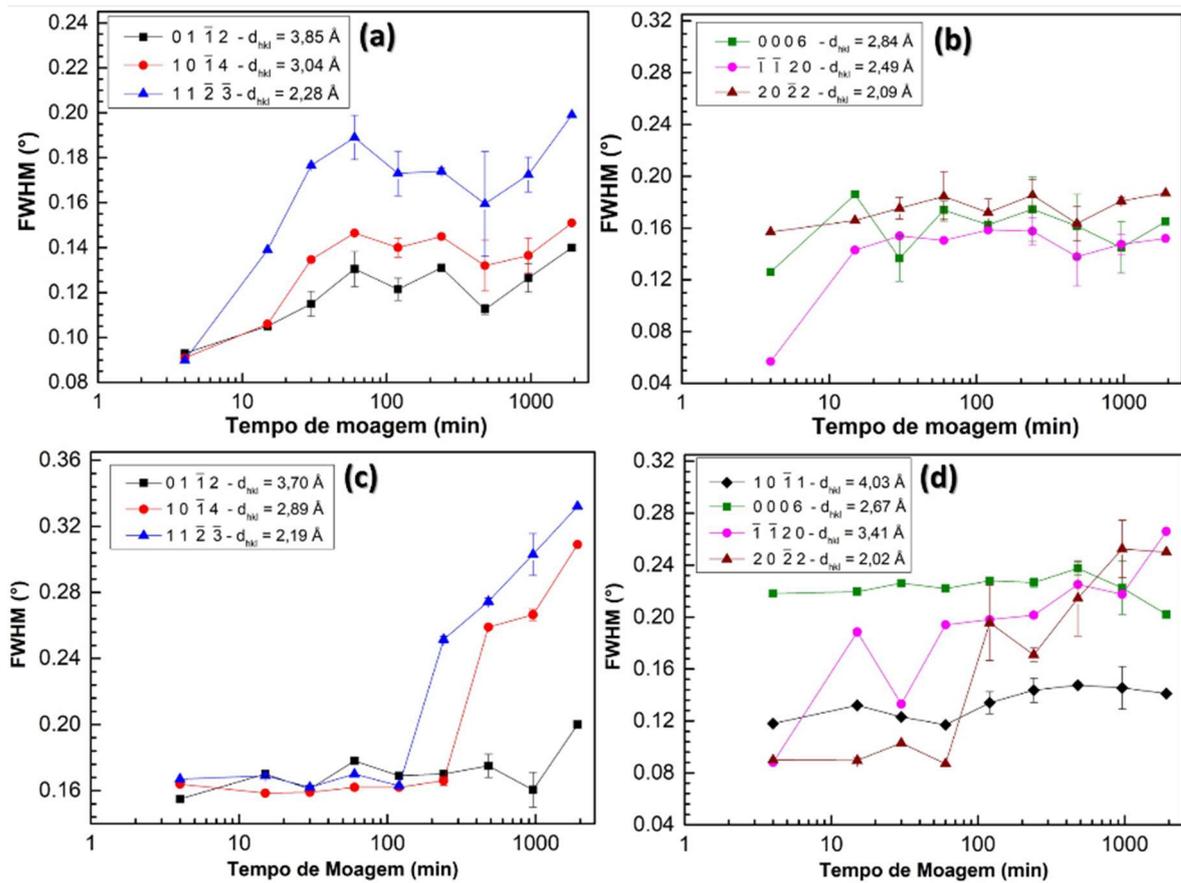


Fonte: Autor (2019).

A Figura 43 apresenta a variação da largura à meia altura (FWHM) dos principais picos de difração associados aos planos cristalinos da calcita e dolomita, nas amostras de calcário e dolomito, respectivamente. Para o calcário, observou-se que os picos relacionados aos planos $(01\bar{1}2)$, $(10\bar{1}4)$ e $(11\bar{2}\bar{3})$ da calcita apresentaram um aumento do FWHM até 60 minutos de moagem. Após 60 minutos, observa-se que os valores de FWHM são estatisticamente iguais até o tempo de 1920 minutos. Guzzo, Tino e Santos (2015), embora tenham observado uma variação entre os FWHM da calcita quando compararam valores de extremos, i.e., o FWHM do material processado em um mesmo tempo, mas com velocidade de revolução 3 vezes maior, concluíram que a calcita não apresentou variação significativa nos valores de FWHM, sugerindo que a modificação estrutural não foi relevante. Para o dolomito, observa-se que os valores de FWHM dos picos de difração associados aos planos $(01\bar{1}2)$, $(10\bar{1}4)$ e $(11\bar{2}\bar{3})$ da

dolomita são constantes até o tempo de 120 minutos. A partir de 120 minutos estes planos apresentam um crescimento expressivo dos valores de FWHM. Consta-se que os planos (0006), ($\bar{1}\bar{1}20$) e ($20\bar{2}2$), no calcário, e os planos ($10\bar{1}1$) e (0006), no dolomito, não apresentaram uma variação expressiva do FWHM com o aumento do tempo de moagem, ao compará-los com os demais planos estudados. Com isso, os planos ($01\bar{1}2$), ($10\bar{1}4$) e ($11\bar{2}\bar{3}$) de ambas as amostras foram empregados nas análises quantitativas do tamanho de cristalito (D_c) e deformação plástica (ϵ) da estrutura cristalina.

Figura 43 – Variação da largura e meia altura dos picos de difração da calcita no calcário (a, b) e dolomita no dolomito (c, d).



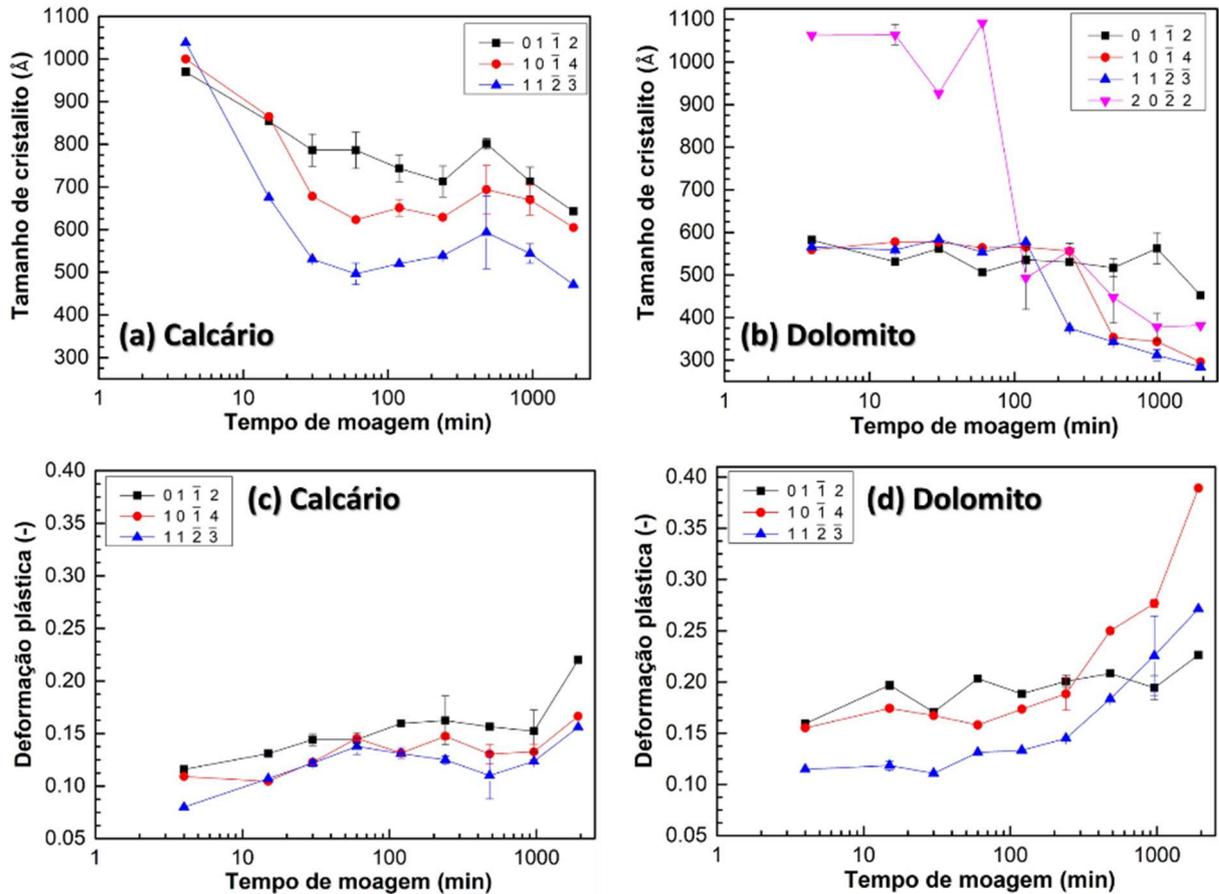
Fonte: Autor (2019).

A Figura 44 apresenta a variação do tamanho do cristalito (D_c) e da deformação plástica de planos da calcita e dolomita, nas amostras de calcário e dolomito, respectivamente. A Tabela 13 apresenta os valores da média do D_c e ϵ dos planos ($10\bar{1}4$) e ($11\bar{2}\bar{3}$) para os tempos distintos de moagem. A partir dessas médias, foi realizada a análise quantitativa da variação dos parâmetros D_c e ϵ . Para o calcário (Figura 44(a)), verificou-se uma redução do D_c de ~45% no

tempo de 60 minutos em relação ao tempo de 4 minutos. Para os tempos superiores a 60 minutos não houve uma variação significativa. Isso ocorre pois no período de 1920 minutos houve uma variação de apenas ~4 % em relação ao tempo de 60 minutos. Por sua vez, o ϵ (Figura 44(c)) não apresentou variação significativa, com exceção do tempo de 1920 minutos. Neste tempo houve um aumento de ~70% em relação a 4 minutos. Porém, em uma análise geral, o calcário não apresentou modificações estruturais relevantes em função do aumento do tempo de moagem.

Para o dolomito (Figura 44(b)), inicialmente pode-se observar que o plano (20 $\bar{2}2$) apresentou uma redução de ~60% do D_c em 1920 minutos, sendo bastante expressiva ao compará-la aos demais. Nota-se que os planos (10 $\bar{1}4$) e (11 $\bar{2}3$) apresentam uma estabilidade entre 4 e 60 minutos, determinada por uma variação de ~1%. Em tempos maiores que 120 minutos há um decaimento significativo no D_c , atingindo uma redução de ~50% no tempo de 1920 minutos. Observa-se que há uma variação da deformação plástica a partir de 60 minutos para os mesmos planos. A variação observada do ϵ em 1920 minutos foi de ~145% em relação a 4 minutos, o que indica possíveis modificações estruturais. Cabe destacar que de 60 a 240 minutos há um aumento de ϵ de ~10%, e que entre 240 e 1920 minutos existiu um aumento de ~110%. Isso indica que as deformações plásticas foram concentradas majoritariamente nos maiores tempos de moagem. Ao comparar D_c e ϵ verifica-se que a redução do tamanho do cristalito foi acompanhada pelo aumento das deformações plásticas. Com isso, é possível indicar que as modificações estruturais geradas pela ação mecânica da moagem foram mais significativas no dolomito, principalmente nos tempos onde foi observada a presença da aglomeração.

Figura 44 – Variação do tamanho de cristalito e da deformação plástica nos planos da calcita no calcário (a, b) e dolomita no dolomito (c, d).



Fonte: Autor (2019).

Tabela 13 – Médias dos tamanhos dos cristalitos (D_c) e deformações plásticas (ϵ) dos planos ($10\bar{1}4$) e ($11\bar{2}3$) das amostras de calcário e dolomito em tempos distintos de moagem.

Tempo de moagem (min)	D_c (Å)		ϵ	
	Calcário	Dolomito	Calcário	Dolomito
4	1019,4±27,1	562,3±4,6	0,095±0,021	0,135±0,028
60	559,8±89,8	558,6±7,3	0,142±0,005	0,145±0,019
240	584,0±63,7	465,8±127,8	0,136±0,016	0,167±0,031
480	643,5±70,9	348,2±7,1	0,120±0,014	0,217±0,047
960	607,2±89,1	327,7±22,6	0,128±0,006	0,251±0,036
1920	537,9±94,7	290,0±8,5	0,161±0,007	0,330±0,083

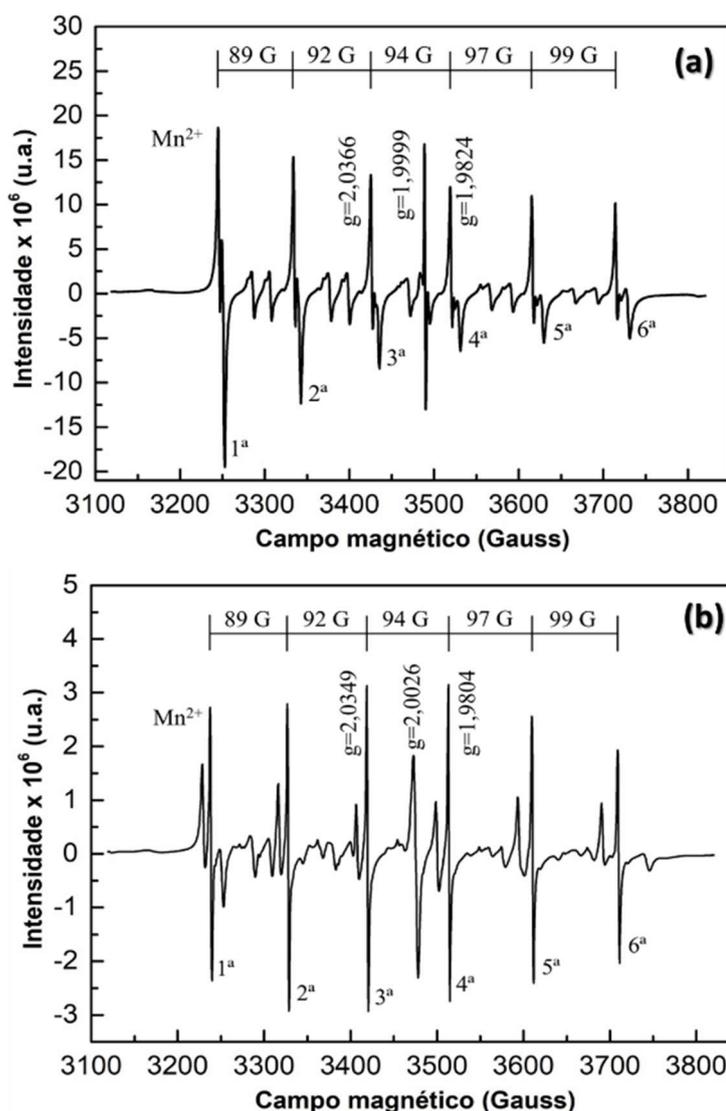
Fonte: Autor (2019).

4.4.2 Defeitos Paramagnéticos

Foram identificados dois tipos de sinais nos espectros RPE dos materiais em estudo. A Figura 45 apresenta os sinais característicos do calcário e dolomito moídos por 30 minutos e irradiados com 5 kGy na condição central 1. Observa-se a presença do sexteto de hiperfinas do

íon Mn^{2+} provavelmente substituindo os cátions Ca^{2+} e/ou Mg^{2+} nas estruturas da calcita e dolomita. Além disso, na região entre a terceira e quarta hiperfina de Mn^{2+} , com distância de 94 G, nota-se a presença de sinal cujo fator g é 1,9999 e 2,0026, para o calcário e dolomito, respectivamente. Esses sinais foram observados somente nas amostras moídas e irradiadas.

Figura 45 – Sinais RPE característicos do calcário (a) e dolomito (b) moídos por 30 min e irradiado com 5 kGy, medida na condição central 1, mostrando a estrutura hiperfina Mn^{2+} e os sinais com fator g = 1,9999 (calcário) e g = 2,0026 (dolomito).



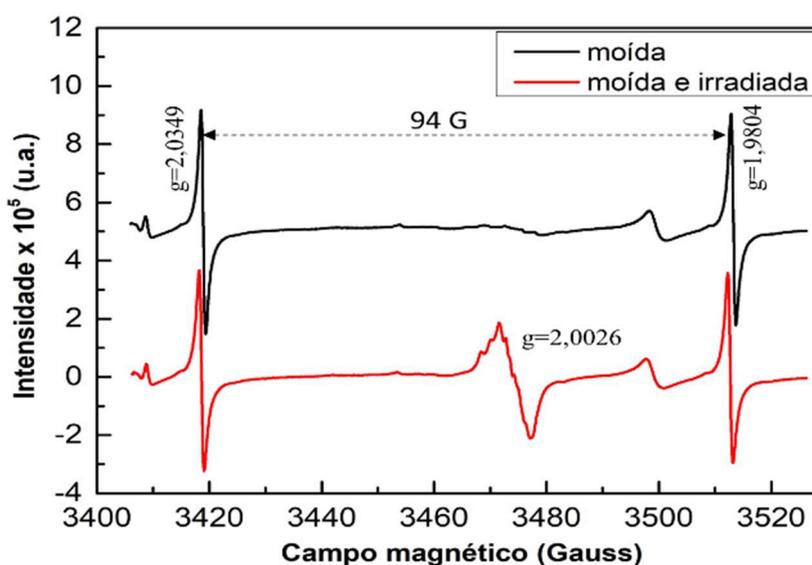
Fonte: Autor (2019).

A Figura 46 mostra a região central dos espectros RPE de partículas de dolomito moído por 30 minutos antes e depois de serem irradiadas com 5 kGy. Em ambos os casos foi observada a estrutura hiperfina associada à presença do Mn^{2+} . Entre a terceira e quarta linha do sexteto do Mn^{2+} , separados por 94 G, verificou-se a presença de um sinal RPE apenas nas amostras moídas

e irradiadas. Este mesmo efeito foi observado nas amostras de calcário. Guzzo, Santos e David (2014) observaram a formação de um sinal RPE em amostras de calcário moídas e irradiadas, sugerindo que a ação mecânica da moagem pode ter induzido defeitos pontuais na estrutura da calcita.

A Figura 47 mostra o efeito da moagem em tempos distintos sobre os espectros RPE das amostras de calcário e dolomito. Qualitativamente observou-se que houve uma redução na intensidade dos sinais das hiperfinas do Mn^{2+} com o aumento do tempo de moagem em ambas as amostras. A Tabela 14 apresenta as intensidades da 3ª e 4ª hiperfina do Mn^{2+} e a intensidade dos sinais formados após moagem e irradiação γ . Observa-se que há uma redução progressiva das intensidades das duas hiperfinas do Mn^{2+} em função do tempo de moagem. A redução entre os tempos de 30 e 480 minutos é de $\sim 30\%$ e $\sim 40\%$ para o calcário e dolomito, respectivamente. Isso sugere que os sítios cristalinos onde encontra-se o Mn^{2+} na estrutura da calcita e dolomita são alterados com o aumento do tempo de moagem, o que pode indicar modificações estruturais localizadas.

Figura 46 – Região entre a 3ª e 4ª hiperfina de Mn^{2+} do espectro RPE do dolomito moído por 30 minutos, antes e depois da irradiação gama com 5 kGy.



Fonte: Autor (2019).

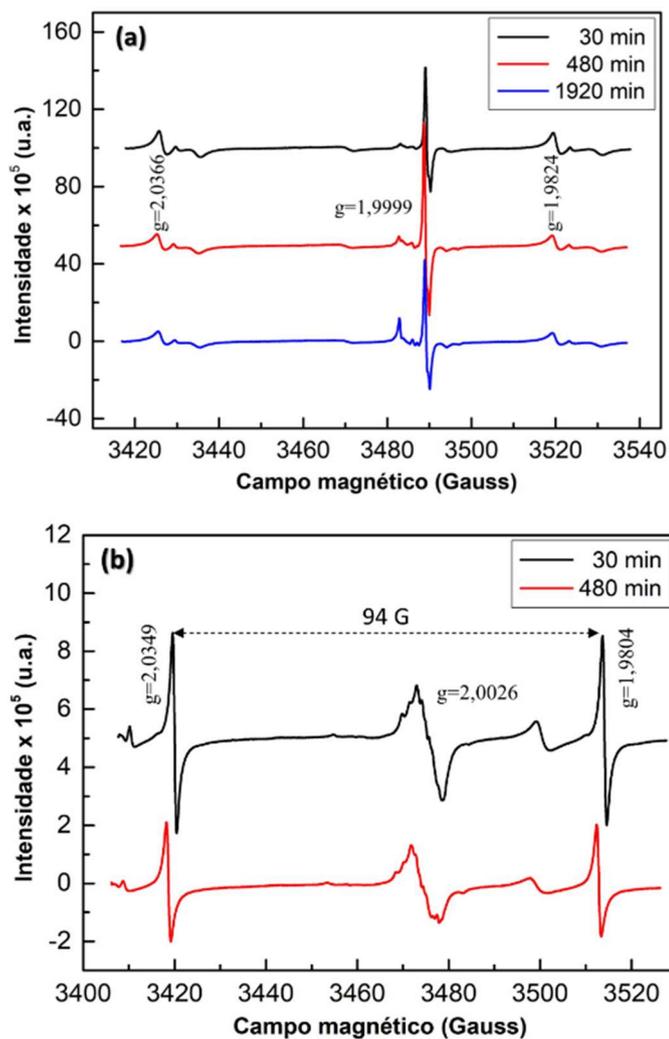
Para o calcário observa-se a formação de um sinal RPE caracterizado pelo fator $g = 1,9999$ entre a 3ª e 4ª hiperfina do Mn^{2+} . Como seu fator g é menor que o do elétron livre (2,0023) esse sinal RPE pode ser associado a uma armadilha de elétrons. A natureza do defeito

paramagnético induzido pela ação mecânica da moagem ultrafina parece ser a mesma observada por Maniatis e Mandi (1992). Esses autores observaram em amostras irradiadas de mármore (calcário metamórfico) pulverizado, um sinal RPE com fator $g = 2.0003$. Eles atribuíram esse sinal RPE a centros de defeitos produzidos pela cominuição das partículas e preenchidos com elétrons após a irradiação. Ao comparar com a literatura o valor do fator g das armadilhas de elétrons (1,9999) induzidas pela moagem, o mesmo não corresponde nem aos radicais de carbonato como o CO_3^{3-} ($g = 2,0013$), CO_3^- ($g = 2,0051$) e CO_2^- ($g = 2,0032$) nem aos radicais de impurezas aniônicas típicos em calcita irradiada como SO_3^- , SO_2^- e NO_3^{2-} . De acordo com Ikeya (1993), a fragmentação suave na preparação de amostras de carbonatos de cálcio para a datação empregando a espectroscopia RPE pode causar sinal com fator $g = 2.0001$. Isso sugere que este defeito seja o precursor do defeito paramagnético em $g = 1.9999$ relacionado à fragmentação das partículas. Analisando quantitativamente as intensidades dos sinais do calcário pela Tabela 14 observa-se que as intensidades do sinal RPE mostram um aumento de 30 para 480 minutos e uma redução de 480 para 1920 minutos. Esse comportamento pode ser causado pelo tamanho de partícula das amostras.

No dolomito observa-se que o sinal induzido pela moagem é caracterizado pelo fator $g = 2,0026$, diferente do fator g do calcário. Como neste caso o fator g é próximo do fator g do elétron livre, esse sinal também é relacionado ao aprisionamento dos elétrons. Constata-se uma redução na intensidade do sinal $g = 2,0026$ na amostra de 480 minutos, em comparação à intensidade em 30 minutos. Wertz et al (1957) observaram que os elétrons dos íons associados ao centro F interagiram constantemente com o Mg^{2+} formando o MgO^- . Esse defeito apresenta fator g próximo ao do elétron livre (2,0023). Comparando o fator g do centro F e o obtido neste estudo para o dolomito moído e irradiado, pode-se sugerir que suas naturezas são semelhantes.

Devido a problemas técnicos no equipamento de espectroscopia RPE, não foi possível avançar no estudo dos defeitos paramagnéticos gerados pela moagem. Por isso, questões como a diferença observada entre as naturezas dos defeitos paramagnéticos do calcário ($g = 1,9999$) e do dolomito ($g = 2,0026$) e a possível relação desses defeitos com o processo de aglomeração das partículas ultrafinas, ainda não foram analisadas em detalhe.

Figura 47 – Região entre a 3ª e 4ª hiperfina de Mn^{2+} do espectro RPE do calcário e dolomito em tempos distintos de moagem. Amostras irradiadas com 5 kGy.



Fonte: Autor (2019).

Tabela 14 – Variação da intensidade dos sinais associados a 3^a e 4^a hiperfina do Mn²⁺ e do sinal de fator g 1,9999 (calcário) e g 2,0026 (dolomito).

Sinal	Tempo de moagem (min)	Calcário	Dolomito
		Intensidade x10 ⁵ (u.a.)	
3 ^a hiperfina Mn ²⁺	30	12,04	6,9
	480	8,05	4,1
	1920	6,68	n.a.
4 ^a hiperfina Mn ²⁺	30	10,95	6,52
	480	7,22	3,85
	1920	6,04	n.a.
g = 1,9999	30	64,06	n.o.
	480	99,62	n.o.
	1920	66,82	n.o.
g = 2,0026	30	n.o.	3,96
	480	n.o.	2,67
	1920	n.o.	n.a.

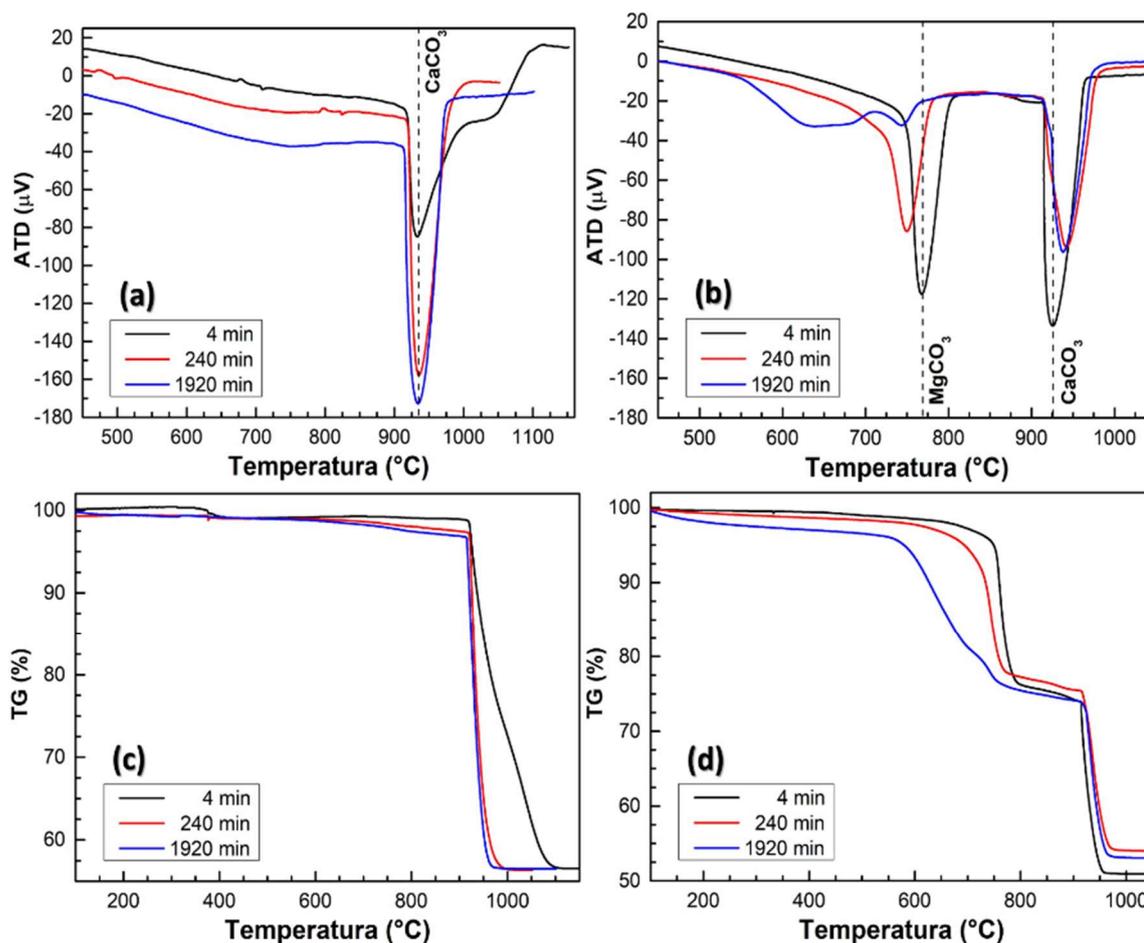
n.o. – não observado; n.a. – não analisado

Fonte: Autor (2019).

4.5 CONSEQUÊNCIAS NA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

A Figura 48 apresenta as curvas termodiferenciais (ATD) da alimentação e das alíquotas moídas durante 480 minutos das amostras de calcário e dolomito. Qualitativamente, as curvas ATD indicam que não há variação significativa nas temperaturas de decomposição do CaCO_3 , observada entre 800°C e 900°C no calcário. No caso do dolomito, a decomposição do CaCO_3 apresentou uma pequena variação para a direita, ou seja, o evento térmico ocorreu em temperaturas mais elevadas. Ainda sobre o dolomito, nota-se uma redução na temperatura de calcinação de MgCO_3 (entre 700°C e 800°C) com o aumento do tempo de moagem. Além disso, constata-se a formação de um novo evento térmico anterior ao do MgCO_3 nos maiores tempos de moagem (≥ 960 minutos). Com relação às análises de TG, constatou-se para o calcário que o aumento do tempo de moagem modificou a forma da curva. Esse resultado mostra que à homogeneização das partículas, ou seja, à adequação granulométrica é importante para a análise ($< 100 \mu\text{m}$). No caso do dolomito, verificou-se que nos maiores tempos de moagem há uma alteração na região da curva TG relativa à decomposição térmica do MgCO_3 . Esse efeito também foi observado por Kristóf e Juhász (1993), o que corrobora os resultados obtidos neste estudo.

Figura 48 – Curvas características de ATD (a, b) e TG (c, d) de amostras de calcário (a, c) e dolomito (b, d) moídas por 4, 240 e 1920 minutos.

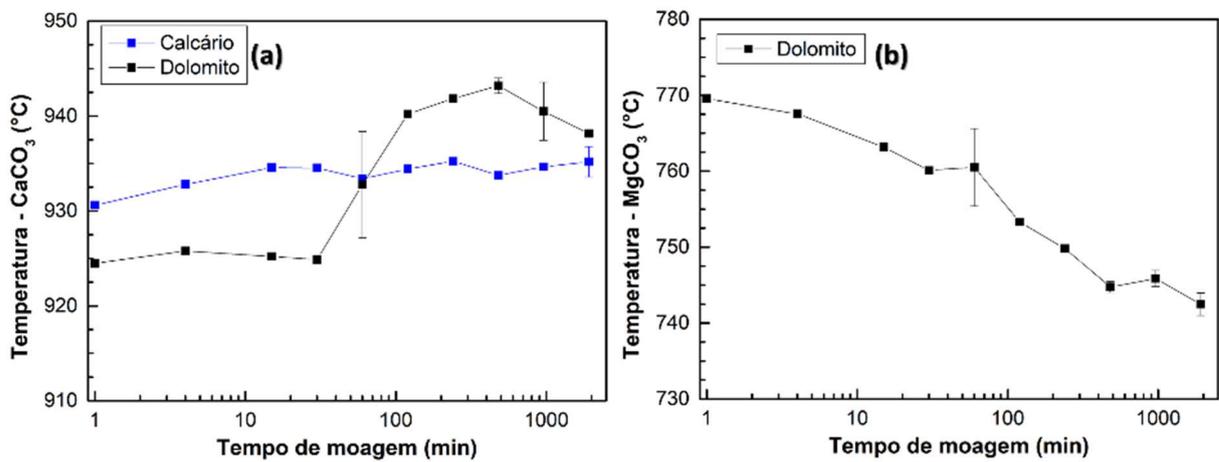


Fonte: Autor (2019).

A Figura 49 mostra a variação das temperaturas de decomposição térmica presentes nas amostras de calcário e dolomito em função do tempo de moagem. Pode-se observar que a temperatura de decomposição térmica do CaCO₃ no calcário não sofreu alteração significativa com o aumento do tempo de moagem, apresentando valor médio de $933,91 \pm 1,39$ °C. Para o dolomito, verifica-se a formação de dois patamares de temperatura em função do tempo de moagem. Para tempos de moagem até 30 minutos, constata-se uma temperatura média de $925,08 \pm 0,56$ °C, já para os tempos ≥ 120 minutos, observa-se temperatura média de $940,77$ °C. Essa variação de ~ 20 °C observada entre os patamares pode estar relacionada ao efeito da sinterização das partículas ultrafinas em alta temperatura. A Figura 50 mostra imagens da morfologia do calcário natural e do calcário calcinado analisada por Ontiveros-Ortega, Ruiz-Agudo e Ontiveros-Ortega (2018). A sinterização é entendida como um processo que gera uma forte atração entre partículas quando ativadas termicamente e ocorre, majoritariamente, em materiais particulados. Por isso, ao aumentar a área superficial específica há uma maior probabilidade de produzir áreas sinterizadas (THÜMMLER; OBERACKER, 1993). Com a formação de camadas sinterizadas o CO_{2(g)} que deveria ser liberado à atmosfera fica

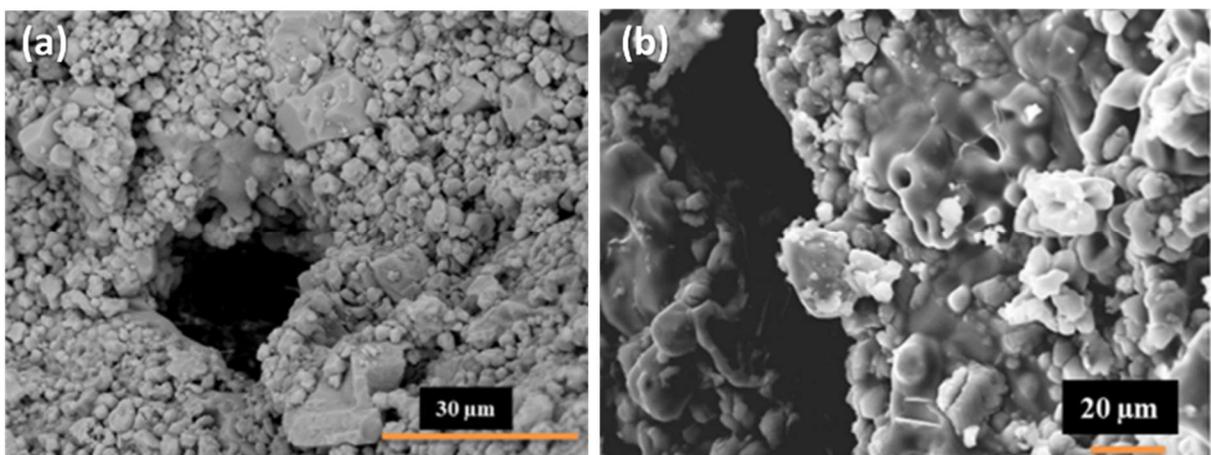
aprisionado, aumentando a pressão parcial de $\text{CO}_{2(g)}$ sobre as partículas, o que reduz a velocidade da reação (STANMORE; GILOT, 2005). Vale ressaltar que a dolomita ao ser calcinada libera duas vezes mais $\text{CO}_{2(g)}$ que a calcita, podendo ser o motivo pelo qual esse comportamento só tenha sido observado na amostra de dolomito. Além disso, a temperatura de decomposição do MgCO_3 na amostra de dolomito sofreu uma redução de $\sim 30^\circ\text{C}$ no tempo de 1920 minutos ($742,49 \pm 1,47^\circ\text{C}$) de moagem em relação a temperatura 1 minuto ($769,56^\circ\text{C}$).

Figura 49 - Variação da temperatura de decomposição térmica do carbonato de cálcio (a) e do carbonato de magnésio (b) em função do tempo de moagem.



Fonte: Autor (2019).

Figura 50 – Amostras de calcário antes (a) e após (b) a calcinação em forno rudimentar com temperatura variando entre 900 e 1100°C .

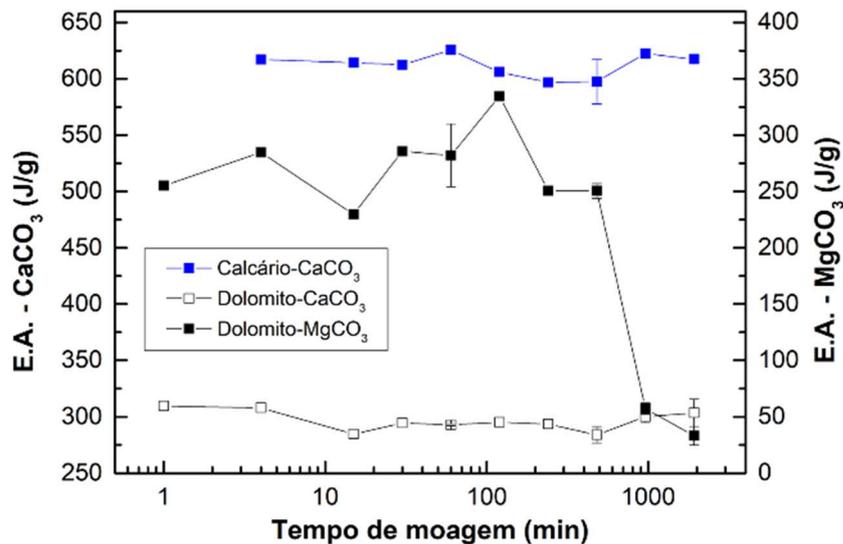


Fonte: Ontiveros-Ortega, Ruiz-Agudo e Ontiveros-Ortega (2018)

A Figura 51 apresenta as variações das energias de ativação das decomposições térmicas no calcário e dolomito, em função do aumento do tempo de moagem. Pode-se notar que não houve uma variação significativa na decomposição do carbonato de cálcio para ambas as

amostras. No calcário observa-se um valor médio de $612,11 \pm 10,20$ °C e no dolomito de $296,56 \pm 8,70$ J/g. No entanto, constatou-se no dolomito uma redução de ~40% da energia de ativação do evento térmico do carbonato de magnésio, na amostra moída por 1920 minutos.

Figura 51 - Variação da energia de ativação da reação da decomposição térmica do carbonato de cálcio e magnésio em função do tempo de moagem.



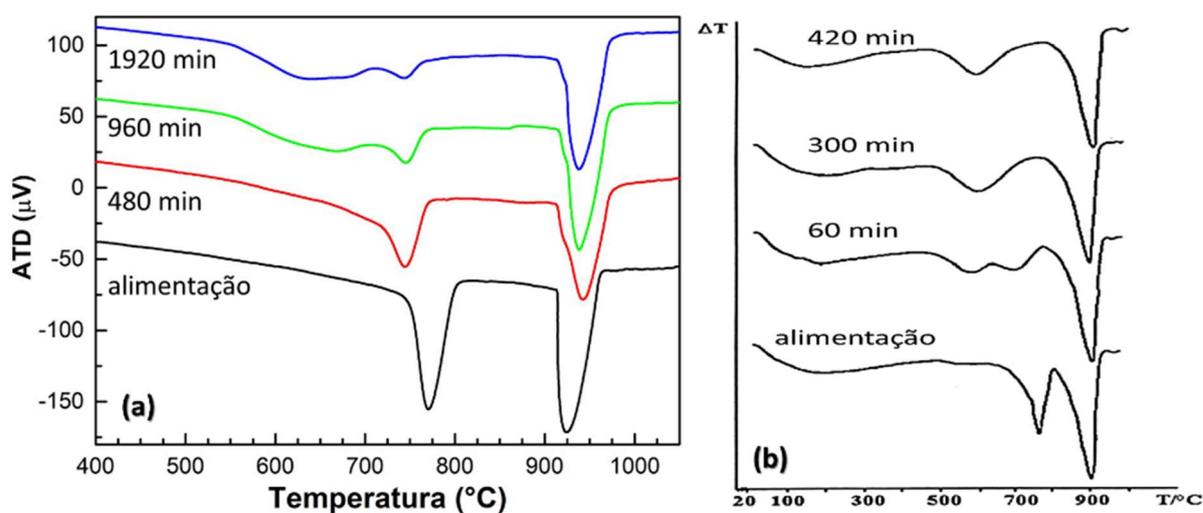
Fonte: Autor (2019).

Portanto, o aumento do tempo de moagem gerou efeitos distintos nas amostras em estudo. No calcário não foi verificada uma variação significativa tanto na temperatura de decomposição térmica, quanto na sua energia de ativação. O processamento do calcário apenas adequou a granulometria do material para a realização das análises. Porém, para o dolomito foi observado uma variação significativa na curva de calcinação do carbonato de magnésio. Como no dolomito não ficou claro se apenas a granulometria do material gerou tais alterações, sugere-se que essas possam ser decorrentes de outro efeito.

A Figura 52 apresenta as curvas ATD da alimentação e das alíquotas moídas em tempos a partir de 480 minutos. Notou-se a formação de um novo evento térmico a partir do tempo de 960 minutos próximo ao da decomposição do MgCO₃ com temperatura de ~650 °C. Percebeu-se que a formação desse novo evento ocorreu de forma simultânea com a diminuição do evento do carbonato de magnésio, o que acarretou a redução de sua energia de ativação. Esse efeito observado nas curvas ATD da amostra de dolomito difere das anomalias térmicas que resultam apenas da diminuição do tamanho de partícula. Quando o tamanho de partícula é o fator de controle para o mineral, um decréscimo gradual da temperatura de decomposição geralmente é observado com a diminuição do tamanho das partículas (BRADLEY; BURST; GRAF, 1953).

Com isso, sugere-se que a formação desse novo evento térmico está relacionada com as modificações estruturais oriundas da ação mecânica da moagem. Kristóf-Makó e Juhász (1999) identificaram uma alteração na dissociação térmica próxima ao do MgCO_3 do dolomito, ao processá-lo em moinho planetário nos tempos de 1 a 7 horas. Os autores relacionaram essa alteração do evento térmico com modificações pontuais e/ou da rede cristalina da dolomita, o que ajudou a explicar o comportamento observado neste trabalho.

Figura 52 – Variação entre as curvas ATD do dolomito das alíquotas da alimentação e moídas em tempos distintos.

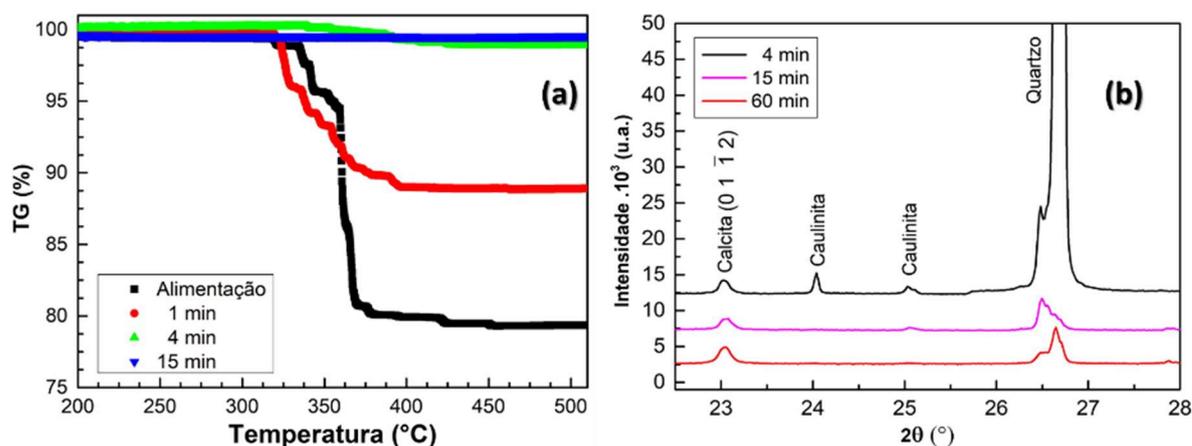


Fonte: Autor (2019) e Kristóf-Makó e Juhász (1999).

A Figura 53 apresenta as curvas TG da amostra de calcário entre as temperaturas de 200 e 500 °C e difratogramas de raios X na região dos picos da caulinita. Observou-se que nos menores tempos de moagem, embora não fosse possível analisar a decomposição da calcita, a curva TG mostrou uma perda de massa próxima a temperatura de 350 °C. Essa perda de massa fora da faixa de temperatura de calcinação dos carbonatos indica que um outro mineral está reagindo ao processo térmico. A faixa de temperatura analisada caracterizou a desidratação do mineral caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Juntamente com a perda de massa foi observado o desaparecimento do pico de difração da caulinita em tempos elevados de moagem, sugerindo que a caulinita pode estar sofrendo uma decomposição térmica (desidratação) durante o processo de moagem. No entanto, neste caso a reação ocorre exclusivamente devido à ação mecânica da moagem, tendo em vista que o pote de moagem não atinge temperaturas superiores a 50°C. Hamzaoui et al 2014, mostraram que ao processar caulinita, utilizando um moinho de planetário a intensidade dos picos de difração característicos do mineral diminuem

gradualmente com o aumento do tempo de moagem, sugerindo modificações estruturais, sendo mais uma evidência das possíveis modificações estruturais geradas pela moagem ultrafina.

Figura 53 – Detalhes das curvas TG do calcário destacando a perda de massa na temperatura de 350°C (a) e dos difratogramas de raios X de alíquotas moídas entre 4 e 60 minutos.



Fonte: Autor (2019).

4.6 ANÁLISE CONJUNTA

As Tabela 15 e 17 sintetizam os resultados da caracterização dimensional, das modificações estruturais e das propriedades térmicas das amostras de calcário e dolomito moídas a partir de 30 minutos pois, para os menores tempos de moagem, não foi observado efeito significativo em vários parâmetros analisados. Dentre os diâmetros característicos foi escolhido o D_{90} pois representa de forma mais evidente a formação dos aglomerados. A área superficial específica analisada pelo BET também é um parâmetro relevante na avaliação dimensional dos aglomerados. Para a avaliação das modificações estruturais foram utilizados os parâmetros deformação plástica (ϵ) e tamanho do cristalito (D_c), obtidos a partir dos planos $(10\bar{1}4)$ e $(10\bar{2}\bar{3})$. Também foi considerada a intensidade dos sinais RPE gerados pela ação da moagem. Por fim, foi selecionada a energia de ativação dos eventos térmicos para avaliar as variações nas propriedades térmicas dos dois materiais. Os resultados apresentados nestas tabelas são correlacionados nas figuras a seguir.

Tabela 15 – Síntese dos resultados da caracterização dimensional e estrutural de ultrafinos de calcário produzidos em moinho planetário entre 30 e 1920 minutos a 300 rpm e efeito na energia de ativação da decomposição térmica.

Tempo de moagem (min)	GL	BET	DRX (10 $\bar{1}$ 4)		DRX (11 $\bar{2}$ 3)		RPE g=1,9999	ATD-TG
	D ₉₀ (μm)	S (m ² /g)	ε (-)	Dc (Å)	ε (-)	Dc (Å)	Intensidade x10 ⁵	Ea (J/g)
30	51,3	1,7	0,123	678,2	0,122	530,8	64,06	612,4
60	45,2±0,3	2,3	0,145	623,3	0,138	496,3	-	625,6±4,2
120	51,1	3,0±0,1	0,131	651,4	0,131	520,1	-	605,9
240	51,0±0,5	3,1	0,147	629,1	0,125	538,9	-	596,8
480	53,6	3,5	0,130	693,7	0,110	593,3	99,62	597,4±20
960	71,5±32,3	3,3±0,1	0,133	670,2	0,124	544,1	-	622,4±3
1920	50,9±3,8	4,7±2,2	0,166	604,9	0,156	471,0	66,82	617,3±2

GL – Granulômetro a laser: D₉₀, diâmetro característico

BET – S, área superficial específica

DRX – Difração de raios X: ε, deformação plástica; Dc, tamanho do cristalito

RPE – Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

ATD-TG – Análise termodiferencial e termogravimétrica: Ea, energia de ativação do CaCO₃

Fonte: Autor (2019).

Tabela 16 – Síntese dos resultados da caracterização dimensional e estrutural de ultrafinos de dolomito produzidos em moinho planetário entre 30 e 1920 minutos a 300 rpm e efeito na energia de ativação da decomposição térmica.

Tempo de moagem (min)	GL	BET	DRX (10 $\bar{1}$ 4)		DRX (11 $\bar{2}$ 3)		RPE (g=2,0026)	ATD-TG
	D ₉₀ (μm)	S (m ² /g)	ε (-)	Dc (Å)	ε (-)	Dc (Å)	Intensidade x10 ⁵	Ea (J/g)
30	91,0	-	0,167	577,0	0,111	583,3	3,96	612,9
60	56,0±28,0	1,5±0,2	0,158	563,8	0,131	553,4	-	575,0
120	31,7	2,1	0,173	565,3	0,133	577,4	-	629,6
240	19,4±11,4	2,6±0,1	0,188	556,1	0,145	375,3	-	544,0
480	23,53±0,7	4,6	0,250	353,2	0,184	543,2	2,67	534,5
960	83,31±27,0	8,0±0,8	0,277	343,6	0,226	311,7	-	357,2
1920	328,22±317,1	8,1	0,389	296,1	0,271	284,0	-	336,5

GL – Granulômetro a laser: D₉₀, diâmetro característico

BET – S, área superficial específica

DRX – Difração de raios X: ε, deformação plástica; Dc, tamanho do cristalito

RPE – Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica

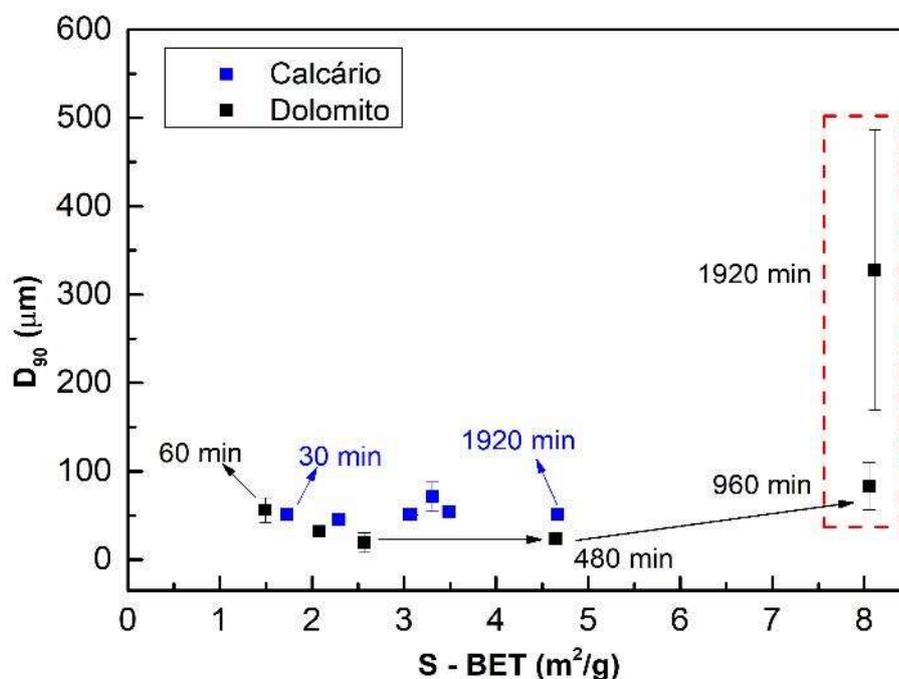
ATD-TG – Análise termodiferencial e termogravimétrica: Ea, energia de ativação do MgCO₃ + CaCO₃

Fonte: Autor (2019).

A Figura 54 mostra a variação do D_{90} em função da área superficial específica (S-BET). O calcário não apresenta uma variação significativa dos valores de D_{90} com o aumento de S, apresentando como valor médio 53,5±8,3 μm. Para o dolomito, observa-se uma estabilidade do

D_{90} , com valor médio de $44,3 \pm 14,8 \mu\text{m}$, com o aumento de S até o tempo de 480 minutos. Entre 480 e 960 minutos, verifica-se um aumento de S , $\sim 70\%$ e de 3,5 vezes no valor de D_{90} . Nos tempos de 960 e 1920 minutos, o dolomito apresenta uma estabilização na área superficial com valor médio de $8,1 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$. No entanto, em relação ao tempo de 480 minutos, há um aumento de 4 vezes para o tempo de 960 minutos e de 15 vezes para o tempo de 1920 minutos. Esses comportamentos mostram que no tempo de 960 minutos ocorre a formação de aglomerados e que em 1920 minutos a aglomeração das partículas ultrafinas torna-se mais intensa, atingindo D_{90} próximo ao observado na amostra moída por 8 minutos.

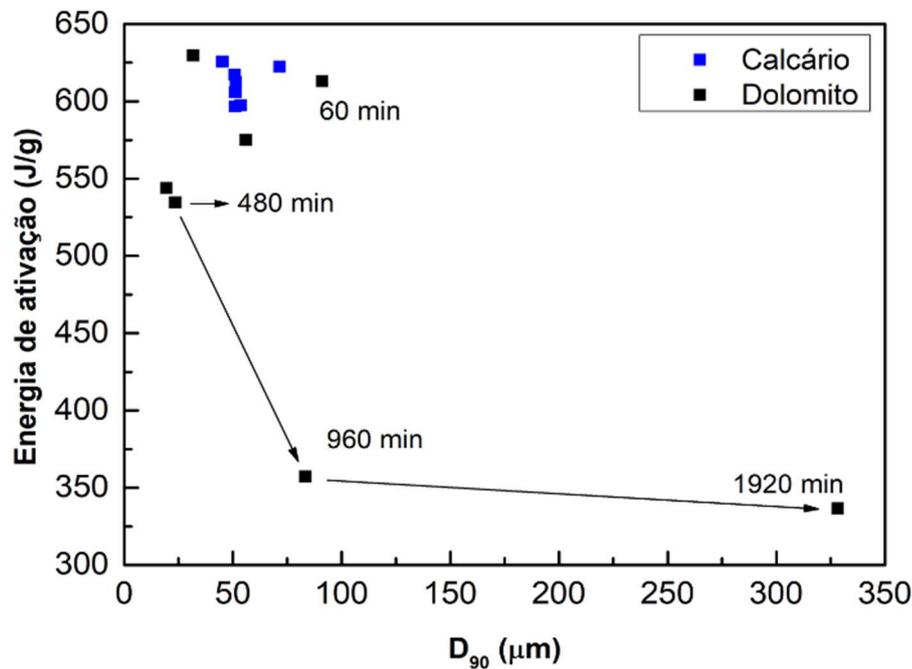
Figura 54 – Variação do diâmetro característico D_{90} em função da área superficial específica (S) obtida pelo BET.



Fonte: Autor (2019)

A Figura 55 mostra a influência do tamanho de partícula na energia de ativação da decomposição térmica do calcário e dolomito. Verifica-se inicialmente que em todos os tempos de moagem do calcário e até 480 minutos do dolomito não houve uma variação que evidencie algum efeito gerado pela moagem. Porém, nos tempos de 960 e 1920 minutos do dolomito observa-se uma redução expressiva da energia de ativação em comparação ao demais tempos de moagem. No entanto, ao comparar as energias entre estes tempos não há variação relevante, embora o tamanho da partícula seja 3 vezes maior no tempo de 1920 minutos. Isso indica que a formação dos aglomerados não afeta a energia de ativação do calcário e dolomito.

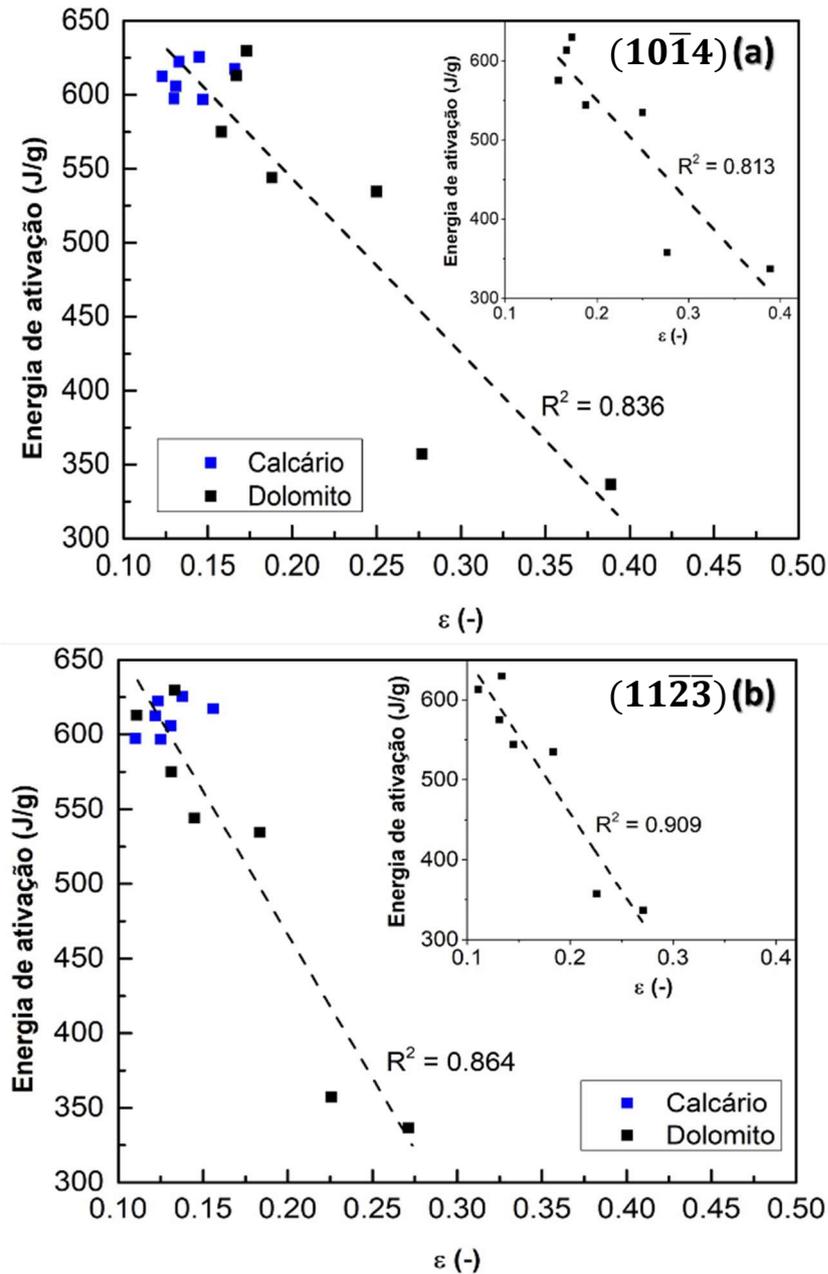
Figura 55 – Variação da energia de ativação da decomposição térmica do CaCO_3 no calcário e do $\text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3$ no dolomito em função do diâmetro característico D_{90} .



Fonte: Autor (2019).

A Figura 56 mostra a variação da energia de ativação em função da deformação plástica (ϵ) nos planos $(10\bar{1}4)$ e $(11\bar{2}\bar{3})$. As retas de tendência foram obtidas analisando o conjunto de valores das amostras de calcário e dolomito. Nota-se um comportamento decrescente da energia de ativação como aumento de ϵ para ambos os planos. A inclinação da reta de tendência do plano $(11\bar{2}\bar{3})$ é maior do que a do plano $(10\bar{1}4)$, indicando que o plano $(11\bar{2}\bar{3})$ é mais sensível para avaliar os efeitos da moagem. Além disso, observa-se que esta tendência é determinada pela variação entre E_a e ϵ do dolomito. Isso porque, os fatores R^2 das linhas de tendência ao considerar apenas o dolomito são próximos dos valores das análises do conjunto (calcário + dolomito). Isso sugere que o dolomito apresenta maiores modificações estruturais e, conseqüentemente, maior redução da energia de ativação. Kristóf e Juhász (1993) ao investigar os efeitos da ação mecânica da moagem ultrafina de calcário, dolomito e magnesita concluíram que apenas o dolomito apresentou modificações significativas em sua estrutura com o aumento do tempo de moagem, o que corrobora o comportamento observado neste trabalho.

Figura 56 – Variação da energia de ativação da decomposição térmica do CaCO_3 no calcário e do $\text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3$ no dolomito em função da deformação plástica (ϵ) nos planos cristalinos da calcita e dolomita $(10\bar{1}4)$ (a) e $(11\bar{2}\bar{3})$ (b).

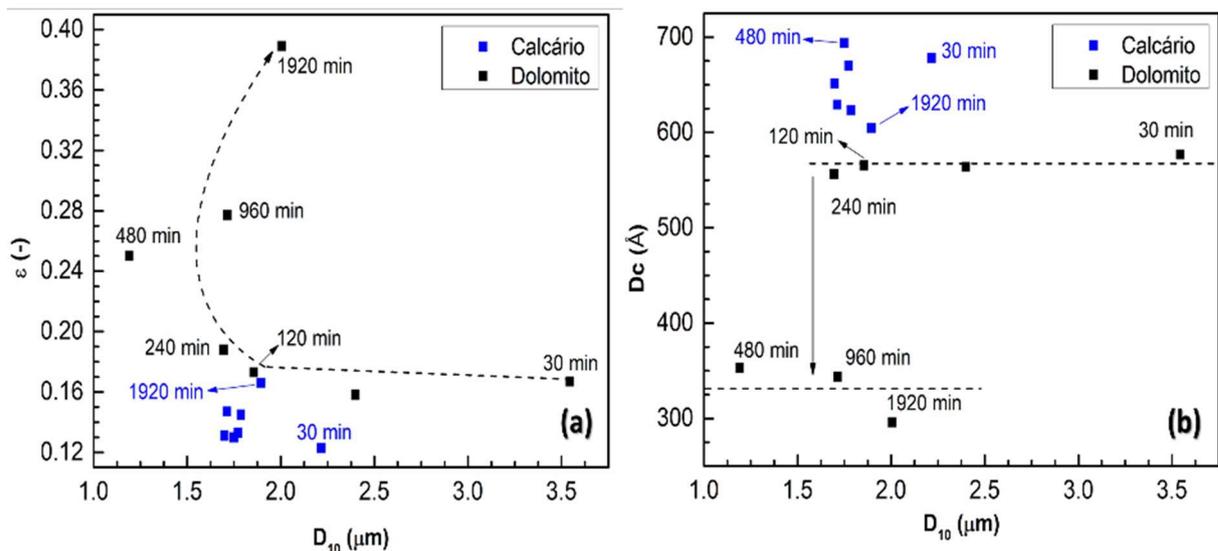


Fonte: Autor (2019).

A Figura 57 apresenta as alterações de ε e D_c em função da variação do diâmetro característico D_{10} . Esse diâmetro foi utilizado pois apresenta menor efeito da aglomeração e, por representar as menores partículas, pode estar relacionado a maiores modificações estruturais. Observa-se que em todos os tempos do calcário e até 240 minutos do dolomito não há uma variação significativa dos valores de ε , indicando que não ocorreram modificações estruturais significativas. No tempo de 480 minutos de moagem do dolomito verifica-se um aumento expressivo de ε de ~30 % em relação a 240 minutos. Em comparação, o tempo de 1920 minutos destaca-se pois apresenta um aumento de ~200 % no valor de ε , sendo esse o maior observado. Com relação ao D_c , os resultados obtidos para o calcário não evidenciam

alterações causadas pela moagem. Por sua vez, no dolomito observa-se dois patamares de D_c : (i) entre 30 e 240 minutos, com valor médio de $565,6 \pm 8,6 \text{ \AA}$; (ii) entre 480 e 1920 minutos, com valor médio de $331,0 \pm 30,6 \text{ \AA}$. O primeiro patamar mostra que embora tenha ocorrido uma redução no tamanho de partícula não houve alteração no D_c , assim como, não houve variação da deformação plástica. Isso sugere que nessa etapa não ocorreram modificações estruturais e que toda a energia fornecida pelo moinho foi utilizada para a fragmentação das partículas. A transição do primeiro para o segundo patamar é caracterizada pela redução significativa de $\sim 60\%$ de D_c . Além disso, nesta transição entre os tempos de 240 e 480 minutos não houve variação relevante do D_{10} . Isso indica que a energia do moinho promoveu uma redução expressiva do cristalito, o que pode estar associado ao aumento da deformação plástica constatado. Com isso, sugere-se que o efeito da moagem ultrafina do dolomito observado até o tempo de 240 minutos está relacionado ao comportamento frágil, caracterizado pela intensa fragmentação das partículas. A partir de 480 minutos o comportamento que prevalece é o dúctil, caracterizado pela intensa deformações plásticas e diminuição do tamanho do cristalito.

Figura 57 – Variação da deformação plástica (ϵ ; a) e do tamanho do cristalito (D_c ; b) em função do diâmetro característico D_{10} .

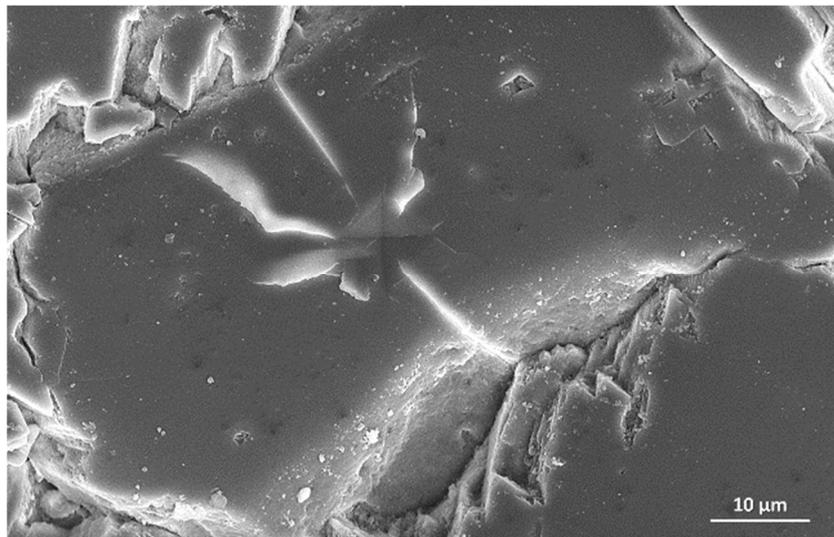


Fonte: Autor (2019).

Pelos resultados tanto do tamanho de partícula quanto das modificações estruturais entre o calcário e o dolomito moídos sugerem que aspectos intrínsecos aos materiais possam ter causado as diferenças observadas. De acordo com a caracterização das propriedades mecânicas observa-se que o dolomito apresenta dureza 2,3 vezes maior que o calcário. Por sua vez, o dolomito apresentar tamanho de grão 24 vezes menor que o calcário o que pode explicar a sua

maior resistência à fragmentação. Com estudos sobre a fragmentação de materiais cerâmicos, Davidge (1979) afirma que o efeito da fragmentação é dificultado em materiais com textura policristalina. Isso ocorre devido à dispersão de energia nos contornos de grãos, o qual age como barreiras à propagação das microtrincas. A Figura 58 mostra as microtrincas propagando até o contorno de grão na amostra de dolomito. Apesar das durezas serem distintas essa propriedade não é suficiente para explicar as diferenças evidenciadas. Neste contexto, sugere-se que a textura refinada do dolomito é a característica com maior influência sobre as diferenças observadas do produto da moagem ultrafina do calcário e dolomito.

Figura 58 – Contorno de grão do dolomito agindo como limitador da propagação da microtrinca lateral produzida pela indentação.



Fonte: Autor (2019).

5 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, concluiu-se que o calcário e o dolomito processados em moinho planetário por tempos prolongados apresentaram variações distintas em relação às propriedades dimensionais e estruturais resultantes. Pela análise de tamanho de partícula, observou-se que o limite aparente de moagem dos materiais, caracterizado pelo diâmetro médio e o tempo de moagem, foram diferentes. Para o calcário o limite de moagem foi da ordem de 12 μm , atingido após 60 minutos; para o dolomito foi de 6 μm , atingido após 480 minutos. Para o calcário, nos tempos superiores ao do limite de moagem, observou-se uma estabilização no diâmetro médio; para o dolomito, verificou-se um aumento nos diâmetros característicos, em especial o D_{90} . Pela análise morfológica verificou-se a formação de aglomerados nos tempos superiores aos dos limites de moagem. Uma outra avaliação importante no estudo dos aglomerados foi realizada pelo método BET, que mostrou o aumento expressivo do volume total dos poros do calcário e dolomito moídos por 1920 minutos, $\sim 100\%$ e $\sim 350\%$, respectivamente.

Com relação às modificações estruturais, pela análise global por difração de raios X, constatou-se que no calcário as variações tanto no tamanho do cristalito quanto na deformação plástica não foram significativas. Por sua vez, o dolomito no tempo de 1920 minutos apresentou uma redução de $\sim 50\%$ do tamanho do cristalito e um crescimento da deformação plástica de $\sim 145\%$, o que bem caracteriza a transição do comportamento frágil para dúctil, na dissipação de energia associada à moagem, confirmando que o dolomito é mais suscetível a modificações geradas pela ação mecânica da moagem do que o calcário. Por sua vez, a diminuição na intensidade dos sinais RPE das linhas associadas às hiperfinas dos íons Mn^{2+} que sugeriu modificações estruturais em ambas as amostras. Além disso, o calcário e o dolomito apresentaram sinais RPE gerados pela moagem de alta energia após a irradiação das amostras. Em ambas as amostras esses sinais RPE representam o aprisionamento de elétrons, mostrando uma semelhança entre os defeitos oriundos da moagem. Embora tenham sido evidenciadas modificações estruturais, em especial no dolomito, não foi possível relacionar, de forma conclusiva, tais alterações com os mecanismos de aglomeração.

Apesar das modificações estruturais não estarem relacionadas diretamente com a formação dos aglomerados, concluiu-se que as variações do tamanho do cristalito e da deformação plástica podem influenciar nas propriedades térmicas dos materiais. No caso do calcário não foram observadas alterações relevantes nem na temperatura e nem na energia de ativação da decomposição térmica do CaCO_3 . Para o dolomito, constatou-se que em tempos de

moagem onde as deformações plásticas foram mais intensas (1920 minutos) ocorreu uma redução significativa, tanto na temperatura (~ 30 °C) quanto na energia de ativação (~ 40 %) da decomposição térmica do MgCO_3 . Outra evidência das modificações estruturais foi o deslocamento progressivo da curva ATD da decomposição térmica do MgCO_3 para menores temperaturas.

Diante do exposto, conclui-se que o calcário não apresentou variações relevantes, com a exceção da redução do tamanho de partícula. Já o dolomito, além da redução granulométrica, apresentou expressiva modificação estrutural. A diferença observada no processo de fragmentação/aglomeração pode estar relacionada à textura refinada do dolomito, o que acarreta numa maior quantidade de contornos de grão, os quais agem como barreiras à propagação das microtrincas. Isso pode explicar o fato do dolomito atingir seu limite de moagem em tempo oito vezes maior que o do calcário. Sobre as modificações estruturais conclui-se que essas estão diretamente ligadas à redução da energia de ativação da decomposição térmica. No entanto, ainda não foi possível estabelecer uma relação clara das distorções da estrutura cristalina e dos centros paramagnéticos com os mecanismos de aglomeração.

Futuros trabalhos poderiam investigar as modificações estruturais, de forma mais aprofundada, para ajudar a determinar outras diferenças entre os materiais, e assim, avançar na compreensão dos mecanismos de aglomeração de partículas ultrafinas. Também poderia ser realizado estudos que proponham equacionar a redução da temperatura e energia de ativação da calcinação em contraponto do gasto energético necessário no processamento ultrafino. Por fim, é fundamental pesquisar as vantagens e desvantagens da utilização do calcário e dolomito ultrafino sobre as propriedades físico-químicas de materiais, como por exemplo as pastas cimentícias e argamassas.

REFERÊNCIAS

- ADRJANOWICZ, K. K. et al. Effect of cryogrinding on chemical stability of the sparingly water-soluble drug furosemide. **Pharmaceutical Research**, v. 28, n. 12, p. 3220–3236, 2011.
- ALOTHMAN, Zeid. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p.2874-2902, 17 dez. 2012.
- ANGELIM, L. A. de A. et al. **Geologia E Recursos Minerais Do Estado Do Rio Grande Do Norte**. Recife: CPRM, 2007.
- AUSTIN, L. G; BAGGA, P. An analysis of fine dry grinding in ball mills. **Powder Technol**, v. 28, p. 83-90, 1981.
- BALÁZ, P. et al Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 18, p. 7571-7637, 2013.
- BALÁZ, P. **Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering**. BerlIn: Springer. p. 413, 2008.
- BARKER, R. The Reversibility of the Reaction $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. **Journal of Applied Chemistry and Biotechnology**, v. 23, p. 733-742, set 1973.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.
- BARROS, F. B. M. **Efeito do tamanho de partícula na decomposição térmica de calcário metamórfico e sedimentar**. 33 f. Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia de Minas, UFPE, Recife, 2016.
- BARROS, F. B. M. **Moagem ultrafina do calcário em moinho planetário de bolas: influência de parâmetros operacionais sobre o tamanho, a morfologia e a cristalinidade das partículas cominuídas**. In: Jornada de Iniciação Científica da FACEPE, 19. 2015, Recife.
- BARROS, F. B. M.; TINO, A. A. A.; GUZZO, P. L.; MELO, E. B. de. Estudo comparativo da moagem ultrafina de calcário metamórfico e sedimentar em moinho planetário de bolas. In: **IV Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste**, João Pessoa- PB, 2016.
- BARTHELMY, D. **Mineralogy Database**. Disponível em: <<http://webmineral.com/>>. Acesso em: 16 set. 2017.
- BAUMHARDT, N. Raio X. In: CANEVAROLO, S.V. (Coord.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artiber Editora, 2004, p. 40-55.

BOLDYREV, V. V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. **Russian Chemical Reviews**, v. 75, n. 3, p. 177–189, 31 mar 2006.

BOLDYREV, V.V; PAVLOV, S.V; GOLDBERG, E.L. Interrelation between fine grinding and mechanical activation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 44, p. 181-185, 1996.

BRADLEY, W. F.; BURST, J. F.; GRAF, D. L. Crystal chemistry and differential thermal effects of dolomite. **American Mineralogist**, vn. 38, p. 207–2117, 1953.

BROPHY, J. H.; ROSE, R. M.; WULLF, J. **Ciência dos Materiais**. Tradução Juarez Távora Veado. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora LTDA, 1972. v. 2

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

BURMEISTER, C. F.; KWADE, A. Process engineering with planetary ball mills. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 18, p. 7660, 2013.

CALLISTER, W. D. J.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering: An introduction**. New York: John Wiley & Sons, 2007.

CHAMAYOU, A.; DODDS, J. A. Air jet milling. **Handbook of powder technology**, v. 12, p. 421-435, 2007.

CHILINGAR, George V.; BISSELL, Harold J.; WOLF, Karl H. Diagenesis of carbonate rocks. *In: Developments in sedimentology*. Elsevier, 1967. p. 179-322.

CRIADO, J. M.; DIANEZ, M. J.; MORALES, J. Influence of the mechanical treatment on the structure and the thermal stability of alkaline-earth carbonates. **Journal of materials science**, v. 39, n. 16-17, p. 5189-5193, 2004.

DANA, J. D.; HURLBUT JR, C. S. **Manual de Mineralogia**. 2 vols. 642 pp. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora LTDA, v.1 e v.2, 642p, 1976.

DANTAS, J. R. A. **Programa nacional de distritos mineiros: distritos mineiros do nordeste oriental**. Brasília: Departamneto Nacional de Produção Mineral, 2000.

DAVIDGE, R. W. **Mechanical behaviour of ceramics**. Cambridge University Press, 1979.

DICKSON, J. A. D. Carbonate mineralogy and chemistry. *In: TUCKER, M. E.; WRIGHT, V. P. Carbonate sedimentology*. Oxford: Blackwell Science Ltd, 1990. p. 482.

FRITSCH. **Operating Instructions: Planetary Mill pulverisette 5**, 5 ed, p. 27, 2002. Disponível em: <https://www.fritsch-international.com/services/downloads-videos/pulverisette-5-classic-line-54/>. Acesso em: 13 dez. 2017.

GAMMAGE, R. B.; GLASSON, D. R.; HODGSON, I. R.; O'NEILL, P. Microcrystalline structure of milled dolomite and its constituent carbonates. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 92, n. 2, p. 530–544, 1983

GOMATHI, S. S. **Thermoluminescence dosimetric characteristics and structural analysis of natural dolomite**. Dissertação (Tese). Annamalai University, 2009.

GUO, Y.; YAN, K.; CUI, L.; CHENG, F. Improved extraction of alumina from coal gangue by surface mechanically grinding modification. **Powder Technology**, v. 302, p. 33–41, 2016.

GUTTERRES, M.; OSÓRIO, T. S. Métodos analíticos especiais aplicados ao couro. *In*: Congresso Latinoamericano de Químicos y Técnicos de la Industria del Cuero, p. 13, 2004

GUZZO, P. L.; SANTOS, J. B.; DAVID, R. C. Particle size distribution and structural changes in limestone ground in planetary ball mill. **International Journal of Mineral Processing**, v. 126, p. 41–48, 2014.

GUZZO, P. L.; TINO, A. A. A.; SANTOS, J. B. 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.

HAMZAOU, R.; MUSLIM, F.; BENNABI, A.; GUILLIN, J. Structural and thermal behavior of proclay kaolinite using high energy ball milling process. **Powder Technology**, v. 271, p. 228–237, 2015.

HAMZAOU, Rabah et al Structural and thermal behavior of proclay kaolinite using high energy ball milling process. **Powder technology**, v. 271, p. 228-237, 2015.

HAUL, R. A. W.; HEYSTEK, H. Differential thermal analysis of the dolomite decomposition. **National Chemical Research Laboratory, Sotuh Africa Council for Scientific and Industrial Research**, n. 3, p. 165–178, 1951.

HUANG, J. M.; DAUGHERTY, K. E. Inhibition of the calcination of calcium carbonate. **Thermochimica Acta**, v. 130, n. C, p. 173–176, 1988.

IKEYA, M. **New applications of electron spin resonance: dating, dosimetry and microscopy**. World Scientific, 1993.

IONASHIRO, M. **Giolito: Fundamentos da termogravimetria, análise termica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: GIZ Editorial, v. 1, p. 80, 2005.

JOHN, V. M.; PUNHAGUI, K. R. G.; CINCOTO, M. A. Produção de cal. **Economia De Baixo Carbono: Avaliação De Impactos De Restrições E Perspectivas Tecnológicas Ribeirão Preto-SP**, 2014.

KABACINSKA, Z.; KRZYMINIEWSKI, R.; DOBOSZ, B.; KABACIN, Z.; DIVISION, M. P. EPR investigation of uv light effect on calcium carbonate powder with different grain sizes. **Oxford Academics**, v. 159, n. 1, p. 149–154, 2014.

KENDALL, K. The impossibility of comminuting small particles by compression. **Nature**, v. 272, n. 5655, p. 710–711, 20 abr. 1978.

KHINAST, J.; KRAMMER, G. F.; BRUNNER, C.; STAUDINGER, G. Decomposition of limestone: The influence of CO₂ and particle size on the reaction rate. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 4, p. 623–634, 1996.

KHOURY, H. J.; DA SILVA, E. J.; MEHTA, K.; DE BARROS, V. S.; ASFORA, V. K.; GUZZO, P. L.; PARKER, A. G. Alanine-EPR as a transfer standard dosimetry system for low energy X radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 116, p. 147–150, 2015.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons Inc, ed. 8, 2005.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de ciência dos minerais**. 23a ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. v. 53

KNIEKE, C.; SOMMER, M.; PEUKERT, W. Identifying the apparent and true grinding limit. **Powder Technology**, v. 195, n. 1, p. 25-30, 2009.

KRISTOF, E.; JUHASZ, A. Z. The effect of intensive grinding on the crystal structure of dolomite. **Powder technology**, v. 75, n. 2, p. 145-152, 1993.

KRISTÓF-MAKÓ, É.; JUHÁSZ, A. Z. The effect of mechanical treatment on the crystal structure and thermal decomposition of dolomite. **Thermochimica Acta**, v. 342, 1999.

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.

LINS, F. A. F. ; ADAMIAN, R. **Minerais coloidais, teoria DLVO estendida e forças estruturais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2000.

LIPPMANN, F. **Sedimentary Carbonate Minerals**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1973.

LOWELL, S et al **Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density**. Springer Science & Business Media, 2012.

MACHADO, L. B. B; MATOS, J. R. 2004. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial *In*: CANEVAROLO Jr S. V. (Orgs). **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2004, 448p.

MACKENZIE, RC. De calore: Prelude to thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v.V73, p 251-306, 1979.

MANIATIS, Y.; MANDI, V. Electron-paramagnetic-resonance signals and effects in marble induced by working. **Journal of Applied Physics**, v. 71, n. 10, p. 4859–4867, 1992.

MATOS, J. R.; MACHADO, L. B. B. 2004. Análise Térmica: Termogravimetria *In*: CANEVAROLO Jr S. V. (Orgs). **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artiliber Editora, 2004, 448p.

MECHOLSKY, J. J. Fracture mechanics principles. **Dental Materials**, v. 11, n. 2, p. 111–112, 1 mar. 1995.

MEDEIROS, P. T. **Processos De Fabricação E Controle De Qualidade De Cal E Cimento**. 22 f. Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia Química, UFPE, Recife, 2011.

MIO, H.; KANO, J.; SAITO, F. Scale-up method of planetary ball mill. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 24, p. 5909–5916, 1 dez. 2004.

MITCHELL, D. G. et al. Electron spin relaxation and heterogeneity of the 1: 1 α , γ -bis(diphenylene- β -phenylallyl) (BDPA)/benzene complex. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 24, p. 7986-7990, 2011.

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

ONTIVEROS-ORTEGA, E.; RUIZ-AGUDO, E. M.; ONTIVEROS-ORTEGA, A. Thermal decomposition of the CaO in traditional lime kilns. Applications in cultural heritage conservation. **Construction And Building Materials**, v. 190, p.349-362, nov. 2018.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia**. Hemus, 1997.

PALANIANDY, S.; AZIZLI, K. A. M.; HUSSIN, H.; HASHIM, S. F. S. Study on mechanochemical effect of silica for short grinding period. **International Journal of Mineral Processing**, v. 82, n. 4, p. 195–202, 2007.

PEREIRA, U. P. H.; BARROS, F. B. M.; GUZZO, P. L. Caracterização microestrutural de calcário e dolomito: uma tentativa para interpretar os resultados da moagem ultrafina em moinho planetário de bolas. *In*: **IX Fórum de Mineração**, Recife-PE, 2019.

PROLAB. Protolab - **Tabela de Condutividade Térmica de Materiais de Construção**. Disponível em: <http://www.protolab.com.br/Tabela-Conductividade-Material-Construcao.htm>. Acesso em: 16 jan. 2018.

PUTNIS, A. **Introduction to mineral sciences**. Cambridge: Cambridge University Press, v. 5, 1992.

RAMASAMY, V.; PONNUSAMY, V.; GOMATHI, S. S.; JOSE, M. T. Thermostimulated luminescence characteristics of dolomitic rocks and their use as a gamma ray dosimeter. **Radiation Measurements**, v. 44, n. 4, p. 351–358, 2009.

RAWLE, A. **Basic principles of particle size analysis**, Malvern Instruments Online Applications Library, 2010. Disponível em: [http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000021/\\$file/Basic_principles_of_particle_size_analysis_MRK034-low_res.pdf](http://www.malvern.com/malvern/kbase.nsf/allbyno/KB000021/$file/Basic_principles_of_particle_size_analysis_MRK034-low_res.pdf).

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. de. Calcário e Dolomito. *In*: BENVINDO DA LUZ, A. (Ed.). **Rochas & Minerais Industriais: usos e especificações**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 363–391.

SÁNCHEZ, E. C.; TORRES, E.; DIAZ, C.; SAITO, F. Effects of grinding of the feldspar in the sintering using a planetary ball mill. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 152, n. 3, p. 284–290, 2004.

SANTOS, J. B. **Aplicação de modelos cinético e energético para análise da fragmentação ultrafina de partículas de calcário e quartzo em moinho planetário de bolas**. 168 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mineral, UFPE, Recife, 2016.

SCHWARZKOPF, F. **Lime burning technology: A manual for lime plant operators**. Kennedy Van Saun Corporation, 1981.

SILCOX, G. D.; KRAMLICH, J. C.; PERSHING, D. W. A Mathematical Model for the Flash Calcination of Dispersed CaCO_3 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Particles. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 28, n. 2, p. 155–160, 1989.

SINTON, C. W. **Raw materials for glass and ceramics: sources, processes, and quality control**. John Wiley & Sons Inc, 2006.

SOARES, B. D.. **Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário**: Estudo da produção de óxido de cálcio por calcinação do calcário. 383 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, UFU, Uberlândia, 2007.

STANMORE, B. R.; GILOT, P. Review-calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO_2 sequestration. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 16 p. 1707–1743, 2005.

SURYANARAYANA, C. **Mechanical Alloying and Milling**. New York: Pergamon, 2001. v. 46.

TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. **Decifrando a terra**. São paulo: Oficina textos, 2001.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

THUMMLER, F.; OBERACKER, R.. **Introduction to powder metallurgy**. Oxford Science Publications, 1993.

TINO, A. A. A. **Moagem ultrafina de gipsita em moinho planetário de bolas: caracterização dimensional, morfológica e estrutural do estado particulado**. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Mineral, UFPE, Recife, 2016.

TUCKER, M. E.; WRIGHT, V. P. **Carbonate Sedimentology**. Oxford: Blackwell Science Ltd, 1990.

WARREN, J. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. **Earth-Science Reviews**, v. 52, n. 1-3, p. 1-81, 2000.

WATANABE, S.; AYTA, W. E. F.; HAMAGUCHI, H.; GUIDON, N.; LA SALVIA, E. S.; MARANCA, S.; BAFFA FILHO, O. Some Evidence of a Date of First Humans to Arrive in Brazil. **Journal of Archaeological Science**, v. 30, n. 3, p. 351-354, 2003.

WELLENKAMP, F.J. **Moagens fina e ultrafina de minerais industriais: uma revisão**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 1999.

WERTZ, J. E. AUZINS, P. WEEKS, R. A. SILSBEE, R. H. Electron Spin Resonance of F Centers in Magnesium Oxide; Confirmation of the Spin of Magnesium-25. **Physical Review**, v. 107, n. 6, 1957.

WILDEMAN, T. R. The distribution of Mn^{2+} in some carbonates by electron paramagnetic resonance. **Chemical Geology**, v. 5, p. 167-177, 1969.

WONG, T. Y.; BRADT, R. C. Microhardness anisotropy of single crystals of calcite, dolomite and magnesite on their cleavage planes. **Materials Chemistry and Physics**, v. 30, n. 4, p. 261-266, 1992.

YOKOYAMA, T.; INOUE, Y. Selection of Fine Grinding Mills. **In: Handbook of Powder Technology**, v 12 p. 487-508, 2007.

Catálogo na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

B277c Barros, Filipe Brito Marinho de.
Caracterização dimensional, morfológica e estrutural de partículas de calcário e dolomito cominuídas em moinho planetário e o estudo da aglomeração de ultrafinos. / Filipe Brito Marinho de Barros. - Recife, 2019.
105 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2019.
Inclui referências.

1. Engenharia nuclear. 2. Rochas carbonáticas. 3. Moagem de alta energia. 4. Difração de raios X. 5. Decomposição térmica. 6. Espectroscopia RPE. 7. Aglomeração. I. Guzzo, Pedro Luiz, orientador. II. Título.