



Universidade Federal de Pernambuco

Centro de Tecnologia e Geociências

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral PPGEMinas – UFPE

**MOAGEM ULTRAFINA DE GIPSITA EM MOINHO PLANETÁRIO DE BOLAS:
CARACTERIZAÇÃO DIMENSIONAL, MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO
ESTADO PARTICULADO**

Por

Alan Anderson de Arruda Tino

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo

Recife, Dezembro de 2016

**MOAGEM ULTRAFINA DE GIPSITA EM MOINHO PLANETÁRIO DE BOLAS:
CARACTERIZAÇÃO DIMENSIONAL, MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO
ESTADO PARTICULADO**

**Submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral –
PPGEMinas, como parte dos requisitos para obtenção do Título de**

**MESTRE EM ENGENHARIA MINERAL
Área de concentração: Minerais Industriais**

Por

Alan Anderson de Arruda Tino

Recife, Dezembro de 2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

T591m Tino, Alan Anderson de Arruda.
Moagem ultrafina de gipsita em moinho planetário de bolas:
caracterização dimensional, morfológica e estrutural do estado particulado /
Alan Anderson de Arruda Tino. - 2016.
91 folhas, il.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luiz Guzzo.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, 2016.
Inclui Referências.

1. Engenharia Mineral. 2. Minerais industriais. 3. Distribuição
granulométrica. 4. Limite de moagem. 5. Aglomeração. 6. Difração de raios
X. 7. Análise térmica. I. Guzzo, Pedro Luiz (Orientador).
II. Título.

UFPE

622.35 CDD (22. ed.)

BCTG/2017-74



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MINERAL
PARECER DA ORGANIZAÇÃO EXAMINADORA
DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
ALAN ANDERSON DE ARRUDA TINO

MOAGEM ULTRAFINA DE GIPSITA EM MOINHO PLANETÁRIO DE BOLAS:
CARACTERIZAÇÃO DIMENSIONAL, MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL DO ESTADO
PARTICULADO
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: MINERAIS INDUSTRIAIS

Comissão examinadora composta pelos professores abaixo, sob a presidência do
Prof. Pedro Luiz Guzzo. Considera o aluno
ALAN ANDERSON DE ARRUDA TINO, Aprovado.
Recife, 9 de dezembro de 2016

Prof. Dr. PEDRO LUIZ GUZZO – Orientador (Departamento de Engenharia de Minas, UFPE)

Dr. REINER NEUMANN – Examinador externo (Centro de Tecnologia Mineral, MCTI)

Prof. Dr. CARLOS ADOLPHO MAGALHÃES BALTAR - Examinador Interno (Departamento de Engenharia de Minas, UFPE)

Prof. Dr. JÚLIO CÉSAR DE SOUZA
Coordenador PPGEMinas/UFPE

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, em especial à minha mãe Josefa Maria de Arruda Tino.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Pedro Luiz Guzzo, pela proposição do tema dessa dissertação, orientação, paciência, atenção e incentivos constantes durante o desenvolvimento de todo este trabalho.

Ao Dr. Reiner Neumann do CETEM/RJ, pelo auxílio na quantificação das fases nas amostras pelo método de Rietveld, pelas análises de microscopia eletrônica e por aceitar o convite em participar como examinador externo.

Ao professor Dr. Carlos Adolpho Magalhães Baltar, por aceitar o convite em participar como examinador interno.

Ao Dr. Roger Thomas François Frety professor visitante no departamento de engenharia química da UFPE, pelo auxílio na interpretação dos resultados do BET.

À professora Dra. Rosa Maria Souto Maior do DQF/UFPE, pela oportunidade de desenvolver o meu primeiro trabalho de pesquisa.

A todos os professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral da UFPE.

A todos que fazem parte do Grupo de Tecnologia Mineral da UFPE, em particular aos técnicos Marcelo Gomes, pelo auxílio na preparação das amostras e incentivo, e Leila Baltar pelo incentivo.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) pela utilização de suas instalações para realização das análises de microscopia eletrônica e BET; em particular a Adriana Campos (Laboratório de Nanotecnologia) e a Cristal Martínez Ibañez (Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise).

À Mineradora São Jorge (PE) pelo fornecimento das amostras de gipsita.

À FACEPE, pela concessão da bolsa de mestrado e de iniciação científica.

Agradeço a todos que de uma forma direta ou indireta contribuíram para meu desenvolvimento acadêmico e pessoal.

A toda minha família e amigos, especialmente a minha mãe Josefa Maria de Arruda Tino por ter incentivado meus primeiros passos, dando estrutura e passando confiança em todos os momentos. A meus tios Orlando e Tida, por ter proporcionado as condições necessárias para o início da minha carreira acadêmica. A Gerlânia e Neto, pelo incentivo, bom exemplo e conselhos no âmbito acadêmico e pessoal.

*“Tenha calma e
siga em frente.”*

RESUMO

A gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é um mineral industrial que além de ser empregado na produção do gesso e cimento, também é utilizada na produção de papel, tintas e inseticidas, em granulometria fina ($<100 \mu\text{m}$) e/ou ultrafina ($<10 \mu\text{m}$). Para essas aplicações é necessário maior controle nas operações de redução de tamanho e classificação granulométrica, uma vez que a fragmentação em moinhos de alta energia é geralmente acompanhada por aglomeração e modificações estruturais. No Polo Gesseiro do Araripe (PE), a gipsita *Johnson* pode ser explorada para as aplicações mencionadas, devido sua alta pureza. Alabastro é outra variedade de alta pureza, não aplicada industrialmente; por ser encontrada em pouca quantidade e/ou devido ao seu hábito fibroso. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi caracterizar alterações dimensionais, morfológicas e estruturais nas partículas de alabastro processadas em moinho planetário de bolas. Para isso, alíquotas com d_{50} de $420 \mu\text{m}$ de alabastro e *Johnson* (para comparação) foram cominuídas entre 1 e 960 minutos a 300 rpm. A caracterização dimensional e morfológica foram realizadas por granulometria a laser, análise BET e MEV. As distribuições dos tamanhos mostraram que o limite aparente de moagem foi alcançado após 30 minutos para o alabastro ($d_{50} = 16,2 \pm 0,2 \mu\text{m}$) e após de 15 minutos para gipsita *Johnson* ($d_{50} = 9,9 \pm 0,6 \mu\text{m}$), ocorrendo aglomeração e aumento da área superficial para maiores tempos de moagem. Os aglomerados são porosos e constituídos de partículas finas que cobrem partículas parcialmente quebradas. As alterações estruturais foram acompanhadas por difração de raios X e por análises térmicas (ATD - TG). Os principais picos de difração apresentaram redução de intensidade e aumento da largura à meia altura com o aumento do tempo de moagem. A redução de cristalinidade foi quantificada pelo método de Rietveld e a fração amorfa, após 960 minutos, representou 16% da massa, para as duas variedades. A temperatura de desidratação parcial (TP) das gipsitas alabastro e *Johnson* diminuiu, respectivamente, 25 e 19°C , após 960 minutos. Isso contribuiu para que as duas variedades se transformassem em gesso a $\sim 119^\circ\text{C}$. Portanto, moer a gipsita alabastro por mais de 30 minutos em moinho planetário de bolas, além de não promover redução de tamanho, provocou aglomeração, deformações e amorfização parcial da estrutura cristalina e induziu também o surgimento de anidrita. A análise conjunta dos resultados mostraram que a variedade *Johnson* sofre maior fragmentação e apresenta aglomerados 60% maiores, enquanto o alabastro apresenta maior redução na TP. As alíquotas das duas variedades moídas entre 15 e 60 minutos apresentaram características dimensionais, morfológicas e estruturais semelhantes. Após 120 minutos, passaram a apresentar diferenças com relação aos diâmetros nominais e à energia de ativação da reação de desidratação parcial. Acima de 480 minutos a moagem provocou significativo aumento da área superficial específica e das concentrações de fase amorfa e anidrita. Portanto, a escolha das melhores condições de processamento para obtenção da gipsita com granulometria ultrafina deve ser realizada não só considerando a redução granulométrica, mas também o aumento da área superficial, os efeitos sobre as propriedades térmicas e a redução parcial de cristalinidade.

Palavras-chave: Minerais industriais. Distribuição granulométrica. Limite de moagem. Aglomeração; Difração de raios X; Análise térmica.

ABSTRACT

Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) is an industrial mineral that is used in the production of plaster and cement. It is also used as a filler on the production of paper, paint and insecticides in fine ($<100 \mu\text{m}$) and ultrafine ($<10 \mu\text{m}$) ranges of particle size. For these applications it is required the control in the operations of size reduction and granulometric classification. Size reduction using high energy mills is usually accompanied with agglomeration and structural modification. In the Polo Gesseiro do Araripe (PE, Brazil) the gypsum variety called *Johnson* is exploited to the aforementioned applications due to its high purity. Alabaster is other variety of gypsum of high purity, not applied industrially because it is found in small amounts in relation to *Johnson* or because of its fibrous habit. The objective of this study was to characterize the dimensional, morphological and structural alterations in the alabaster particles ground in a planetary ball mill. The feed particles used in this study had d_{50} of $420 \mu\text{m}$. The particles were comminuted in dry from 1 to 960 minutes with revolution speed of 300 rpm. The dimensional and morphological characterization were performed by laser granulometry, BET analysis and SEM. The size distributions showed that the apparent ground limit was reached after 30 minutes for alabaster ($d_{50} = 16.2 \pm 0.2 \mu\text{m}$) and after 15 minutes for the *Johnson* variety ($d_{50} = 9.9 \pm 0.6 \mu\text{m}$), resulting in agglomeration. The agglomerates are porous and composed of fine particles that cover partially broken particles. Structural alterations were accompanied by X-ray diffraction and thermal analysis (DTA - TG). The main diffracting peaks showed intensity reduction and an increase in the full width at half maximum with the increase of the grinding time. The crystallinity reduction was quantified by the Rietveld method and the amorphous fraction represented 16% of the mass of the aliquot for the two varieties. After 960 minutes of grinding the temperature partial dehydration (TP) of alabaster and *Johnson* varieties decreased, 25 and 19 °C, respectively. This contributed to the fact that the two varieties were transformed into plaster at 119 °C. It was found that processing alabaster for more than 30 minutes in a planetary ball mill caused agglomeration, plastic deformation and partial amorphization of the crystalline structure and, also induced the creation of anhydrite. The combined analyzes of the results showed that the *Johnson* variety undergone higher fragmentation and present 60% of larger agglomerates. On its turn, alabaster showed higher decrease in the temperature of partial dehydration. The aliquots of the two varieties milled between 15 and 60 minutes showed similar morphological and structural characteristics. After 120 minutes, they presented differences in relation to the nominal diameters and the activation energy of the TP. Above 480 minutes the grinding action caused a significant increase of the specific surface area, amorphous phase and anhydrite concentrations. It was concluded that the choice of the processing conditions to obtain gypsum with ultrafine granulometry should be done not only considering the granulometric reduction, but also considering the increase of the surface area, the influence on the thermal properties and the partial reduction of crystallinity.

Keywords: Industrial minerals. Granulometric distribution. Grinding limit. Agglomeration. X-ray diffraction. Thermal analysis.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Alguns planos cristalográficos da gipsita (a) e grupo pontual 2/m característico da gipsita (b) (adaptado, BORCHARDT OTT, 2012; WOOD, 1994). 21
- Figura 2 - Célula unitária da gipsita mostrando as camadas de H₂O (a), projeção no plano (001) (b) e visão tridimensional da estrutura cristalina da gipsita (c) (adaptado de PERUFFO *et al.*, 2013; KANNO, 2009 e FOLLNER *et al.*, 2002). 21
- Figura 3 - Monocristal de gipsita fraturado perpendicularmente ao plano (010) (adaptado, de CHEN *et al.*, 2010). 23
- Figura 4 - Cristal geminado de gipsita segundo o plano (010) (adaptado BORCHARDT OTT, 2012). 24
- Figura 5 - Difratoogramas característicos das fases gipsita, bassanita e anidrita obtidos no Laboratório de Tecnologia Mineral da UFPE. As fases bassanita e anidrita foram obtidas por tratamento térmico durante 30 min à 300 °C e 500 °C, respectivamente. Os difratogramas foram indexados usando os padrões: gipsita: 1010981, bassanita: 901229 e anidrita: 5000040 do banco de dados *Crystallography Open Database* (COD), versão 2013. 25
- Figura 6 - Cristais de gipsita quando expostos a radiação ultravioleta (a) e indicatriz ótico (b) (adaptado de BARTHELMY, 2014). 26
- Figura 7 - Localização do Polo Gesseiro do Araripe (adaptado de SINDUGESSO, 2014). ... 28
- Figura 8 - Frente de lavra de gipsita da Mineradora São Jorge em Ouricuri (PE), indicando o contato entre os membros Romualdo, Ipubi e Crato (adaptado de ALMEIDA, 2010). 28
- Figura 9 - Variedades de gipsita encontradas no PGA: *Cocadinha* (a), *Johnson* (b), alabastro (c) e selenita (d) (adaptado de OLIVEIRA *et al.*, 2012). 30
- Figura 10 - Ilustração básica do funcionamento do moinho planetário mostrando os principais componentes os movimentos de revolução e rotação (a) e trajetórias dos corpos moedores no interior do vaso (b) (adaptado de MIO, KANO e SAITO, 2004). 34
- Figura 11 - Difratoogramas de raios X (a) e resultados da análise termodiferencial (b) e termogravimétrica (c) da gipsita moída por diferentes tempos em moinho planetário de bolas (adaptado ZHANG, KASAI e SAITO, 1996). 37
- Figura 12 - Valores de d₈₀ e d₅₀ obtidos após moagem de gipsita em um moinho de bolas (adaptado de ÖKSÜZOĞLU e UÇURUM, 2015). 37
- Figura 13 - Termogramas (a), difratogramas de raios X (b) e espectros IV (c) de alíquotas de caulinita moídas durante diferentes tempos em moinho vibratório (adaptado de Aglietti, Lopez e Pereira, 1986a, 1986b). 40
- Figura 14 - Difratoogramas de raios X (a) e micrografias eletrônicas (b) de alíquotas de calcita da alimentação e da alíquota moída por 720 minutos (adaptado de LI *et al.*, 2014). 41
- Figura 15 - Micrografias eletrônicas (a), espectros RPE (b) e intensidade do sinal RPE (c) da alimentação e das alíquotas de calcário moídas (bolas de 10 mm; 50 rpm). As análises RPE

LISTA DE FIGURAS

foram realizadas após irradiação com raios γ (5 kGy) (adaptado de GUZZO et. al, 2014).....	42
Figura 16 - Difratomogramas de raios X (a), variação do tamanho do cristalito e da deformação da estrutura cristalina (b), amorfização e média da intensidade relativa (I/I_0) do pico (c), da hematita (adaptado de Pourghahramani e Forsberg, 2006).	43
Figura 17 - Diferença entre o limite real e aparente de moagem (a); micrografia de partículas de quartzo moídas por 50 horas (b) (adaptado de KNIEKE, SOMMER e PEUKERT, 2009).	44
Figura 18 - Blocos característicos recebidos da Mineradora São Jorge, partículas fragmentadas manualmente e alíquotas preparadas de gipsitas alabastro (a, c, e) e <i>Johnson</i> (b, d, f). As imagens (a), (b), (c) e (d) são fotografias e as imagens (e) e (f) foram obtidas por microscópio eletrônico.	46
Figura 19 - Difratomogramas de raios X característicos das amostras de gipsita alabastro e <i>Johnson</i> utilizadas nos ensaios de moagem (G: picos atribuídos ao mineral gipsita; padrão COD: 1010981).	47
Figura 20 - Moinho planetário de bolas <i>Fritsch Pulverisette 5</i> , vasos e esferas de zircônia. ...	48
Figura 21 - Vista superior do pote após moagem da gipsita alabastro durante 60 min (a), imagens de fragmentos aglomerados (b) e das frações obtidas após classificação na peneira de 600 μm (c).	49
Figura 22 - Fração percentual mássica passante na peneira de 600 μm das alíquotas de gipsita alabastro e <i>Johnson</i> em função do tempo de moagem.	50
Figura 23 - Curvas da distribuição granulométrica das amostras de gipsita alabastro (a, c) e <i>Johnson</i> (b, d) usadas a alimentação (a, b) e moídas por 120 minutos (c, d).	51
Figura 24 - Isotermas de absorção e dessorção das alíquotas de gipsita alabastro (a) e <i>Johnson</i> (b) moídas por 60 minutos. P_0 : pressão de vapor de N_2 (760 mmHg a $-195,8^\circ\text{C}$); P: pressão de adsorção de N_2 . Massa da amostra: 1000 mg.	53
Figura 25 - Geometria Bragg-Brentano de um difratômetro de raios X teta-2teta (adaptado de PADILHA e AMBROZIO FILHO, 1985)	54
Figura 26 - Esquema mostrando os efeitos da deformação na posição e na largura do pico de difração (adaptado de PADILHA e AMBROZIO FILHO, 1985).	56
Figura 27 - Difratomogramas de raios X da gipsita alabastro obtidos com fenda de 0,2 e 0,4 mm e com tempo de contagem por passo de 1,0 s e 2,5 s.	57
Figura 28 - Preparação de amostras para análise de difração de raios X, pelo método do pó, por carregamento <i>front-load</i> e <i>back-load</i> (BRUKER, 2015).	58
Figura 29 - Interface do aplicativo EVA, ilustrando como foi obtido $FWHM$, I_{max} e A_p nos difratogramas de raios X.	58
Figura 30 - Difratomogramas de raios X das gipsitas alabastro e <i>Johnson</i> , mostrando os picos de	

LISTA DE FIGURAS

difração relacionados aos planos cristalinos que tiveram seus parâmetros geométricos acompanhados em função do tempo de moagem.	59
Figura 31 - Exemplo de análise quantitativa da fração amorfa pelo método de Rietveld, por meio do aplicativo TOPAS.....	62
Figura 32 - Termogramas da gipsita alabastro obtidos por análise termodiferencial, com taxas de aquecimento de 5 e 10 °C/min, mostrando a temperatura das reações de desidratação parcial (TP) e total (TT).	63
Figura 33 - Termogramas característicos das amostras de alimentação das gipsitas alabastro (a) e <i>Johnson</i> (b) mostrando as temperaturas dos acidentes térmicos e a perda de massa percentual.	64
Figura 34 - Curvas de distribuição granulométrica da alimentação e de alíquotas moídas de gipsita alabastro (a, b) e <i>Johnson</i> (c, d).....	66
Figura 35 - Diâmetros nominais e variação relativa de d_{10} (a, b), d_{50} (c, d) e d_{90} (e, f) das alíquotas de gipsita alabastro e <i>Johnson</i> em função do tempo de moagem.	67
Figura 36 - Heterogeneidade da distribuição do tamanho de partículas (W_{PSD}) das alíquotas de gipsita alabastro e <i>Johnson</i> em função do tempo de moagem.....	69
Figura 37 - Micrografias eletrônicas das alíquotas de gipsita alabastro (a, c, e, g e h) e <i>Johnson</i> (b, d, f) moídas por 2 (a, b), 15 (c, d), 120 (e, f) e 960 (g, h) minutos.....	71
Figura 38 - Micrografias eletrônicas de partículas de gipsita alabastro (a) e <i>Johnson</i> (b) moídas em moinho planetário de bolas a 300 rpm por 960 e 120 minutos, respectivamente; calcário (c) moído em moinho planetário de bolas a 300 rpm por 60 minutos (adaptado de GUZZO, TINO e SANTOS, 2015); calcita (d) moída em moinho vibratório de bolas por 720 minutos (adaptado de LI <i>et al.</i> , 2014); caulinita (e) moída em moinho vibratório por 10 minutos (adaptado de AGLIETTI, LOPEZ e PEREIRA, 1986a); ganga de carvão (f) moída em moinho planetário de bolas a 2100 rpm por 1200 minutos (adaptado de GUO <i>et al.</i> , 2016).	72
Figura 39 - Área superficial específica medida por granulometria a laser (a) e por BET (b) das alíquotas de gipsita alabastro e <i>Johnson</i> em função do aumento do tempo de moagem.	73
Figura 40 - Micrografias eletrônicas das partículas de gipsita alabastro da alimentação (a, b, c) e moída por 960 minutos (d, e, f). Ponto de contato das esferas com o aglomerado indicados em (e) e (f).	75
Figura 41 - Diâmetro médio (a) e volume total (b) dos poros da alimentação e das alíquotas moídas de gipsita alabastro e <i>Johnson</i> , em função do tempo de moagem.	76
Figura 42 - Difratogramas das alíquotas da alimentação e moída durante 960 min (300 rpm) da gipsita alabastro (a) e <i>Johnson</i> (b). G: picos de difração da gipsita segundo padrão (COD: 1010981).....	78
Figura 43 - Variação relativa do I_{max} (a e b) e $FWHM$ (c e d) dos picos de difração referentes	

LISTA DE FIGURAS

aos planos (020), (121) e (200) das alíquotas de gipsita alabastro (a e c) e <i>Johnson</i> (b e d), em função do tempo de moagem.	79
Figura 44 - Parte dos difratogramas de raios X das alíquotas de gipsita alabastro moídas por diferentes tempos e os respectivos difratogramas calculados pelo método de Rietveld e os resíduos do ajuste. Rwp representa a diferença entre o ajuste do difratograma calculado ao real.	83
Figura 45 - Parâmetro Rwp em função do tempo de moagem para as duas variedades de gipsita. Quanto menor o Rwp melhor a qualidade do ajuste.	83
Figura 46 - Fração amorfa para as alíquotas de gipsita alabastro e <i>Johnson</i> , em função do tempo de moagem.	84
Figura 47 - Variação percentual relativa dos parâmetros I_{max} (a) e $FWHM$ (b) do pico de difração relacionado ao plano (002) das alíquotas de gipsita alabastro e <i>Johnson</i> em função do tempo de moagem.	86
Figura 48 - Intervalo dos difratogramas de raios X, destacando o aumento da intensidade dos picos de difração nas alíquotas de gipsita alabastro e <i>Johnson</i> . Os difratogramas foram indexados usando os padrões: G: gipsita (COD 1010981), B: bassanita (COD 901229) e A: anidrita (5000040).	86
Figura 49 - Curvas ATD (a e b) e TG (c e d) da alimentação e das alíquotas de gipsita alabastro (a e c) e <i>Johnson</i> (b e d) moídas por 960 minutos.	89
Figura 50 - Variação percentual relativa da temperatura de desidratação parcial (a); da temperatura de desidratação total (b); da energia de ativação (c) e da perda de massa (d) das alíquotas de gipsita alabastro e <i>Johnson</i> em função do tempo de moagem.	90
Figura 51 - Relação da energia de ativação da reação de desidratação total com área superficial específica (a), $FWHM$ (b), fração amorfa (c) e a relação do $FWHM$ com a fração amorfa (d) medida nas alíquotas de gipsita alabastro e <i>Johnson</i> moídas entre 15 e 960 minutos.	93
Figura 52 - Relação entre a perda de massa e o percentual de anidrita (a) e entre a temperatura de desidratação parcial (TP) e o $FWHM$ (b) medido para as alíquotas de gipsita alabastro e <i>Johnson</i> moídas entre 15 e 960 minutos.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais propriedades de gipsitas com pureza entre 80 e 90 %	22
Tabela 2 - Reações de decomposição térmica da gipsita até 400 °C.	24
Tabela 3 - APL do Polo Gesseiro do Araripe em números.	29
Tabela 4 - Especificações técnicas e condições operacionais da moagem ultrafina em moinhos de alta energia (adaptado de SANTOS, 2016).	33
Tabela 5 - Exemplos de minerais industriais cominuidos em moinho planetário de bolas em que a ação da mecânica da moagem sobre a distribuição granulométrica, morfologia e estrutura foram estudadas.	35
Tabela 6 - Parâmetros operacionais empregados nos ensaios de moagem ultrafina.	48
Tabela 7 - Valores médios das características granulométricas das amostras de gipsita alabastro e <i>Johnson</i> usadas na alimentação e moídas por 120 minutos.	52
Tabela 8 - Parâmetros geométricos do equipamento D2 Phaser, empregados para proceder a quantificação da fase amorfa pelo software TOPAS.	61
Tabela 9 - Fração das fases minerais gipsita e bassanita, presentes nas alíquotas das variedades alabastro e <i>Johnson</i> em função do tempo de moagem. Os percentuais foram obtidos após normalização das fases minerais calculadas através dos dados obtidos para a quantificação do amorfo, excluindo a fluorita e a fração amorfa.	87
Tabela 10 - Parâmetros selecionados para evidenciar a influência da moagem nas características dimensionais, morfológicas e estruturais das duas variedades de gipsita.	91

Sumário

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	20
2.1 GIPSITA: ESTRUTURA, OCORRÊNCIAS E APLICAÇÕES	20
2.1.1 Estrutura cristalina	20
2.1.2 Propriedades físicas e mecânicas	22
2.1.3 Chapada do Araripe: gênese e variedades de gipsita.....	26
2.1.4 Aplicações da gipsita	30
2.2 MOAGEM DE ALTA ENERGIA.....	32
2.2.1 Introdução	32
2.2.2 Moinho planetário de bolas.....	33
2.2.3 Moagem ultrafina da gipsita	35
2.3 MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS INDUZIDAS PELA MOAGEM DE ALTA ENERGIA	38
2.3.1 Caulinita	39
2.3.2 Calcita e Calcário	40
2.3.3 Hematita	42
2.3.4 Sílica coloidal.....	43
3 METODOLOGIA	45
3.1 PREPARAÇÃO DAS ALÍQUOTAS	45
3.2 CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR	46
3.3 ENSAIOS DE MOAGEM.....	47
3.4 GRANULOMETRIA E MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS.....	49
3.4.1 Análise granulométrica	49
3.4.2 Área superficial e tamanho de poros	52
3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	53
3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	54
3.5.1 Fundamentos	54
3.5.2 Obtenção dos difratogramas.....	56
3.5.3 Medida dos parâmetros geométricos dos picos	58
3.5.4 Estimativa do percentual de fase amorfa	60
3.6 ANÁLISES TÉRMICAS.....	62
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1 ANÁLISE DIMENSIONAL	65
4.1.1 Análise qualitativa.....	65
4.1.2 Diâmetros nominais.....	66
4.1.3 Heterogeneidade da distribuição	69
4.2 ANÁLISE MORFOLÓGICA	70
4.2.1 Análise qualitativa.....	70
4.2.2 Aglomeração e porosidade	73
4.3 MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS.....	77

4.3.1 Parâmetros geométricos dos picos de difração.....	77
4.3.2 Estimativa da fração amorfa.....	81
4.3.3 Formação de outras fases minerais.....	85
4.4 DECOMPOSIÇÃO TERMICA DA GIPSITA ULTRAFINA	88
4.5 ANÁLISE CONJUNTA.....	91
5 CONCLUSÃO.....	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

1 INTRODUÇÃO

A gipsita é um sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) constituído por 32,5% de CaO , 46,6% de SO_3 e 20,9% de H_2O . Este mineral é encontrado em rochas sedimentares formadas pela precipitação de sais, provocado pela evaporação da água salgada do mar em bacias com afluxo sazonal. Sua principal característica é a capacidade de desidratação e reidratação. A gipsita perde $\frac{3}{4}$ da água de cristalização durante o processo industrial de desidratação parcial, convertendo-se em um sulfato hemi-hidratado de cálcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) chamado de gesso. Quando misturado com água o gesso pode ser moldado e trabalhado antes de endurecer e adquirir a consistência mecânica da forma estável reidratada (DANA e HURLBUT, 1976; BARTHELMY, 2014). O processo industrial de obtenção do hemi-hidratado é realizado por meio de britagem, moagem e aquecimento em fornos sob temperaturas inferiores a 200°C . Após a desidratação parcial, o material é novamente moído e, dependendo da rota de processamento, são obtidos os gessos dos tipos beta e alfa (BALTAR, BASTOS e LUZ, 2008).

A maior produção nacional de gipsita está localizada no extremo oeste do estado de Pernambuco. As minas desta região compõem o arranjo econômico do Polo Gesseiro do Araripe (PGA) abrangendo os municípios de Araripina, Bodocó, Ipubi, Ouricuri e Trindade. Nessa região, a gipsita é encontrada no domínio da Formação Santana, do Cretáceo Inferior, que é subdividido em três membros: Crato, Ipubi e Romualdo. A gipsita é encontrada no intervalo intermediário da bacia, constituindo o membro Ipubi, onde os extratos de gipsita possuem até 30 m de espessura e estão intercaladas com folhelhos, carbonatos e arenitos. O PGA é responsável por 87,6% da produção de gipsita e por 80% da produção de gesso no Brasil (BALTAR, BASTOS e LUZ, 2008; ALMEIDA, 2010; QUEIROZ FILHO, AMORIM NETO e DANTAS, 2014).

As variedades mais conhecidas de gipsita no PGA são: *Cocadinha*, *Johnson*, alabastro e selenita (OLIVEIRA *et al.*, 2012). A gipsita pode ser utilizada na forma natural ou calcinada. A forma natural é bastante utilizada na correção de solos ácidos na agricultura e a forma calcinada, conhecida como gesso, encontra várias aplicações na construção civil, na fabricação de moldes e peças de natureza ortopédicas e odontológicas (BALTAR, BASTOS e LUZ, 2008; LYRA SOBRINHO e DANTAS, 2009). Dentre as variedades encontradas na região do Araripe, destaca-se a gipsita *Johnson* de hábito granular, empregada na produção de gesso tipo alfa, um gesso de alta pureza e com maior valor agregado do que o gesso tipo beta empregado na construção civil.

O alabastro é outra variedade de gipsita de alta pureza e de hábito fibroso que ocorre comumente preenchendo fraturas que cortam as camadas de gipsita *Johnson*. Essa variedade não é aplicada na produção do gesso porque as operações de cominuição e calcinação não estão ajustadas para seu processamento. A quantidade de alabastro extraído das minas do PGA é pequena comparada com as outras variedades. Estima-se, de acordo com os produtores locais, que 5% do total de gipsita explotada é da variedade fibrosa, correspondendo a uma massa anual de ~2 mil toneladas. O alabastro proveniente das frentes de lavra é separado das outras variedades pela catação manual, podendo tomar dois destinos: ser comercializado para aplicações agrícolas após britagem e/ou moagem, ou, mais comumente, ser descartado como rejeito.

Como outros minerais industriais, a gipsita pode ser moída em granulometria fina (<100 μm) e ultrafina (< 10 μm). Como se sabe, a utilização das rochas e minerais industriais, além da pureza, depende do tamanho e da morfologia das partículas. À medida que tais insumos são necessários para aplicação em produtos mais sofisticados, como cerâmicas estruturais de alto desempenho, cerâmicas funcionais para instrumentação opto-eletrônicas, catalisadores, polímeros e fármacos; suas especificações passam a ser mais apertadas, impondo maior controle sobre o processamento dessas matérias-primas. Assim, estas exigências muitas vezes se voltam às operações de redução de tamanho e classificação granulométrica. Dentre essas, a primeira ocupa posição de destaque devido ao alto consumo de energia inerente às etapas de moagem fina e ultrafina (WELLENKAMP, 1999; GUZZO, 2013). Ressalta-se que a produção de materiais nanoestruturados tem aumentado a procura por minerais industriais com granulometria ultrafina e submicrométrica (CHOI *et al.*, 2001; SINTON, 2006). Considerando a importância socioeconômica do PGA para a região Nordeste do Brasil, acredita-se que as consequências da moagem sobre os processos de desidratação e reidratação da gipsita, bem como sobre a resistência mecânica dos produtos fabricados, necessitam de investigações sistemáticas e continuadas.

Os limites inferiores atingidos na moagem ultrafina estão diretamente associados aos mecanismos de aglomeração entre partículas (KNIEKE, SOMMER e PEUKERT, 2009; GUZZO, TINO e SANTOS, 2015; SANTOS, 2016). Apesar de amplamente aceito que a aglomeração aumenta com o aumento da área superficial específica, as modificações microestruturais responsáveis pela interação e adesão entre partículas ultrafinas e submicrométricas são pouco conhecidas. Além disso, a intensa energia associada à moagem ultrafina não é só consumida na formação de aglomerados. Ela contribui também para o surgimento de modificações estruturais como deformação plástica, amorfização da estrutura

cristalina e o surgimento de polimorfos (TAKIMI, 2004; BALAZ, 2008; LI *et al.*, 2014; GUZZO, TINO e SANTOS, 2015).

A moagem ultrafina de minerais industriais tem sido amplamente estudada, alguns trabalhos que se destacam são: Aglietti, Lopez e Pereira (1986a, 1986b), Pourghahramani e Forssberg (2006), Knieke, Sommer e Peukert (2009) e Guzzo, Santos e David (2014). Knieke, Sommer e Peukert, (2009) e Guzzo, Santos e David (2014) acompanharam a aglomeração e modificações estruturais das partículas de quartzo e calcário, respectivamente; Aglietti, Lopez e Pereira (1986a, 1986b) e Pourghahramani e Forssberg (2006) acompanharam a perda gradual de cristalinidade de partículas de caulinita e hematita, respectivamente. Estudos relacionados ao processamento da gipsita com granulometria ultrafina são escassos. Destacam-se os trabalhos de Zhang, Kasai e Saito (1996) e Öksüzoğlu e Uçurum (2015). Zhang, Kasai e Saito (1996) estudaram a possibilidade de obter gesso a partir da moagem intensa da gipsita, em moinho planetário de bolas. Öksüzoğlu e Uçurum (2015) estudaram a obtenção de gipsita com granulometria fina e ultrafina processada em um moinho de bolas de cargas cadentes. Porém, em ambos os trabalhos, não houve preocupação especial para acompanhar possíveis modificações estruturais e nem evidenciar a aglomeração das partículas ultrafinas em função das condições de moagem.

Até o presente, a gipsita com granulometria fina e ultrafina é empregada como carga na produção de papel, tintas e inseticidas, na produção de pólvora e botões de fósforos (LYRA SOBRINHO e DANTAS, 2009). Deve-se ressaltar que estudos relacionados à moagem ultrafina das variedades de gipsita do PGA ainda não foram realizados de forma sistemática. Logo, pesquisas sobre a moagem ultrafina de gipsita do PGA poderão contribuir para expandir suas aplicações em áreas onde maiores componentes tecnológicos estejam presentes. Além disso, o estudo de uma rota de beneficiamento que viabilize o processamento da variedade alabastro pode contribuir para a redução do passivo ambiental e econômico na região.

Neste contexto, os objetivos desta dissertação foram investigar os mecanismos de fragmentação, aglomeração e modificações estruturais associadas à moagem ultrafina, das variedades de gipsita alabastro e *Johnson* do PGA em moinho planetário de bolas. Buscou-se também efetuar uma análise comparativa dos resultados da moagem ultrafina dessas duas variedades, visando definir as condições adequadas de processamento para viabilizar futuras aplicações da variedade alabastro. Para isso, amostras das variedades alabastro e *Johnson* foram cominuídas em moinho planetário de bolas entre 1 minuto e 16 horas. As alíquotas moídas foram caracterizadas por granulometria a laser, análise BET e microscopia eletrônica de varredura. As alterações estruturais foram acompanhadas por difração de raios X e por análises

térmicas (ATD - TG). Os resultados deste trabalho visam fornecer informações sobre a distribuição granulométrica e a morfologia das partículas em função dos parâmetros de moagem empregados; evidenciar as diferenças entre os estados particulados no que diz respeito ao grau de aglomeração e modificações da estrutura cristalina das variedades alabastro e *Johnson* em granulometria ultrafina e também acompanhar esses efeitos sobre as reações de decomposição térmica características da gipsita.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre alguns tópicos que servem de base para o entendimento desse trabalho. Neste sentido, foi realizada uma revisão sobre os seguintes temas: estrutura cristalina da gipsita e suas principais propriedades; gênese e variedades de gipsita da Chapada do Araripe (PE); principais aplicações, tanto na forma natural quanto na sua forma calcinada. Outros pontos abordados foram: moagem ultrafina e os moinhos de alta energia, em especial o moinho planetário de bolas; efeitos da moagem sobre a estrutura cristalina e distribuição granulométrica da gipsita e de outros minerais.

2.1 GIPSITA: ESTRUTURA, OCORRÊNCIAS E APLICAÇÕES

2.1.1 Estrutura cristalina

A gipsita é sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) constituído por 32,5% de CaO, 46,6% de SO_3 e 20,9% de H_2O . Cristaliza-se no sistema monoclinico; o grupo espacial é o C2/c e sua classe de simetria é a 2/m, o que corresponde a combinação de um eixo de rotação de ordem 2 com um plano de simetria. A célula unitária da gipsita é composta por quatro grupos aniônicos SO_4^{2-} com coordenação tetraédrica, quatro íons Ca^{2+} e oito moléculas de água. Os parâmetros da célula unitária são: $\mathbf{a} = 6,284 \text{ \AA}$; $\mathbf{b} = 15,200 \text{ \AA}$; $\mathbf{c} = 6,523 \text{ \AA}$; com $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 113,83^\circ$ (BARTHELMY, 2014). A Figura 1 mostra alguns planos cristalográficos característicos de um monocristal de gipsita e os elementos de simetria do grupo pontual 2/m.

A estrutura da gipsita é formada por pares de camadas adjacentes (1:1), perpendiculares ao plano (010) compostas por cátions Ca^{2+} e grupos aniônicos SO_4^{2-} . Entre as camadas de Ca^{2+} e SO_4^{2-} estão as moléculas de água, paralelas ao plano (010). As moléculas de água estão ligadas através de pontes de hidrogênio com os oxigênios do grupo sulfato. Cada cátion Ca^{2+} está coordenado a 6 oxigênios de grupos tetraédricos de SO_4^{2-} e a duas moléculas de água. A fraca ligação química entre as moléculas de água e os sulfatos e a distância entre as camadas formadas por Ca^{2+} e SO_4^{2-} possibilita que as moléculas de água tenham mobilidade a temperaturas inferiores a 200 °C (FUKAMI *et al.*, 2015). A movimentação das moléculas de água no interior da estrutura cristalina da gipsita ocorre em duas etapas de acordo com a temperatura de aquecimento. Na primeira etapa, quando a gipsita é aquecida até ~160 °C, das oito moléculas de água presentes na célula unitária seis adquirem energia suficiente para romper as ligações químicas e evaporam. Quando a temperatura ultrapassa ~180 °C, as moléculas restantes

adquirem energia superior à energia das ligações químicas e também saem da estrutura cristalina. Essa peculiaridade explica a ocorrência das etapas de desidratação parcial e total, resultando na formação do gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) e da anidrita (CaSO_4), respectivamente (MANDAL e MANDAL, 2002; PRASAD *et al.*, 2005).

A Figura 2 mostra a célula unitária da gipsita e a projeção da estrutura cristalina no plano (001), perpendicular ao eixo *c*. Neste plano podemos observar as pontes de hidrogênio das moléculas de água entre as camadas de Ca^{2+} e SO_4^{2-} . A Figura 2 também mostra a estrutura tridimensional da gipsita. Nela observa-se as camadas no plano horizontal, paralelo ao plano (010), com as moléculas de água de hidratação fazendo ligações de hidrogênio com as camadas vizinhas (FOLLNER *et al.*, 2002).

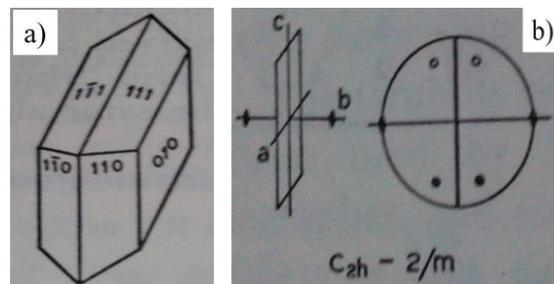


Figura 1 - Alguns planos cristalográficos da gipsita (a) e grupo pontual 2/m característico da gipsita (b) (adaptado, BORCHARDT OTT, 2012; WOOD, 1994).

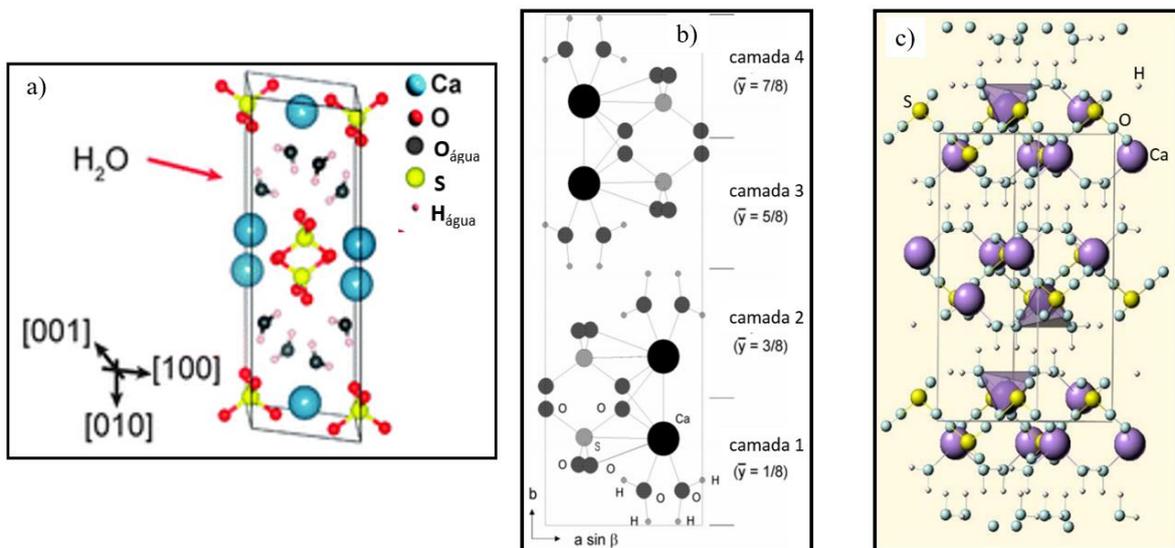


Figura 2 - Célula unitária da gipsita mostrando as camadas de H_2O (a), projeção no plano (001) (b) e visão tridimensional da estrutura cristalina da gipsita (c) (adaptado de PERUFFO *et al.*, 2013; KANNO, 2009 e FOLLNER *et al.*, 2002).

2.1.2 Propriedades físicas e mecânicas

Várias das propriedades físicas e mecânicas da gipsita são resumidas na Tabela 1. As variações mostradas na tabela estão associadas, entre outros motivos, à presença de minerais acessórios e impurezas nas amostras analisadas. Os valores mostrados na Tabela 1 foram obtidos por Bell (1994) para minerais que ocorrem no norte e na região central da Inglaterra. Podemos considerar os valores equivalentes aos que seriam encontrados para ensaios realizados com as gipsitas brasileiras. A equivalência pode ser justificada pelo fato das gipsitas estudadas por Bell (1994) possuírem pureza entre 80 e 90%, sendo similar àquelas encontradas no Polo Gesseiro do Araripe (PE).

Tabela 1 - Principais propriedades de gipsitas com pureza entre 80 e 90 %.

Massa específica (g/cm ³)	2,34 - 2,47
Densidade relativa (t/m ³)	2,16 - 2,33
Porosidade efetiva (%)	3,60 - 4,60
Porosidade absoluta (%)	4,90 - 10,2
Permeabilidade (m/s)	3,1 - 8,0 x10 ⁻⁷
Resistência à compressão simples (MPa)	28,1 - 42,4
Resistência à tração (MPa)	1,60 - 5,20
Resistência à carga pontual (MPa)	1,80 - 2,50
Dureza-martelo tipo Schmidt	20,0 - 28,0
Módulo de Young's (GPa)	18,1 - 46,8
Coefficiente de Poisson	0,19 - 0,32
Velocidade de propagação do pulso ultrasônico (km/s)	2,42 - 2,98

Fonte: BELL (1994)

A gipsita é classificada com dureza 2 na escala *Mohs*. O seu brilho pode ser vítreo, mas também nacarado e sedoso. Quando o mineral é bem cristalizado, como a selenita, permite a passagem da luz o que possibilita que esta variedade seja classificada de transparente a translúcido. A cor da gipsita pode variar desde incolor, branco, cinzento, vários matizes de amarelo, vermelho a castanho. Essa variação da cor pode ser atribuída à presença de minerais acessórios e impurezas na estrutura cristalina. O hábito da gipsita varia entre fibroso segundo a direção [001], lamelar e/ou prismático segundo a direção [010] e maciço ou granular (DANA e HURLBUT, 1976; BARTHELMY, 2014).

A gipsita possui 4 planos de clivagem, quais sejam: $\{010\}$, $\{100\}$, $\{011\}$, $\{001\}$. A clivagem é perfeita em $\{010\}$; produz lâminas delgadas em $\{100\}$; apresenta superfície concóide em $\{011\}$ e ocorrem fraturas fibrosas em $\{001\}$. Este mineral quando fragmentado tem a tendência de formar fibras finas, fraturas alongadas ou planas devido a sua clivagem perfeita no plano (010). A Figura 3 mostra um monocrystal de gipsita fraturado perpendicularmente ao plano (010). A gipsita pode ser riscada pela unha. Quando riscada contra uma placa ou fragmento de porcelana de cor branca não-vitralizada (áspera) o pó formado é branco. (DANA e HURLBUT, 1976; BARTHELMY, 2014).

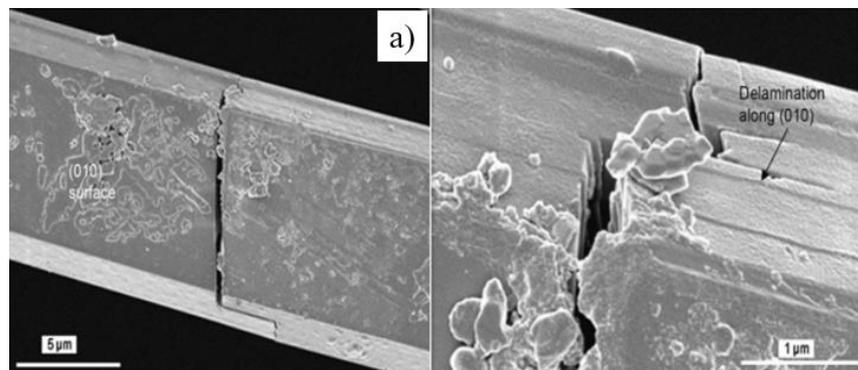


Figura 3 - Monocrystal de gipsita fraturado perpendicularmente ao plano (010) (adaptado, de CHEN *et al.*, 2010).

A ocorrência de geminados (maclas) na gipsita não é comum. Porém, alguns cristais podem ser encontrados apresentando dois tipos de geminação, quais sejam: de contato segundo o plano (100) e de penetração segundo o plano (101). As geminações desses tipos são chamadas genericamente, para a gipsita, de ponta de flecha (DANA e HURLBUT, 1976; BARTHELMY, 2014). A Figura 4 ilustra um cristal geminado segundo o plano de contato (010).

A gipsita é um mineral que apresenta alta sensibilidade à temperatura. Porém, a sua condutividade térmica a 25° C é de 0,5 W/(mK), considerada baixa quando comparada com o quartzo (2,5 W/(mK)), calcário (2,8 W/(mK)) e alumínio (204 W/(mK)) (PROTOLAB, 2016). O calor específico da gipsita é 1,1 kJ/kg.K. Quando comparado com o calor específico do quartzo (0,88 kJ/kg.K) e da calcita (0,82 kJ/kg.K), nota-se que a gipsita apresenta maior susceptibilidade a alterações térmicas ao receber uma determinada quantidade de calor (ELERT, 2015).

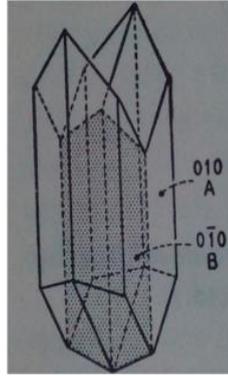


Figura 4 - Cristal geminado de gipsita segundo o plano (010) (adaptado BORCHARDT OTT, 2012).

O interesse industrial pela gipsita é atribuído à sua característica peculiar que consiste na facilidade de desidratação e rehidratação. A gipsita, por um processo simples de aquecimento, perde $\frac{3}{4}$ da água de constituição e converte-se em um sulfato hemi-hidratado denominado gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) que, ao ser misturado com água, pode ser moldado e trabalhado antes de endurecer e adquirir consistência mecânica da forma estável re-hidratada (BALTAR, BASTOS e LUZ, 2008). Os eventos relacionados à decomposição térmica da gipsita quando aquecida até 400°C são sumarizados na Tabela 2. Observa-se que a desidratação da gipsita dá origem à bassanita (gesso) e à anidrita. Destaca-se que a gipsita, bassanita (sistema cristalino ortorrômbico) e anidrita (sistema cristalino ortorrômbico bipiramidal) são minerais encontrados na natureza e seus equivalentes obtidos após processamento são o sulfato de cálcio di-hidratado, hemi-hidratado (gesso) e anidrita sintética, respectivamente, que são muitas vezes identificados pelos nomes dos minerais. Neste trabalho serão usados os nomes dos minerais para identificar seus análogos sintéticos.

A gipsita é um mineral solúvel em água. Porém, sua solubilidade é baixa (2 g/L) comparada com a halita (NaCl), que é de 125 g/L. Outro mineral solúvel em água é a calcita; porém, sua solubilidade (14 mg/L) é ainda menor que a da gipsita (DANA e HURLBUT, 1976; BARTHELMY, 2014).

Tabela 2 - Reações de decomposição térmica da gipsita até 400°C .

Acidente térmico	Natureza	Temperatura	Reação
1°	Endotérmica	160°C	Gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) \rightarrow Bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)
2°	Endotérmica	180°C	Bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) \rightarrow Anidrita III (CaSO_4)
3°	Exotérmica	350°C	Anidrita III (CaSO_4) \rightarrow Anidrita II (CaSO_4)

Fonte: BALTAR, BASTOS e LUZ (2008).

A bassanita e a anidrita III formadas após a desidratação da gipsita são metaestáveis a temperatura ambiente. A bassanita dificilmente é encontrada na natureza devido à sua alta higroscopicidade, que após absorver umidade do ar volta a ser gipsita. A anidrita, mesmo sendo higroscópica, é encontrada com maior frequência que a bassanita, sendo explorada na Itália e na Inglaterra (BELL, 1994). A Figura 5 mostra difratogramas de raios X característicos da gipsita, bassanita e anidrita. Comparando as três formas do sulfato de cálcio, percebemos que cada fase apresenta estrutura cristalina característica. O difratograma da gipsita se diferencia dos difratogramas da bassanita e da anidrita, principalmente, pela ausência do pico relacionado ao plano (0 $\bar{2}$ 0) característico da anidrita e da bassanita e pela presença do pico referente aos planos de difração (020) característico da gipsita. Na bassanita tem destaque o pico de difração referente aos planos ($\bar{2}$ 00) e (0 $\bar{2}$ 0). O difratograma da anidrita é semelhante ao da bassanita. A diferença é a ausência de alguns picos de difração que são observados na bassanita, como por exemplo o pico associado ao plano ($\bar{2}$ 00). As informações desses padrões de difração de raios X serão usadas posteriormente para verificar se a moagem induz alterações estruturais nas amostras estudadas.

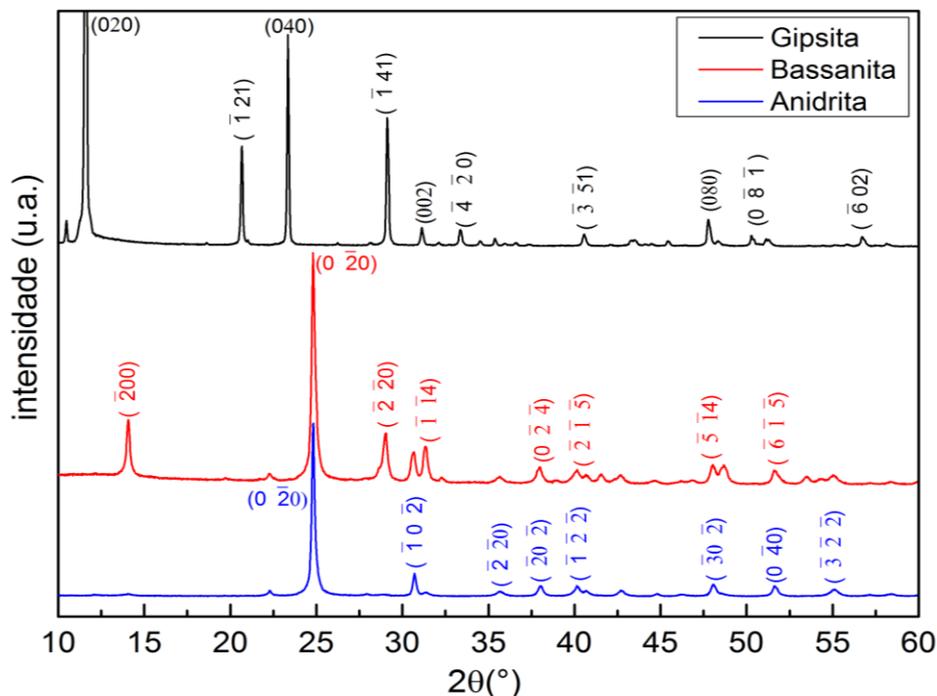


Figura 5 - Difratogramas característicos das fases gipsita, bassanita e anidrita obtidos no Laboratório de Tecnologia Mineral da UFPE. As fases bassanita e anidrita foram obtidas por tratamento térmico durante 30 min à 300 °C e 500 °C, respectivamente. Os difratogramas foram indexados usando os padrões: gipsita: 1010981, bassanita: 901229 e anidrita: 5000040 do banco de dados *Crystallography Open Database* (COD), versão 2013.

Os cristais de gipsita quando expostos à radiação ultravioleta (UV) tornam-se fluorescentes e fosforescentes, com coloração variando entre o alaranjado e azul. A Figura 6, mostra cristais de gipsita quando expostos à radiação ultravioleta. Devido à sua simetria, por ser da classe $2/m$, trata-se de um cristal biaxial positivo com pleocroísmo em relação aos eixos cristalográficos a e b . Consequentemente, apresenta três índices de refração (a , b e g), distintos; onde a e b são os eixos cristalográficos do mineral e g representa o índice de refração em uma direção qualquer. Os índices de refração variam da seguinte forma: $1,519 < a < 1,521$; $1,522 < b < 1,523$; $1,529 < g < 1,531$ (DANA e HURLBUT, 1976; BARTHELMY, 2014). A Figura 5 também mostra esquema ilustrando o indicatriz ótico do cristal de gipsita.

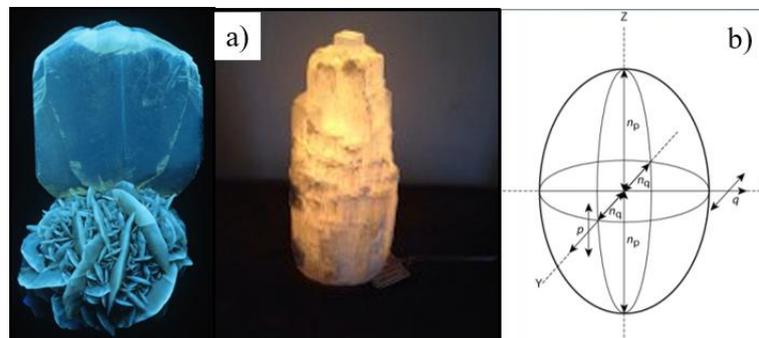


Figura 6 - Cristais de gipsita quando expostos a radiação ultravioleta (a) e indicatriz ótico (b) (adaptado de BARTHELMY, 2014).

2.1.3 Chapada do Araripe: gênese e variedades de gipsita

A gipsita é encontrada principalmente em evaporitos. Evaporitos são rochas sedimentares formadas em condições que correspondem ao de lagunas em clima tropical, com intensa e contínua evaporação, acompanhada por afluxo sistemático ou intermitente de água salgada do mar com pouco ou nenhum aporte de sedimentos clásticos (KUZVART, 1984). A gipsita, também pode ser formada em fumarolas (vulcanismo), na decomposição de sulfetos (oxidação) ou em veios hidrotermais sulfetados de baixa temperatura e pressão.

Atualmente, a maior parte da gipsita explorada é encontrada em rochas sedimentares, muitas vezes compondo camadas espessas, interestratificadas entre camadas de calcários, folhelhos e sal-gema. Essa sobreposição ocorre porque a gipsita foi um dos primeiros minerais a cristalizar-se, por ocasião da evaporação das águas salgadas. Pode ser encontrada também em regiões vulcânicas especialmente onde calcários sofreram ação de vapores de enxofre. Também é comum como mineral de ganga em veios metálicos. A gipsita também pode ser obtida como

subproduto da exploração de salinas. A água do mar possui 0,13% de CaSO_4 . Assim, durante o processo de cristalização do NaCl , forma-se também cristais de gipsita (KUZVART, 1984; BEZERRA, 2009).

Outra fonte de gipsita são as indústrias que produzem ácido fosfórico, fluorídrico e cítrico. O fosfogesso é obtido de maneira indireta como subproduto ou como rejeito do processo de produção desses ácidos. Este material sintético tem causado grande incomodo pelo alto volume produzido e também pelo seu grande potencial poluidor. Por isso o fosfogesso tem se tornado uma opção com potencial para competir com a gipsita natural. Além de ser um resíduo industrial, ela é produzida em áreas altamente industrializadas. Logo, sua utilização contribuiria para redução de gastos com logística. Um exemplo de aplicação da gipsita sintética é na produção do cimento Portland em algumas cimenteiras do estado de São Paulo (BEZERRA, 2009; LAPIDO-LAUREIRO e NASCIMENTO, 2009).

As reservas de gipsita são abundantes na maior parte dos países produtores. Existe pouca informação sobre a quantidade de reservas e sobre a produção mundial. De acordo com dados fornecidos pelo Anuário Mineral do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) a produção mundial de gipsita em 2013 foi de 160 milhões de toneladas (Mt), um aumento de 5,3% em relação ao ano de 2012. A China continua sendo o país que mais produziu gipsita (50 Mt), representando 31,3% de toda a produção de 2013. O Brasil é o maior produtor da América do Sul e o 11º do mundo. Sua produção em 2013 foi de aproximadamente 3,3 Mt, valor que representou 2,1% do total mundial. O consumo anual per capita de gesso no Brasil é de ~18 kg, valor bem abaixo da média dos países industrializados (60 kg) (QUEIROZ FILHO, AMORIM NETO e DANTAS, 2014).

No Brasil, os polos produtores de gipsita situam-se nos seguintes estados: Pernambuco (87,6%), Maranhão (9,1%), Ceará (2,5%), Amazonas (0,6%) e Pará (0,2%). Em Pernambuco destaca-se o arranjo econômico do Polo Gesseiro do Araripe (PGA) localizado no extremo oeste do estado, composto pelos municípios de Araripina, Trindade, Ipubi, Bodocó e Ouricuri. A Figura 7 mostra a localização do PGA no mapa do Brasil. Nessas ocorrências, a deposição da gipsita ocorreu devido a evaporação da água do mar.

As jazidas do PGA estão inseridas em domínios da Formação Santana, do Cretáceo Inferior. A Formação Santana tem sido dividida em três membros: Crato, Ipubi e Romualdo (BEURLIN, 1971; BERENBLUT, DAWSON e WILKINSON, 1973;). A Figura 8 mostra uma bancada da frente de lavra de gipsita da Mineradora São Jorge (Ouricuri-PE) em que é exemplifica a sobreposição dos membros da Formação Santana.

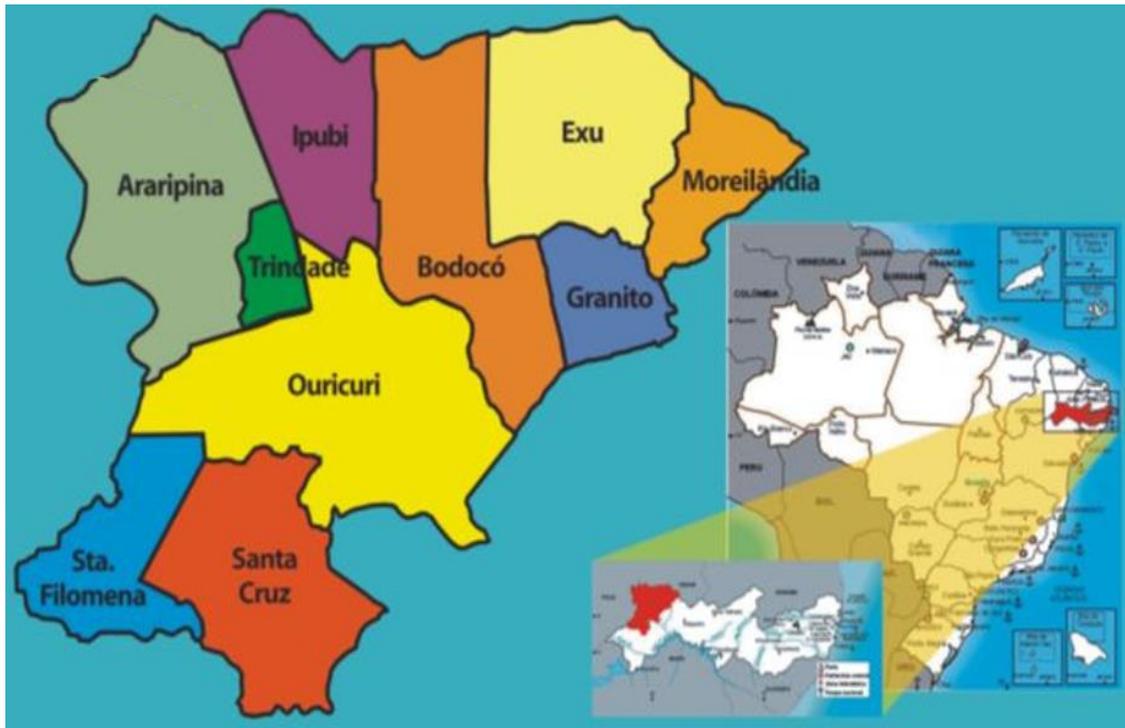


Figura 7 - Localização do Polo Gesseiro do Araripe (adaptado de SINDUGESSO, 2014).



Figura 8 - Frente de lavra de gipsita da Mineradora São Jorge em Ouricuri (PE), indicando o contato entre os membros Romualdo, Ipubi e Crato (adaptado de ALMEIDA, 2010).

O membro Crato constitui o intervalo litológico mais inferior da bacia sedimentar da formação Santana. É constituído por folhelhos interestratificados com arenito, calcário, ritmitos argilo-carbonáticos. Nos folhelhos é abundante a presença de carapaças de ostracóides, conchostraceos, fragmentos lenhosos, pequenos peixes e insetos. O membro Ipubi constitui o intervalo intermediário da bacia constituído basicamente por gipsita. As lentes deste mineral

possuem até 30 m de espessura e estão intercaladas com folhelhos, carbonatos e arenitos. O membro Romualdo forma a camada superior da bacia, sobre o membro Ipubi, e constitui o capeamento da gipsita. É composto por arenitos intercalados com siltitos, argilitos e folhelhos. Nesse membro são encontrados fósseis de moluscos marinhos, foraminíferos e equinóides (BEURLEN, 1971; ALMEIDA, 2010).

O minério explorado no PGA tem alta pureza, chegando até 95% de gipsita. A lavra é realizada por métodos a céu aberto e o capeamento não ultrapassa 30 metros de espessura. Tem sido implantado com sucesso, em substituição ao método de lavra por bancadas, o método de lavra *Terrace Mining* (BASTOS, 2013). Além da alta pureza do minério a facilidade de extração e o clima local contribuem para que a região do PGA possua a maior produção nacional de gipsita.

O PGA é responsável por 87,6% da produção nacional de gipsita e 80% da produção de gesso (QUEIROZ FILHO, AMORIM NETO e DANTAS, 2014; BALTAR, BASTOS e LUZ, 2008). O PGA é organizado na forma de um Arranjo Produtivo Local (APL) que engloba todas as atividades ligadas à exploração e comercialização da gipsita. A Tabela 4 apresenta algumas informações quantitativas desse APL.

Tabela 3 - APL do Polo Gesseiro do Araripe em números.

APL do gesso	Quantidade
Minas em operação	42
Número de calcinadoras	174
Fábricas de pré-moldados	750
Número de empregos diretos	13900
Número de empregos indiretos	69000
Produção de gipsita	3,33 Mt/ano
Consumo aparente de gipsita na região	3,54 Mt/ano
Faturamento total	1400 M Reais/ano
Produção média de gesso por calcinadora	3000 t/mês

Fonte: SINDUGESSO (2014); Mt: milhões de toneladas.

As variedades de gipsita encontradas no PGA são chamadas localmente de *Cocadinha*, *Johnson*, alabastro e selenita (KLEIN e DUTROW, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2012). A Figura 9 ilustra cada umas dessas variedades. A gipsita *Cocadinha* tem textura estratificada, apresentando algumas vezes lentes de argila verde. A gipsita *Johnson* é a variedade com maior grau de pureza. Sua coloração varia de branco a creme. Ela se caracteriza por apresentar uma

textura com nódulos e estrelas. A variedade alabastro possui textura fibrosa, apresenta alta pureza e ocorre comumente preenchendo fraturas que cortam as camadas de gipsita *Johnson*. Ela não é utilizada para a produção de gesso devido ao seu hábito fibroso e por ocorrer em quantidade relativamente menor do que as outras variedades. Segundo informações locais, o hábito fibroso compromete o processo de calcinação do alabastro. A selenita é a gipsita bem cristalizada, na forma monocristalina. Sua estrutura é em forma de placas. Ocorrem em quantidade muito pequena na região do PGA. No processo de gênese da gipsita são incorporados minerais acessórios como: argilas que compõem o capeamento, quartzo, carbonatos de cálcio e magnésio, cloretos e outros sulfatos (JORGENSEN, 1994).

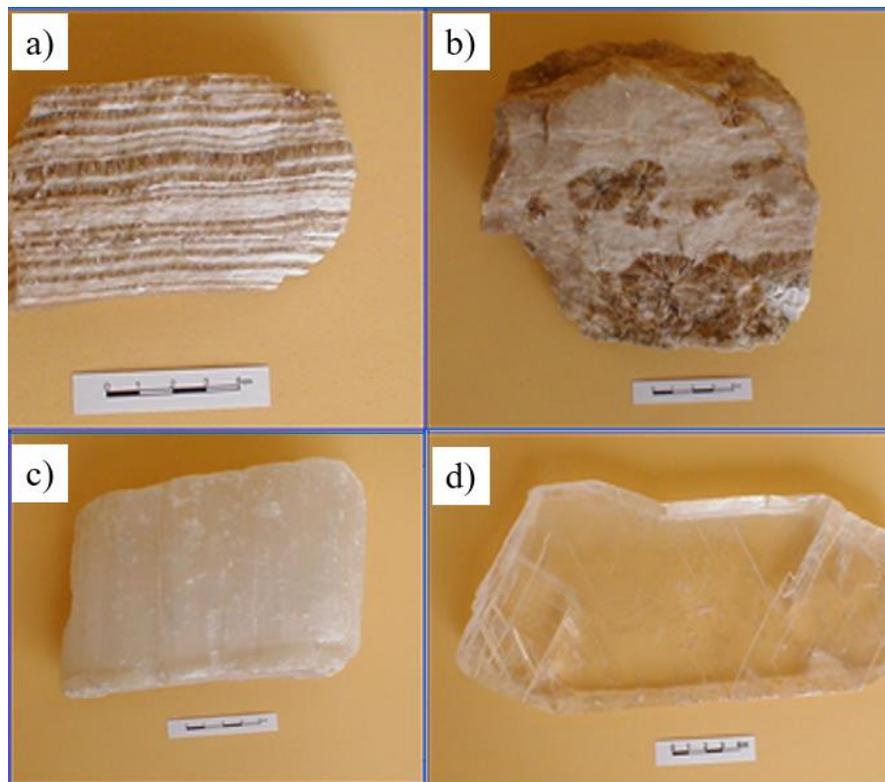


Figura 9 - Variedades de gipsita encontradas no PGA: *Cocadinha* (a), *Johnson* (b), alabastro (c) e selenita (d) (adaptado de OLIVEIRA *et al.*, 2012).

2.1.4 Aplicações da gipsita

No Brasil a gipsita de boa qualidade é utilizada na produção de gesso e cimento, enquanto que a de baixa qualidade é aplicada diretamente para a correção do solo. Os maiores consumidores de gipsita são os produtores de pré-moldados para a construção civil. Uma estimativa realizada por Bezerra (2009) indica que, aproximadamente, 60% da gipsita

explorada é consumida na produção do gesso e que 98% do gesso produzido no Brasil é utilizado da seguinte forma: 44% na produção de pré-moldados (placas de gesso para tetos rebaixados, blocos de gesso e painéis); 50% é usado como gesso para fundição e para revestimento de paredes (aplicado manualmente com produção marginal de produtos aplicados por máquinas); 4% para produção de moldes para indústria metalúrgica. O restante é composto pelo gesso usado em aplicações mais nobres como moldes ortopédicos e ortodônticos.

A indústria de pastas cimentícias consome 37% do total de gipsita produzida nacionalmente. Ela é adicionada ao clínquer (71% de CaO, 26% de SiO₂, 3% de resíduos) a um percentual de 2-5% com granulometria < 0,165 mm (~100 malhas). A adição de gipsita ao clínquer tem por objetivo retardar o tempo de solidificação da pasta cimentícia (BALTAR, BASTOS e LUZ, 2004).

A gipsita de alta pureza (>97%) pode ser comercializada na forma natural como blocos de ~5 cm ou com granulometria fina (< 100 µm) ou ultrafina (< 10 µm) ou então ser utilizada na produção do gesso tipo alfa. A produção do gesso tipo alfa no PGA esbarra na ausência de informações técnicas para a produção e dificuldade de controle do processamento, que necessitam de soluções tecnológicas que a maioria das calcinadoras não possuem. Por isso, atualmente apenas duas empresas produzem o gesso alfa, quais sejam: Mineradora São Jorge S.A. e Super Gesso S.A.

De acordo com Lyra Sobrinho e Dantas (2009), dentre as diversas aplicações da gipsita de alta pureza podemos citar o uso na medicina (desinfetante em cirurgias e moldes na traumatologia) e odontologia. Na indústria, é empregada como carga na produção de papel, tintas e inseticidas, na produção de pólvora e botões de fósforos. Também é empregada no acabamento de tecidos de algodão. Na indústria alimentícia, é adicionada à água empregada na fabricação de cerveja para aumentar a sua "dureza"; utilizada na limpeza de vinhos, ingrediente em farinhas, pães, sorvetes e rações. Na indústria química, a gipsita e a anidrita são utilizadas para obtenção de ácido sulfúrico, enxofre elementar, barrilha, cloreto de cálcio, sulfato de amônio e carbonato de cálcio. Outras aplicações: aglomerante para o giz; briquetagem do carvão; confecção de portas corta-fogo; compostagem para cogumelo; vedação de lâmpadas na mineração de carvão; vedação de engrenagens e de áreas onde há perigo de explosão de gases; isolantes térmicos para cobertura de tubulações e caldeiras; isolantes acústicos.

Como diversas outras matérias primas exploradas no Brasil, as empresas pecam no desenvolvimento tecnológico que poderiam possibilitar melhorias na qualidade de produção e na redução dos custos de exploração e processamento da gipsita. Entre os anos de 2012 e 2013, a quantidade total de produtos importados, que tem gipsita como matéria prima,

corresponderam a 7% da gipsita explorada (ROM) no Brasil, nos mesmos anos. No mesmo período, a importação de produtos manufaturados à base de gipsita cresceu 57%, totalizando 114.241 toneladas. O principal produto importado (96% do total das importações) foram placas de gesso revestidas ou reforçadas com fibras de papel-cartão (NCM 68091100). Os produtos importados são oriundos principalmente da Espanha (52%) e Argentina (22%). Nota-se que este produto não é resultado de um processo tecnológico sofisticado. Isso indica a notória carência do setor de beneficiamento da gipsita no Brasil (QUEIROZ FILHO, AMORIM NETO e DANTAS, 2014).

2.2 MOAGEM DE ALTA ENERGIA

2.2.1 Introdução

A moagem ultrafina é um processo mecânico que produz partículas finas ($< 100 \mu\text{m}$) e ultrafinas ($< 10 \mu\text{m}$). Durante a moagem as partículas ultrafinas têm significativo aumento da área superficial específica e podem sofrer deformação plástica e adquirir maior reatividade química. A moagem ultrafina é muito dispendiosa e difícil. À medida que o tamanho da partícula diminui sua resistência mecânica aumenta significativamente. De acordo com a teoria de Griffith, nos sólidos estão presentes microtrincas que agem como concentradores de tensão, facilitando a fragmentação. A quantidade de microtrincas é maior quanto maior for o tamanho da partícula. Conseqüentemente, partículas grossas possuem uma menor resistência à fratura do que as de menor tamanho (KING, 2001). Com isso, à medida que as partículas ficam menores passam a se deformar mais plasticamente e a apresentar uma maior tendência de aglomeração. A probabilidade de serem atingidas pelos corpos moedores e do choque provocar a fragmentação, também diminui. Isto porque as partículas ultrafinas amortecem o impacto. Isso resulta em um elevado consumo energético e em uma baixa redução de tamanho (CABRAL, OGASAWARA e TAVARES, 2001; ZHANG, KANO e SAITO, 2007; YOKOYAMA e INOUE, 2007).

Para realizar a moagem ultrafina são usados diferentes tipos de moinhos, denominados moinhos de alta energia. O processo pode ser via seco ou via úmido com uso de aditivos específicos. De acordo com os mecanismos de fragmentação, esses moinhos podem ser classificados como: moinhos com meio moedor (cilíndricos, vibratórios, planetários, de atrição), moinhos de choque (moinhos com rotor: universais, de pinos, moinhos a jato: oval, espiral e contra fluxo), moinhos de rolos verticais, moinho de rolos de alta pressão

(WELLENKAMP, 1999; YOKOYAMA e INOUE, 2007). A Tabela 5 apresenta informações técnicas e operacionais dos principais tipos de moinhos de alta energia. Nos próximos itens são apresentados informações sobre o princípio de funcionamento do moinho planetário de bolas.

Tabela 4 - Especificações técnicas e condições operacionais da moagem ultrafina em moinhos de alta energia (adaptado de SANTOS, 2016).

Especificações e condições operacionais	Tipos de moinhos			
	vibratório ⁽¹⁾	planetário ^{(1), (2), (3), (4)}	atrição ^{(1), (4)}	a jato ^{(1), (5)}
Forças aplicadas na fragmentação	atrito e impacto	atrito e impacto	atrito	impacto
Ambiente de moagem	seco ou úmido	seco ou úmido	seco ou úmido	seco
Regime de operação	contínua ou batelada	contínua ou batelada	contínua ou batelada	contínua
Produção (contínuo)	20 - 40 t/h	0,02 - 0,4 t/h	2 - 45 kg/h	1 g/h - 6 ton/h
Volume da câmara de moagem	0,6 - 250 L	0,01 - 2 L	0,2 - 1000 L	0,01 – 10 L autógeno; ar ou gás comprimido
Corpos moedores	bolas	bolas ou pebbles	bolas de 0,1-8 mm	gás comprimido
Fator de preenchimento dos corpos moedores	60 - 80%	20 - 50 %-	80 - 90%	não existe.

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

Em geral, o produto da moagem ultrafina é muito utilizado na indústria de pigmentos, alimentos, química e materiais cerâmicos. Sua obtenção é limitada devido ao alto consumo de energia e dificuldades associadas a aglomeração das partículas e as modificações estruturais. Com o aumento da necessidade de obtenção de partículas cada vez mais finas este processo vem ganhando destaque na produção de nanopartículas para o emprego em materiais nanoestruturados (SINTON, 2006; TINO, 2013).

2.2.2 Moinho planetário de bolas

Os moinhos planetários são comumente usados em escala de laboratório, a seco ou a úmido, para pequenas quantidades de amostra (< 2000 mL). São usados desde a preparação de amostras finas até para obtenção de produtos ultrafinos de ligas metálicas. Esse moinho é assim chamado porque os vasos, além de girar em torno do seu próprio eixo, giram em torno de um eixo central. O sentido de rotação do vaso é geralmente oposto ao sentido de rotação do disco.

Isso faz com que os corpos moedores sofram ação da força centrífuga e da força inercial de Coriolis. A Figura 10 apresenta o princípio de funcionamento do moinho planetário de bolas.

Os movimentos dos vasos e disco são denominados de rotação e revolução, respectivamente. O movimento resultante proporciona fatores de aceleração da ordem de 25 g; os mais elevados dentre os moinhos com corpos moedores. A energia associada aos corpos moedores pode causar transformações estruturais no material particulado tais como: deformação intensa, perda de cristalinidade e amorfização (MIO, KANO e SAITO, 2004; SÁNCHEZ *et al.*, 2004).

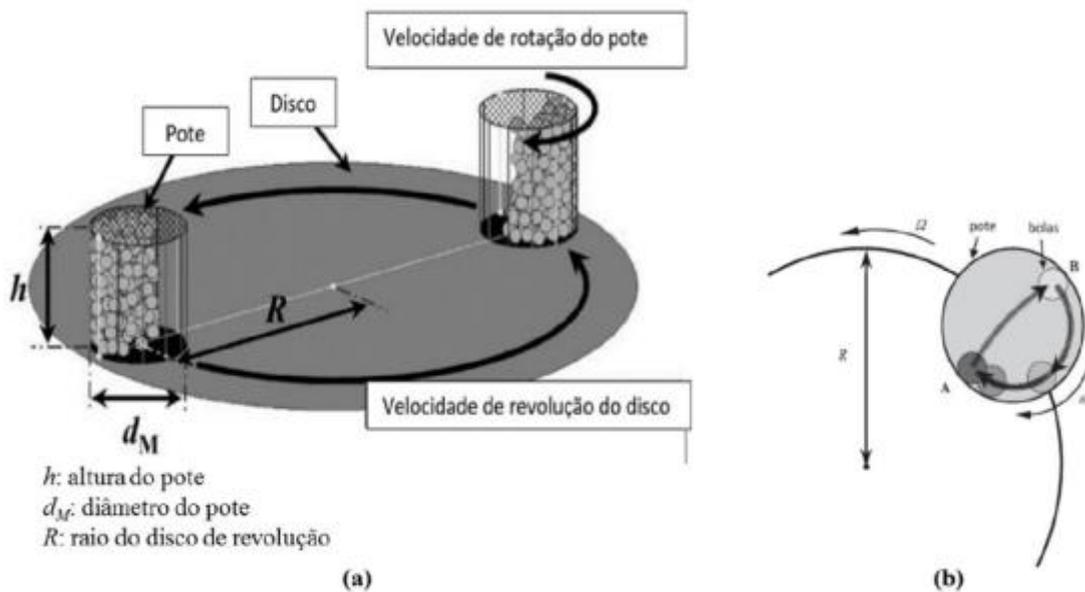


Figura 10 - Ilustração básica do funcionamento do moinho planetário mostrando os principais componentes os movimentos de revolução e rotação (a) e trajetórias dos corpos moedores no interior do vaso (b) (adaptado de MIO, KANO e SAITO, 2004).

A fragmentação no interior do moinho ocorre pela ação de esforços de impacto e atrito. O impacto ocorre quando força inercial de Coriolis torna-se maior que a força centrífuga e os corpos moedores são lançados uns contra os outros ou contra a parede do vaso. O atrito ocorre quando a força centrífuga é maior que a força inercial de Coriolis e os corpos moedores rolam nas paredes do vaso ou uns sobre os outros. Apesar das aplicações do moinho planetário na produção de pós-ultrafinos modificados por reações de natureza mecano-química, sua aplicação na indústria de processamento mineral ainda é limitada devido à dificuldade de escalonamento do processo e devido ao efeito de aglomeração das partículas submicrométricas (MIO, KANO e SAITO, 2004; GUZZO, SANTOS e DAVID, 2014).

Nos últimos anos, vários trabalhos têm sido realizados com o objetivo de estudar a moagem ultrafina de minerais industriais. Estes materiais com granulometria ultrafina são aplicados, por exemplo, na produção de pigmentos, na produção de materiais nanoestruturados e na medicina. O moinho planetário de bolas é um dos moinhos aplicados para a produção de partículas ultrafinas, devido a facilidade de operação e a alta energia de cominuição. A Tabela 5 sumariza alguns trabalhos que estudaram a moagem ultrafina de minerais industriais em moinho planetário de bolas e acompanharam as possíveis modificações estruturais induzidas pela ação da moagem. São destacadas as granulometrias de alimentação dos ensaios de moagem e do produto.

Tabela 5 - Exemplos de minerais industriais cominuidos em moinho planetário de bolas em que a ação da mecânica da moagem sobre a distribuição granulométrica, morfologia e estrutura foram estudadas.

Mineral	Alimentação d ₅₀ (µm)	Produto d ₅₀ (µm)	Referência
Calcita	14	1,8 - 4,0	CHEN <i>et al.</i> , 2015
Calcário	113	10 - 20	GUZZO <i>et al.</i> , 2014 e 2015
Fluorita	61	3 - 18	GIUDICI <i>et al.</i> , 2005
Gipsita	74	-	ZHANG <i>et al.</i> , 1996
Quartzo	100	< 10	SOARES <i>et al.</i> , 2012, GUZZO <i>et al.</i> , 2013
Talco	177	3 - 6	KANO <i>et al.</i> , 1998

- não informado

2.2.3 Moagem ultrafina da gipsita

A gipsita possui diversas e importantes aplicações que foram citadas anteriormente. A utilização da gipsita com granulometria ultrafina (< 10 µm) tem se destacado e, como já foi mostrado, a redução granulométrica em moinhos de alta energia está associada a diversos problemas operacionais. Durante a moagem, além do alto consumo de energia, pode ocorrer geração de defeitos na estrutura cristalina, aglomeração das partículas e amorfização da estrutura cristalina. Sabendo dessas implicações operacionais que afetam diretamente a qualidade do produto final, foi realizada uma pesquisa na literatura e percebeu-se que poucos trabalhos têm tratado do processamento de gipsita em granulometria ultrafina. Destacam-se apenas os trabalhos de Zhang, Kasai e Saito (1996) e o de Öksüzöğlü e Uçurum (2015). Zhang, Kasai e Saito (1996) estudaram a possibilidade de se obter gesso a partir da moagem intensa da

gipsita, em um moinho planetário de bolas. Öksüzoğlu e Uçurum (2015) estudaram a obtenção de gipsita com granulometria fina e ultrafina processada em um moinho de bolas convencional. Porém, em ambos os trabalhos, não houve preocupação especial para acompanhar possíveis modificações estruturais e nem evidenciar a aglomeração das partículas ultrafinas.

A metodologia seguida por Zhang, Kasai e Saito (1996) consistiu em adicionar a gipsita um percentual de até 40%, em massa, de outro mineral e realizar a moagem em moinho planetário de bolas. Os minerais usados para blendar a gipsita foram: talco, caulinita e montmorilonita. Os ensaios de moagem foram realizados no moinho Fritsh Pulverisette-7. As amostras foram moídas entre 15 e 240 min a 1350 rpm, usando vasos e corpos moedores de ágata.

Zhang, Kasai e Saito (1996) mostraram que as reações mecano-químicas provocadas pela ação da moagem induziram a desidratação da gipsita e a hidratação do outro mineral que foi adicionado. A Figura 11 mostra difratogramas de raios X e os resultados das análises termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da alimentação e das alíquotas moídas por 15, 60, 120 e 240 minutos. Nessa figura serão mostrados apenas os resultados obtidos com alíquotas de gipsita moídas sem adição de outro mineral. Comparando, qualitativamente, os difratogramas da alimentação com a alíquota moída por 240 minutos, os autores observaram a redução da intensidade de alguns picos de difração e o surgimento de um novo pico de difração a $2\theta = \sim 15^\circ$, ocasionado pela difração do plano ($\bar{2}00$) da bassanita. Os autores observaram o efeito da transformação da gipsita em bassanita também pelas análises ATD - TG. Eles observaram que os eventos térmicos, relacionados a desidratação parcial e total da gipsita, ocorreram a menores temperaturas e ficaram mais separados com o aumento do tempo de moagem. Eles também mostraram que a menor perda de massa ocorrida, com o aumento do tempo de moagem pode ser explicada pela desidratação da gipsita. De acordo com os dados obtidos por Zhang, Kasai e Saito (1996) a desidratação da gipsita pode ocorrer apenas por ação da moagem.

Öksüzoğlu e Uçurum (2015) estudaram as melhores condições de processamento para obtenção de gipsita com granulometria fina e ultrafina. Os ensaios de moagem foram realizados em moinho de bolas com dimensões 200 x 200 mm, usando bolas de aço com diâmetros de 20, 30 e 40 mm. A velocidade do moinho variou entre 50 e 90 % da velocidade de rotação crítica (entre 125 e 225 rpm) e as alíquotas de gipsita, com granulometria $d_{80} = 1,10$ mm, foram moídas por 5, 10, 15, 20, 25 e 30 minutos.

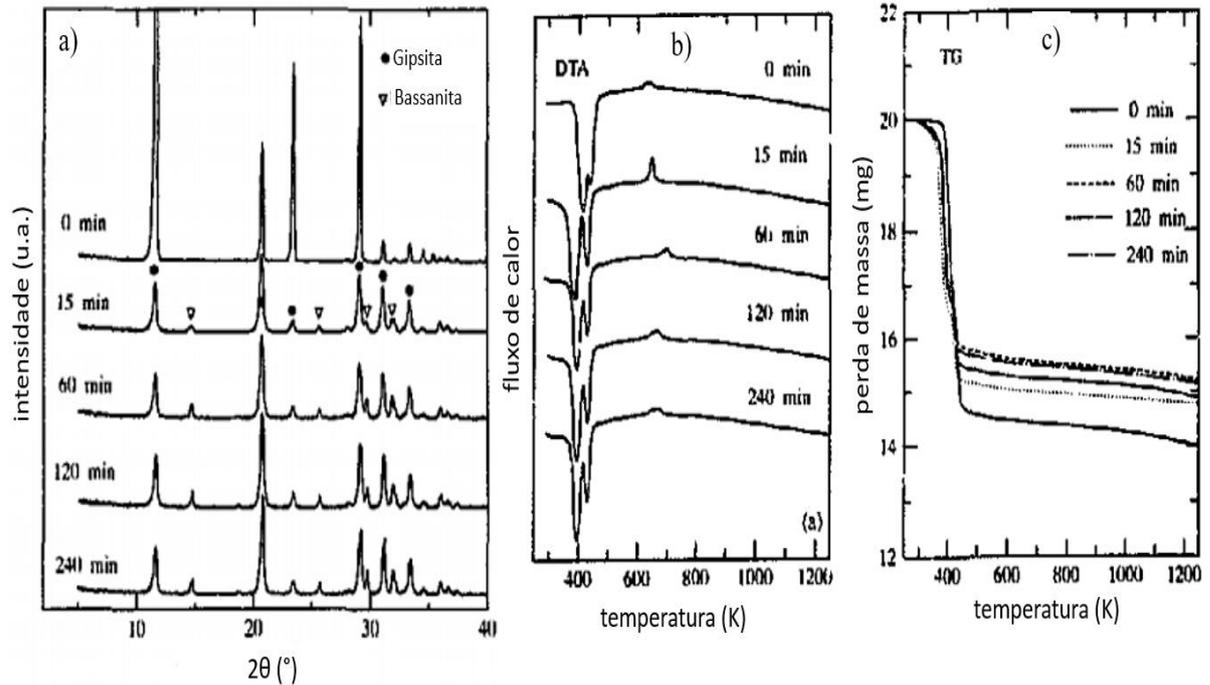


Figura 11 - Difratoformas de raios X (a) e resultados da análise termodiferencial (b) e termogravimétrica (c) da gipsita moída por diferentes tempos em moinho planetário de bolas (adaptado ZHANG, KASAI e SAITO, 1996).

Öksüzöğlü e Uçurum (2015) variaram as condições operacionais do moinho de bolas e verificaram que é possível obter gipsita com granulometria abaixo de $20\ \mu\text{m}$ com apenas 30 minutos de moagem. A Figura 12 mostra os diâmetros nominais d_{50} e d_{80} . Os autores observaram que após 30 minutos de moagem o d_{50} da gipsita foi de $4,25\ \mu\text{m}$.

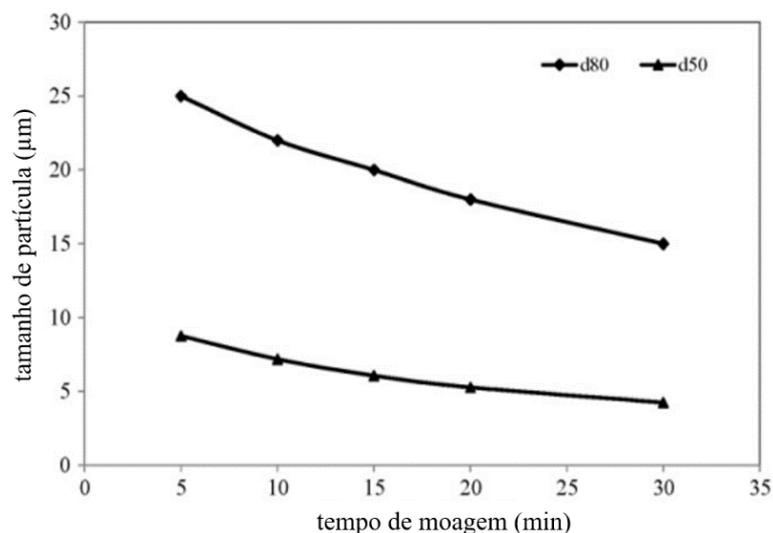


Figura 12 - Valores de d_{80} e d_{50} obtidos após moagem de gipsita em um moinho de bolas (adaptado de ÖKSÜZOĞLU e UÇURUM, 2015).

2.3 MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS INDUZIDAS PELA MOAGEM DE ALTA ENERGIA

De acordo com ADRJANOWICZ *et al.*, (2011), a ação mecano-química pode ser outro mecanismo usado para explicar as modificações sofridas pelas partículas cristalinas durante a moagem. O efeito mecano-químico é intensificado pela redução do tamanho da partícula e pelo aumento da energia de superfície, além de outras transformações que afetam a superfície, bem como modificações nas propriedades químicas, físico-químicas e estruturais no interior da partícula. Isto é manifestado pela presença de uma variedade de defeitos nos cristais, tais como aumento do número de defeitos microscópicos e em escala atômica. Os principais defeitos microscópicos são o aumento do número de contorno de grãos e micro-fraturas e em escala atômica são: vacâncias, átomos ou íons intersticiais, ligações químicas rompidas e as discordâncias (PADILHA e AMBROSIO, 1985). A presença desses defeitos na estrutura aumenta a difusividade de elementos de soluto. Além disso, o aumento da temperatura durante a moagem auxilia ainda mais o processo de difusão. Um resumo dos fenômenos mecano-química que ocorrem durante a moagem é dado por:

1. formação de discordâncias e defeitos pontuais na estrutura cristalina;
2. ativação mecânica de materiais sólidos;
3. transformação polimórfica, amorfização e recristalização.

Durante a moagem em moinhos de alta energia uma grande quantidade de energia é despreendida em curto intervalo de tempo. Os efeitos dos impactos dos corpos moedores sobre a estrutura cristalina são intensos e além da redução granulométrica provocam deformação plástica, com modificação da morfologia que afetam o hábito e a forma característica dos cristais. Em condições mais severas, induzem a amorfização da estrutura cristalina (ECKERT *et al.*, 1992). Zoz *et al.* (1996) mostraram que durante a moagem a energia livre de Gibbs é atinge altos níveis, resultando em reações que favorecem essas mudanças microestruturais.

Schwarz *et al.* (1983) relataram que a amorfização durante a moagem de alta energia não é um processo puramente mecânico. Durante a moagem, a desestabilização da fase cristalina acontece pela acumulação de defeitos estruturais como vacâncias, discordâncias e contornos de grão. A diminuição contínua do tamanho do grão (consequente aumento da área de contornos de grão) e ainda a expansão da rede cristalina contribuem para o aumento da energia livre do sistema. Esses defeitos causam o aumento da energia livre para níveis mais altos que o da fase

amorfa e conseqüentemente torna-se possível a formação da fase amorfa. Outros trabalhos, como Knieke, Sommer e Peukert, 2009 e Guzzo, Santos e David (2014) explicaram a aglomeração das partículas, quando moídas em moinhos de alta energia, também levando em consideração a energia livre do sistema. Eles afirmaram que a agregação das partículas ocorre para reduzir a energia livre do sistema que aumenta com o aumento dos defeitos e da área superficial específica.

As técnicas usualmente utilizadas para acompanhar os efeitos induzidos pela ação da moagem são a difração de raios X e a microscopia eletrônica de varredura. A difração de raios X é usada para acompanhar as modificações estruturais induzidas pela moagem. Em particular, Aglietti, Lopez e Pereira (1986a, 1986b) e Pourghahramani e Forssberg (2006) utilizaram essa técnica para acompanhar a amorfização da estrutura cristalina. A microscopia eletrônica é usada para observar o surgimento de defeitos, como contorno de grãos e micro-fraturas, e a aglomeração das partículas. Outras técnicas também empregadas para acompanhar os efeitos da moagem sobre as propriedades físico-químicas são as análises térmicas e a espectroscopia na região do infravermelho (IV). Guzzo, Santos e David (2014) e Guzzo, Tino e Santos (2015) usaram a espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) para analisar as modificações estruturais induzidas pela moagem ultrafina com o objetivo de compreender os mecanismos que levam à aglomeração das partículas. A seguir serão apresentados alguns trabalhos que consideram o uso dessas ferramentas para estudar as modificações estruturais associadas a moagem de alta energia de alguns materiais.

2.3.1 Caulinita

Aglietti, Lopez e Pereira (1986a, 1986b) estudaram as alterações físico-químicas, na textura e na estrutura da caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), provocada pela ação da moagem. Os ensaios de moagem foram realizados em moinho vibratório Herzog, modelo HSM 100. As alíquotas de caulinita (30 g) foram moídas entre 0,5 e 12,5 minutos. A Figura 13 mostra os resultados obtidos pelas técnicas de análise termodiferencial, difração de raios X e espectroscopia IV para as alíquotas de caulinita processadas durante diferentes tempos de moagem.

Aglietti, Lopez e Pereira (1986a, 1986b) afirmaram que o aumento do tempo de moagem provoca a formação de aglomerados com elevada área superficial específica e a perda gradual de cristalinidade. Os materiais obtidos, após os ensaios de moagem, apresentaram alta densidade de cargas residuais de superfície e elevada reatividade para dissolução ácida. Aglietti, Lopez e Pereira (1986a, 1986b), observaram a redução gradual, com o aumento do tempo, do

pico endotérmico da caulinita em 590 °C, que é associado a perda de água das hidroxilas estruturais. Comparando os difratogramas obtidos para diferentes tempos de moagem os autores observaram, qualitativamente, a redução da intensidade dos picos de difração com o aumento do tempo de moagem. Quando compararam os espectros IV observaram a redução da intensidade e o desaparecimento de algumas bandas de vibração. Os autores afirmaram que a perda de água das hidroxilas estruturais, a redução da intensidade dos picos de difração e das bandas de vibração do IV podem ser explicadas pelo aumento da desordem estrutural induzida pela ação da moagem.

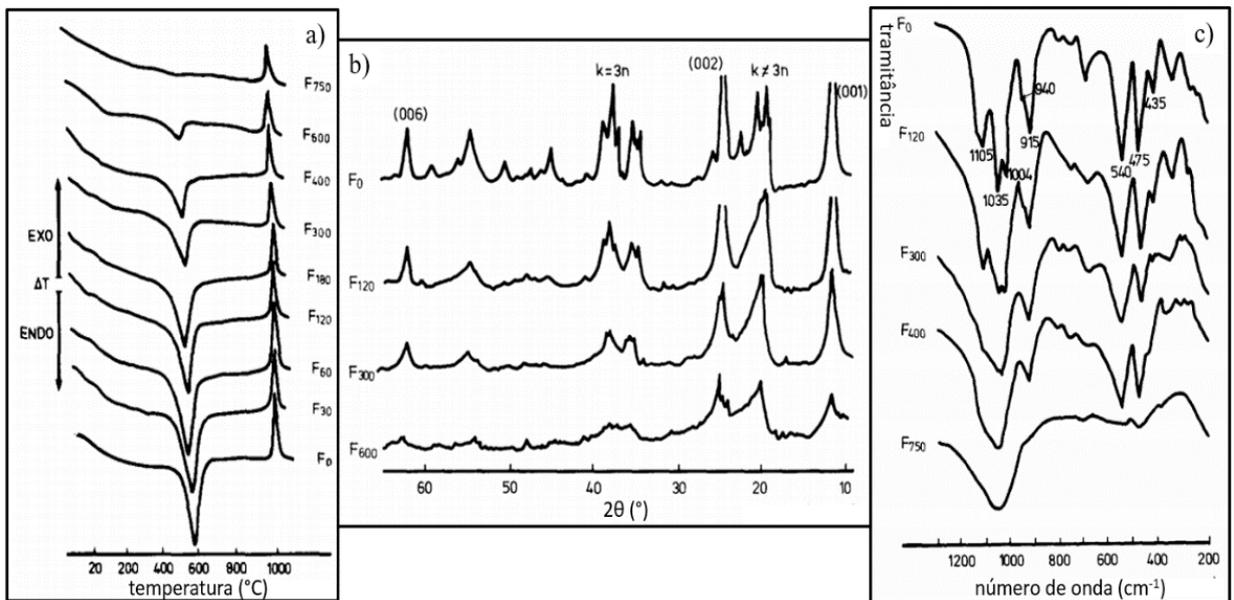


Figura 13 - Termogramas (a), difratogramas de raios X (b) e espectros IV (c) de alíquotas de caulinita moídas durante diferentes tempos em moinho vibratório (adaptado de Aglietti, Lopez e Pereira, 1986a, 1986b).

2.3.2 Calcita e Calcário

Li *et al.* (2014) estudaram a influência da ação mecânica da moagem, realizada em um moinho vibratório, sobre a estrutura cristalina da calcita. Os ensaios de moagem foram realizados em moinho vibratório de bolas Retsch, modelo MM 400. As alíquotas foram inicialmente moídas em um almofariz de ágata e a fração passante em peneira de 105 μm (150 malhas) foi usada nos ensaios de moagem. As alíquotas foram moídas até 720 minutos com velocidade de 1500 rpm. Li *et al.* (2014) mostraram que além da redução granulométrica a moagem provocou a deformação da estrutura cristalina da calcita e em condições de moagem mais severas induziu a formação de aragonita, um polimorfo da calcita. A figura 14 mostra difratogramas e micrografias eletrônicas das alíquotas de calcita moídas por diferentes tempos.

Li *et al.* (2014) compararam os difratogramas de raios X e observaram a redução da intensidade de alguns picos de difração com o aumento do tempo de moagem e o surgimento de novos picos referente a difração de planos cristalinos relacionado a aragonita. Os autores observaram através das micrografias eletrônicas a formação de aglomerados quando compararam a amostra de alimentação com a moída por 720 minutos.

Guzzo, Santos e David (2014) realizaram a moagem ultrafina de calcário em moinho planetário de bolas Fritsch Pulverisette 5, com potes (250 ml) e esferas (40 unidades de 10 mm) de aço ferramenta. As alíquotas de calcário, com tamanho médio de 113 μm , foram moídas entre 7 e 120 minutos a 100, 150, 200 e 300 rpm. Destaca-se no trabalho de Guzzo, Santos e David (2014) o uso da espectroscopia de RPE para investigar a criação de centros de defeitos induzidos pela fragmentação de calcário, que surgem devido à quebra de ligações químicas. A Figura 15 mostra micrografias eletrônicas, curvas RPE e intensidade do sinal de Mn^{2+} , que substitui o Ca^{2+} na rede da calcita, da amostra de alimentação e das alíquotas moídas por diferentes tempos. Guzzo, Santos e David (2014) observaram a aglomeração das partículas pelas micrografias e, ao analisar por espectroscopia RPE as alíquotas moídas, constataram que a intensidade RPE do defeito paramagnético, relacionado ao fator giromagnético (fator g) igual a 1,9999, aumentou significativamente com o aumento do tempo de moagem. Os autores afirmaram que a aglomeração provocou o aumento do sinal RPE. A aglomeração das partículas foi identificada pela redução da taxa de moagem e por imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

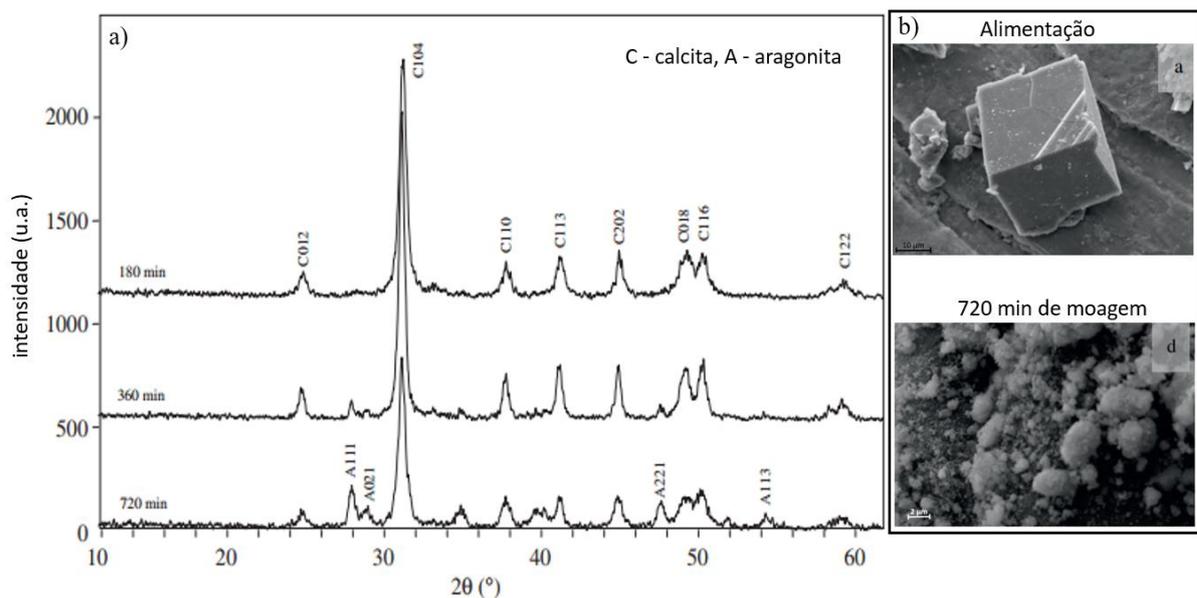


Figura 14 - Difratogramas de raios X (a) e micrografias eletrônicas (b) de alíquotas de calcita da alimentação e da alíquota moída por 720 minutos (adaptado de LI *et al.*, 2014).

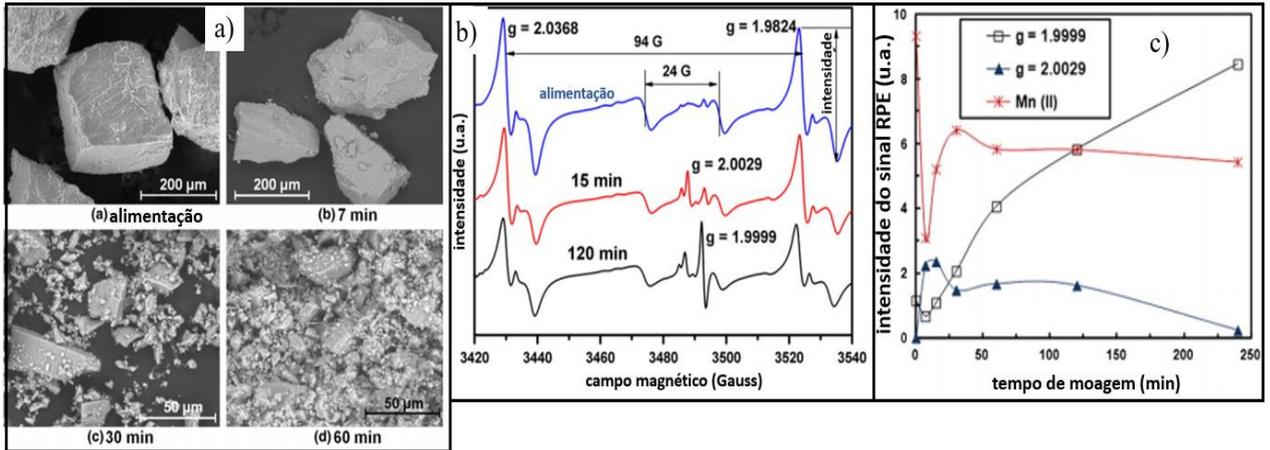


Figura 15 - Micrografias eletrônicas (a), espectros RPE (b) e intensidade do sinal RPE (c) da alimentação e das alíquotas de calcário moídas (bolas de 10 mm; 50 rpm). As análises RPE foram realizadas após irradiação com raios γ (5 kGy) (adaptado de GUZZO et. al, 2014).

2.3.3 Hematita

Pourghahramani e Forssberg (2006) caracterizaram as modificações microestruturais sofridas pela hematita (Fe_2O_3) moída em um moinho vibratório de bolas, com dimensões de 320 x 185 mm. Foram usadas bolas de aço com diferentes diâmetros entre 6 e 22,2 mm. As alíquotas de hematita foram classificadas entre 23 e 80 μm e os ensaios de moagem foram realizados por diferentes tempos. Neste trabalho foram medidas a quantidade de energia consumida durante o processo de fragmentação. Para isso foi utilizado um medidor elétrico chamado de Micro VIP (*Elcontrol Co. Italy*). Pourghahramani e Forssberg (2006) mostraram que a moagem provocou a aglomeração das partículas e induziu a deformação da estrutura cristalina do mineral. A Figura 16 mostra difratogramas de raios X das alíquotas moídas por diferentes tempos e a variação do tamanho do cristalito, deformação da estrutura cristalina, grau de amorfização e da intensidade relativa (intensidade do pico, referente ao plano *hkl* na alíquota moída/intensidade do pico, referente ao mesmo plano *hkl* na alimentação) da hematita em função da energia de moagem.

Os autores compararam os difratogramas de raios X e observaram a redução da intensidade dos picos de difração com o aumento da energia de moagem. Analisaram quantitativamente os efeitos da moagem através da relação entre a forma do pico de difração com as propriedades geométricas do plano difratado. Assim, puderam estimar o tamanho do cristalito, a deformação, e a amorfização da estrutura cristalina. Pourghahramani e Forssberg (2006) mostraram que o aumento da energia de cominuição provoca a redução do tamanho do

crystalito, o aumento da deformação da estrutura cristalina, aumento da fração amorfa e redução da intensidade relativa dos picos de difração. O cristalito é composto por células unitárias de apenas uma fase mineral, formando um domínio cristalino homogêneo, ou seja, uma parcela do cristal com composição e espaçamento entre átomos constante. (KHOSHKHOO *et al.*, 2011).

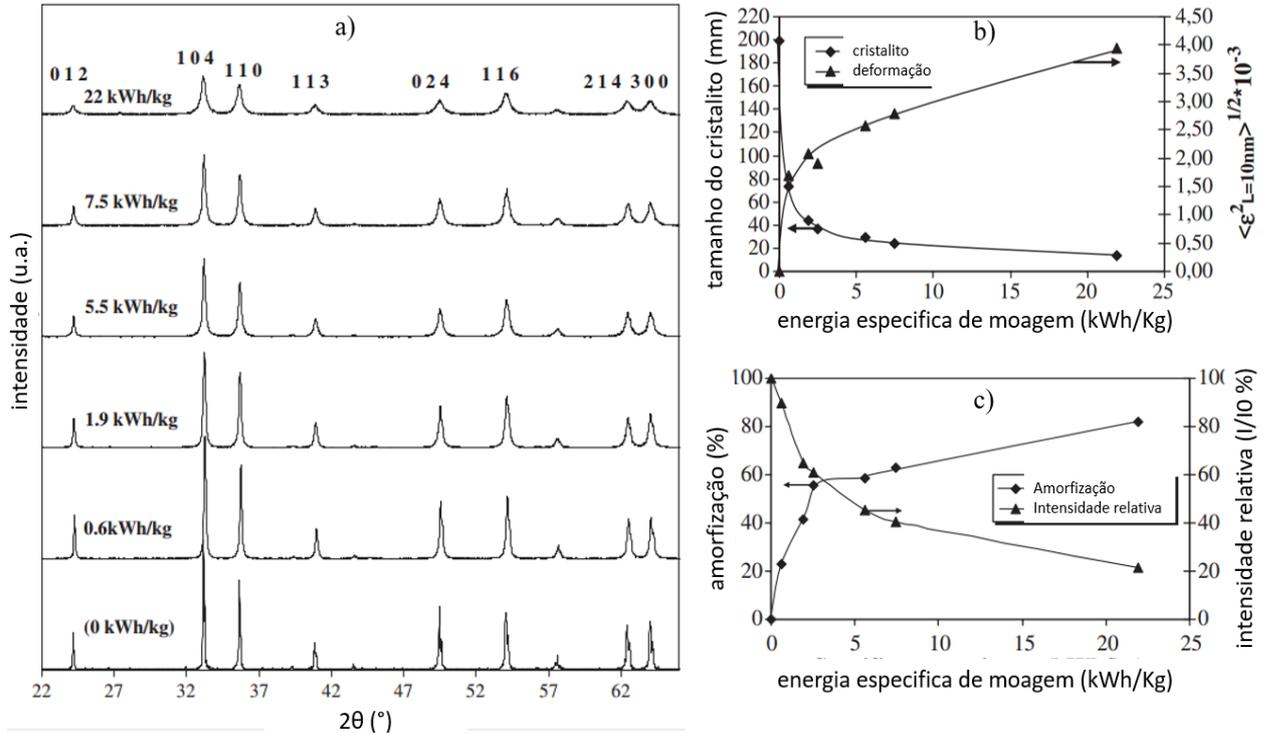


Figura 16 - Difratomogramas de raios X (a), variação do tamanho do cristalito e da deformação da estrutura cristalina (b), amorfização e média da intensidade relativa (I/I_0) do pico (c), da hematita (adaptado de Pourghahramani e Forssberg, 2006).

2.3.4 Sílica coloidal

Os problemas da aglomeração das partículas foram discutidos por Knieke, Sommer e Peukert (2009) que identificaram e diferenciaram o limite de moagem real e aparente obtidos na moagem de quartzo. Knieke, Sommer e Peukert (2009) definiram que o limite de moagem real é, aproximadamente, o tamanho do cristalito do material e o limite aparente é qualquer outro tamanho atingido que esteja acima do tamanho do cristalito. O limite de moagem aparente depende do tipo de moinho usado e das características físico-químicas do mineral. Os autores realizaram moagem em moinho de atrição, LabStar LS 1 com alíquotas de sílica coloidal ($<2 \mu\text{m}$) (Ludox TM-50, Sigma-Aldrich) que foram moídas entre 1 e 300 minutos. A Figura 17

mostra a diferença entre o limite de moagem real e aparente e apresenta micrografia de um aglomerado de nano-partículas.

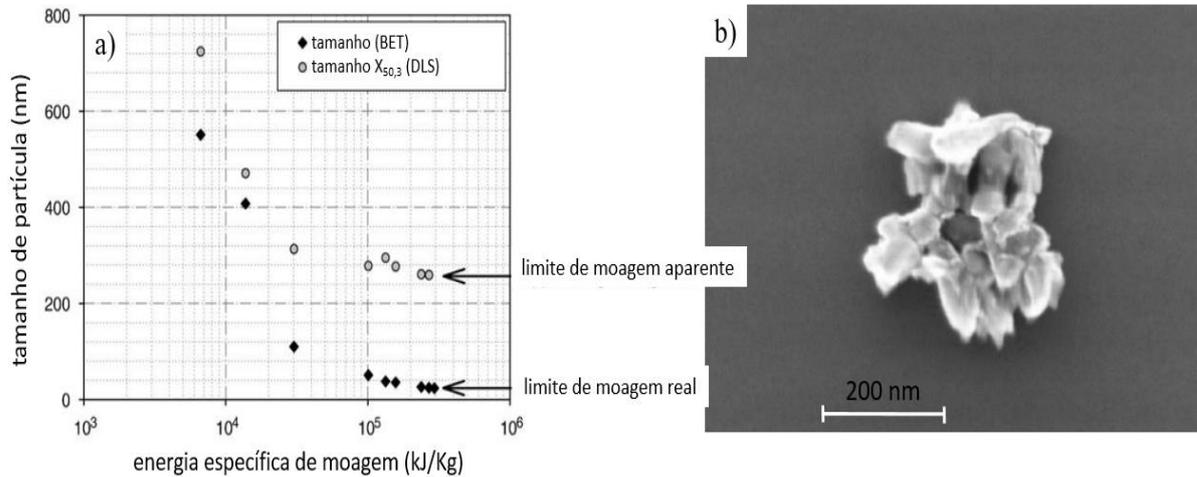


Figura 17 - Diferença entre o limite real e aparente de moagem (a); micrografia de partículas de quartzo moídas por 50 horas (b) (adaptado de KNIEKE, SOMMER e PEUKERT, 2009).

Knieke, Sommer e Peukert (2009) observaram redução do tamanho das partículas com o aumento do tempo de moagem. As distribuições granulométricas das alíquotas moídas foram acompanhadas por duas técnicas, quais sejam: DLS (*Dynamic Light Scattering*) e o BET. Os autores mostraram que o método DLS identifica os aglomerados como uma única partícula. Por outro lado, pelo método BET foi possível determinar com maior precisão o tamanho das partículas que compõem os aglomerados. Knieke, Sommer e Peukert (2009) compararam os resultados obtidos pelos dois métodos e afirmaram que é possível diferenciar o tamanho limite de moagem real e aparente.

3 METODOLOGIA

Este capítulo apresenta a metodologia seguida na preparação das alíquotas e realização dos ensaios de moagem; as características do moinho e os parâmetros dos ensaios; as técnicas empregadas na caracterização morfológica e estrutural das alíquotas cominuídas. Além disso, é mostrado a caracterização preliminar das duas variedades de gipsita estudadas.

3.1 PREPARAÇÃO DAS ALÍQUOTAS

Neste trabalho foram utilizadas amostras de gipsita alabastro e *Johnson*, fornecidas pela Mineradora São Jorge (Ouricuri, PE) na forma de blocos, provenientes da frente de lavra, medindo entre 10 e 30 cm. A soma da massa de todos os blocos totalizaram, aproximadamente, 20 kg de cada variedade. A Figura 18 mostra os blocos característicos das gipsitas alabastro e *Johnson* recebidos da empresa.

Na etapa de adequação granulométrica das amostras aos ensaios de moagem foram escolhidos aleatoriamente um conjunto de blocos que somavam 10 kg de cada variedade de gipsita. Os blocos escolhidos, passaram por limpeza, fragmentação manual e britagem. A limpeza foi realizada com escova e água para remover argilominerais agregados aos blocos. Antes da britagem alguns blocos precisaram ser fragmentados com martelo de geólogo, porque o seu tamanho ultrapassava o tamanho máximo de alimentação do britador. A britagem foi realizada em um britador de mandíbulas de 2 eixos e as amostras foram rebritadas sucessivas vezes, reduzindo-se a abertura da saída do britador

O produto da britagem foi classificado e a fração entre 417 e 833 μm (20 x 35 malhas) foi usada na preparação de 50 alíquotas de 40 ml (~60g), de cada variedade. 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*, 2015). A Figura 18 também ilustra os blocos após a fragmentação manual e micrografias das partículas classificadas entre 417 e 833 μm . Observa-se, nas micrografias, o hábito fibroso característico da gipsita alabastro e o hábito granular característico da gipsita *Johnson*.

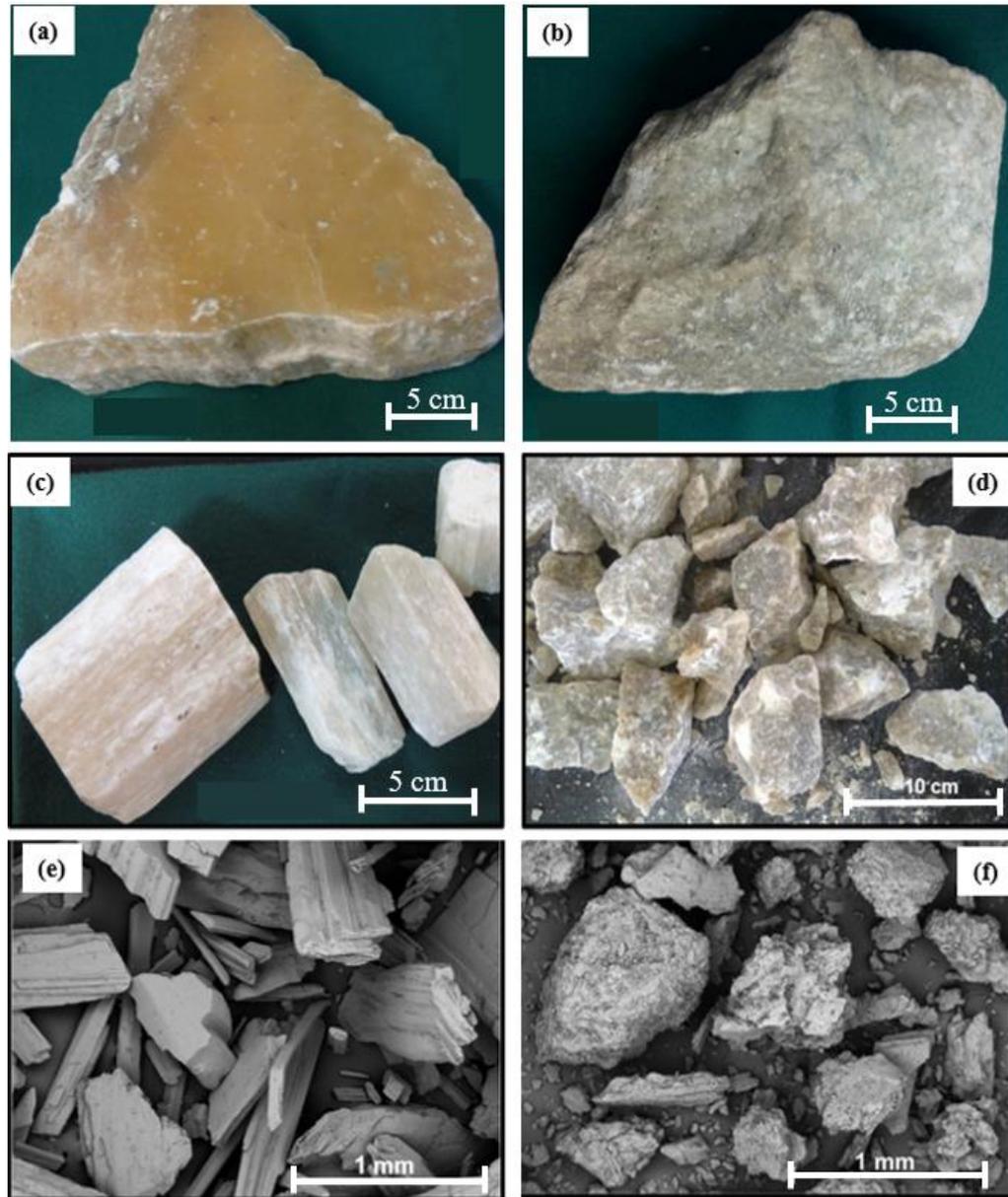


Figura 18 - Blocos característicos recebidos da Mineradora São Jorge, partículas fragmentadas manualmente e alíquotas preparadas de gipsitas alabastro (a, c, e) e *Johnson* (b, d, f). As imagens (a), (b), (c) e (d) são fotografias e as imagens (e) e (f) foram obtidas por microscópio eletrônico.

3.2 CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR

A caracterização mineralógica das amostras usadas nos ensaios de moagem foi realizada por difração de raios X e os difratogramas são mostrados na Figura 19. A identificação dos possíveis minerais presentes nas amostras foi realizada usando o banco de dados *Crystallography Open Database* (COD: 5000039-2013). Após a indexação foi verificado que as duas amostras são contituidas, predominantemente, por gipsita. Porém, a presença de

minerais acessórios que representam menos que 1% da massa total da aliquota não está totalmente descartada devido à possibilidade de ter havido a sobreposição de picos de difração. Para os objetivos deste trabalho, podemos afirmar que as duas amostras de gipsita são de alta pureza.

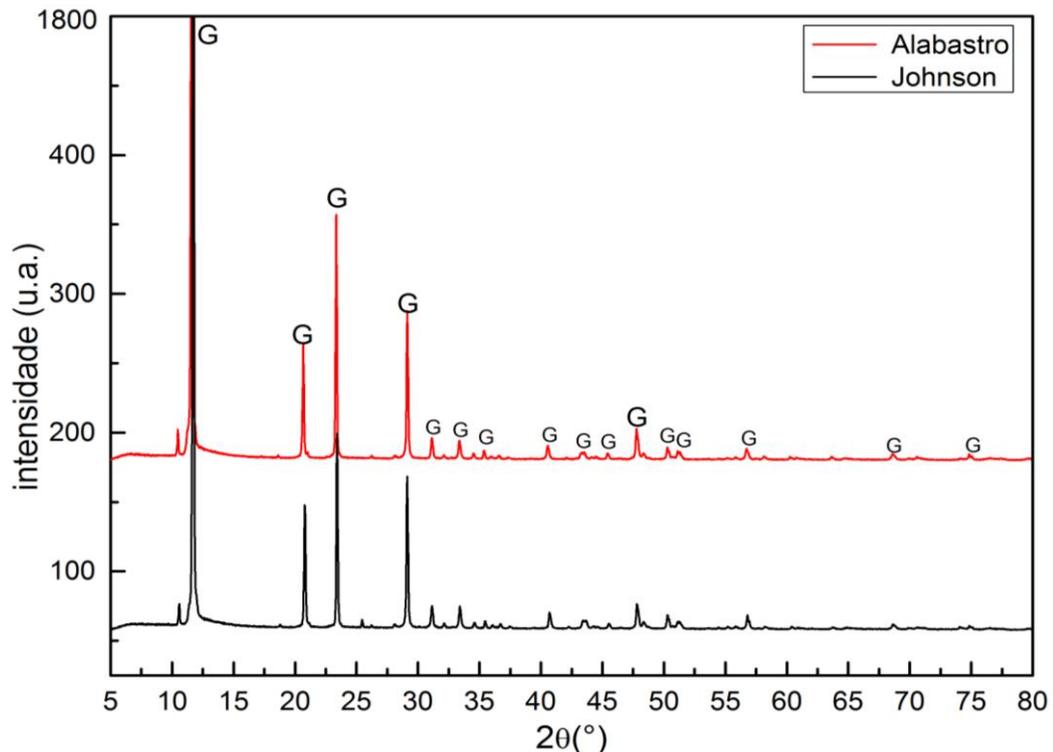


Figura 19 - Difratomogramas de raios X característicos das amostras de gipsita alabastro e *Johnson* utilizadas nos ensaios de moagem (G: picos atribuídos ao mineral gipsita; padrão COD: 1010981).

3.3 ENSAIOS DE MOAGEM

Os ensaios de moagem ultrafina foram realizados em moinho planetário de bolas fabricado pela *Fritsch*, modelo *Pulverisette 5*. Estavam disponíveis vasos e esferas de aço-ferramenta (ρ : 7,9 g/cm³), ágata (ρ : 2,65 g/cm³) e zircônia (ρ : 5,7 g/cm³). Porém, optou-se pelo uso de vasos e esferas de zircônia (ZrO₂) para evitar a contaminação, que poderiam ocorrer se fossem utilizados os vasos de aço-ferramenta e, ao mesmo tempo, garantir alta taxa de cominuição devido à maior densidade da zircônia quando comparada à ágata (MIO, KANO e SAITO, 2004; CHEN *et al.*, 2015). A Figura 20 mostra o moinho planetário, os vasos e as esferas usadas neste trabalho. As condições operacionais adotadas nos ensaios de moagem são resumidas na Tabela 6.

As alíquotas de cada variedade de gipsita foram moídas (simultaneamente; em vasos distintos), variando-se a duração da moagem entre 1 e 960 minutos (1, 2, 4, 8, 15, 30, 60, 120, 240, 480 e 960 minutos) e mantendo fixa a velocidade de revolução do disco (300 rpm). Os parâmetros de moagem (velocidade, diâmetro das bolas e tempo) foram definidos em função dos resultados obtidos anteriormente em trabalhos de iniciação científica realizados por Santos (2010) e por Tino (2013 e 2014).



Figura 20 - Moinho planetário de bolas *Fritsch Pulverisette 5*, vasos e esferas de zircônia.

Tabela 6 - 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 velocidades (rotação/revolução)	i relativo = -2,19
Sentido de rotação (vaso/ disco)	oposto
Ambiente de moagem	à seco
Velocidade de rotação do disco	300 rpm
Fator de enchimento (esferas + amostra)	21%
Número de vasos (zircônia)	2
Volume dos vasos	250 ml
Diâmetro dos corpos moedores	10 mm
Quantidade de corpos moedores (zircônia)	25 em cada vaso

3.4 GRANULOMETRIA E MORFOLOGIA DAS PARTÍCULAS

3.4.1 Análise granulométrica

As análises granulométricas foram realizadas com a fração passante, de cada alíquota moída, em peneira de 600 μm (35 malhas). Essa classificação foi necessária porque nos ensaios de moagem com duração maior que 8 minutos o material se compactou nas paredes dos vasos sendo necessário o uso de uma espátula metálica para desagregá-lo. Devido à intensa compactação foram formados agregados macroscópicos que ultrapassavam o limite máximo de medida do granulômetro. A Figura 21 ilustra, para a alíquota de gipsita alabastro moída por 60 minutos, o material compactado no interior do vaso, os agregados retidos na peneira e as duas frações obtidas após a classificação.



Figura 21 - Vista superior do pote após moagem da gipsita alabastro durante 60 min (a), imagens de fragmentos aglomerados (b) e das frações obtidas após classificação na peneira de 600 μm (c).

A Figura 22 mostra o percentual de massa passante na peneira de 600 μm , para as alíquotas de gipsita alabastro e *Johnson*, em função do tempo de moagem. Observa-se comportamento semelhante para as duas variedades de gipsita estudadas. Para as alíquotas moídas acima de 30 minutos a fração retida na peneira foi de ~60%.

As análises granulométricas foram realizadas em granulômetro a laser *Malvern*, modelo *Mastersizer 2000*, cujo limite inferior de detecção é 10 nm e o superior é 2000 μm . A distribuição granulométrica de cada alíquota foi medida pelo menos três vezes, sendo que cada medida corresponde à média de três leituras. As medidas foram realizadas via seco, usando o acessório *Sirocco* operando com pressão de dispersão de 2,5 bar e taxa de vibração da calha da alimentação igual a 40%. Algumas propriedades físicas da gipsita foram inseridas durante a configuração do equipamento para a realização das análises, para aumentar a precisão da

medida. Foram considerados que o índice de refração da gipsita é 1,519; a absorção é 0,1 e a massa específica é 2,31 g/cm³. O índice de obscuridade, que está relacionado com a quantidade de amostra introduzida durante a leitura, foi fixado entre 0,5 e 2,0 %.

Alguns testes foram realizados para obtenção das curvas de distribuição granulométrica via úmido no *Mastersizer 2000*, com o acessório Hydro 2000MU, usando água e álcool. Porém, os resultados estão associados a maior incerteza porque em água observa-se a solubilização da gipsita e a utilização do álcool provocou a agregação das partículas. Logo, não foi possível determinar o real tamanho de partícula sob ação de um dispersante usando o granulometro a laser.

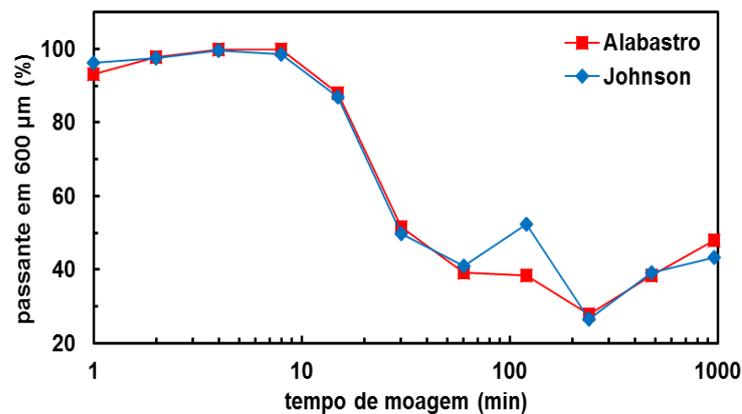


Figura 22 - Fração percentual mássica passante na peneira de 600 µm das alíquotas de gipsita alabastro e *Johnson* em função do tempo de moagem.

A partir das curvas de distribuição granulométrica foram determinados os diâmetros d_{10} , d_{50} e d_{90} , a heterogeneidade da distribuição e a área superficial específica média (S) das partículas. Os diâmetros nominais d_{10} , d_{50} e d_{90} correspondem, respectivamente, às aberturas da peneira onde passam 10, 50 e 90% de material.

A heterogeneidade da distribuição granulométrica pode ser avaliada através dos diâmetros característicos. Neste trabalho a heterogeneidade da distribuição (W_{PSD}) é definida pela Equação 1 e foi usada por Ohenoja *et al.* (2014) para avaliar a moagem submicrométrica de calcita e ilmenita. Ohenoja *et al.* (2014) mostra que quando o W_{PSD} é alto (> 4) a alíquota analisada é composta por amplo tamanho de partículas. Quando o W_{PSD} é pequeno a alíquota analisada é composta por partículas com uma estreita faixa de tamanhos.

$$W_{PSD} = (d_{90}-d_{10})/d_{50} \quad (1)$$

Para calcular a área superficial específica (S) o software usa a equação proposta por Josef Sauter. Esta equação é definida como o diâmetro da esfera que possui a mesma razão entre volume/área que a partícula de interesse. Para aplicação desta equação deve-se considerar que as partículas são esféricas e não porosas (RAWLE, 2010). O diâmetro de Sauter (S_{MD} ou $d[3,2]$) é calculado pela Equação 2:

$$S_{MD} = d[3,2] = \frac{\int_{d_{min}}^{d_{max}} d^3 p(d) dd}{\int_{d_{min}}^{d_{max}} d^2 p(d) dd} \quad (2)$$

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 d .

A Figura 23 apresenta curvas da distribuição granulométrica das amostras de gipsita alabastro e *Johnson* usadas na alimentação e moídas por 120 minutos. A pequena dispersão entre as medidas indica que as alíquotas preparadas possuem distribuições granulométricas semelhantes. A Tabela 7 mostra os diâmetros característicos, a dispersão da distribuição granulométrica (W_{PSD}) das partículas das amostras de gipsita alabastro e *Johnson* usadas na alimentação e moídas por 120 minutos.

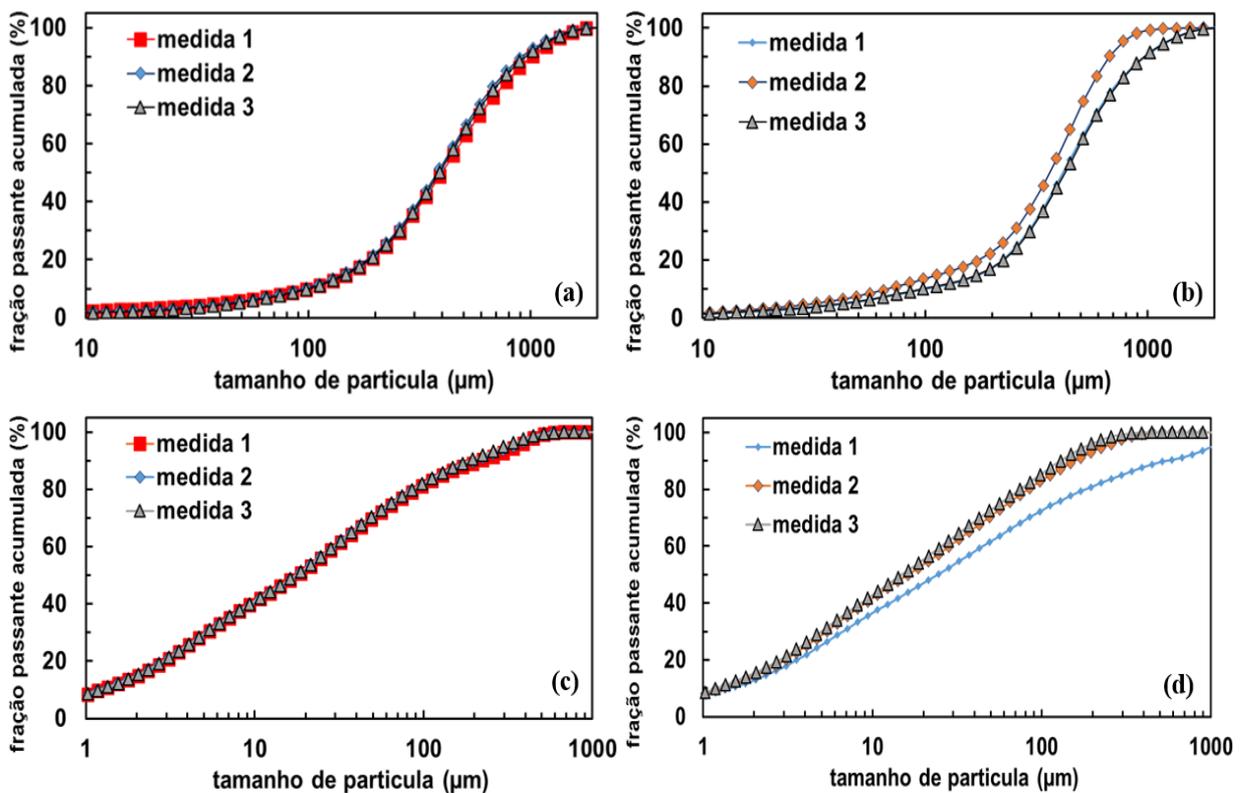


Figura 23 - Curvas da distribuição granulométrica das amostras de gipsita alabastro (a, c) e *Johnson* (b, d) usadas a alimentação (a, b) e moídas por 120 minutos (c, d).

Tabela 7 - Valores médios das características granulométricas das amostras de gipsita alabastro e *Johnson* usadas na alimentação e moídas por 120 minutos.

	Alabastro		<i>Johnson</i>	
	alimentação	120 min	alimentação	120 min
d_{10} (μm)	$105,2 \pm 2,5$	$1,3 \pm 0,02$	$93,6 \pm 18,6$	$1,4 \pm 0,14$
d_{50} (μm)	$416,0 \pm 10,0$	$18,8 \pm 0,3$	$428,0 \pm 35,0$	$16,7 \pm 1,0$
d_{90} (μm)	$1024,8 \pm 56,1$	$215,9 \pm 17,4$	$1028,9 \pm 6,9$	$152,0 \pm 21,0$
W_{psd}	$2,2 \pm 0,1$	$11,4 \pm 0,7$	$2,2 \pm 0,1$	$9,1 \pm 0,2$

3.4.2 Área superficial e tamanho de poros

Outro método utilizado para quantificar a área superficial específica foi a técnica BET desenvolvida por Brunauer, Emmett e Teller (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938). Essa técnica consiste na adsorção de um gás (N_2) na superfície do material, que por sua vez deve ter sido previamente tratado 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 envolva as 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 características dos poros foram calculadas pelo método implementado por Barret, Joyner e Halenda (BJH) (BARRET, JOYNER e 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 dos poros da amostra.

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 analisador de área superficial e tamanho de poros Micromeritics ASAP 2420.

As análises exploratórias realizadas no equipamento Micromeritics ASAP geraram resultados pouco confiáveis. Então, para avaliar a qualidade dos resultados BET foi adotada uma metodologia aplicada por Gutterres e Osório (2013). A metodologia consiste em comparar as isotermas de absorção e dessorção e verificar se as duas curvas são equivalentes em uma determinada faixa de 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. Comparando as isotermas obtidas nas análises exploratórias constatou-se que elas não coincidiam. Conclui-se então que os resultados obtidos nos ensaios exploratórios não eram

confiáveis. Para melhorar a qualidade das análises posteriores levantou-se a hipótese de que os resultados BET, das análises exploratórias foram comprometidos pela pequena quantidade de amostra utilizada (apenas 300 mg de cada alíquota). Então, novas análises foram realizadas usando 1000 mg e posteriormente 700 mg. As isotermas de adsorção e dessorção das alíquotas de gipsita alabastro e *Johnson* moídas por 60 minutos obtidas com 1000 mg são mostradas na Figura 24. Observa-se que as isotermas se sobrepõem na faixa de 0,3 a 0,5 da pressão relativa indicando que os resultados são confiáveis. A sobreposição das isotermas foi observada em todas os resultados obtidos com 700 mg e 1000 mg de cada alíquota.

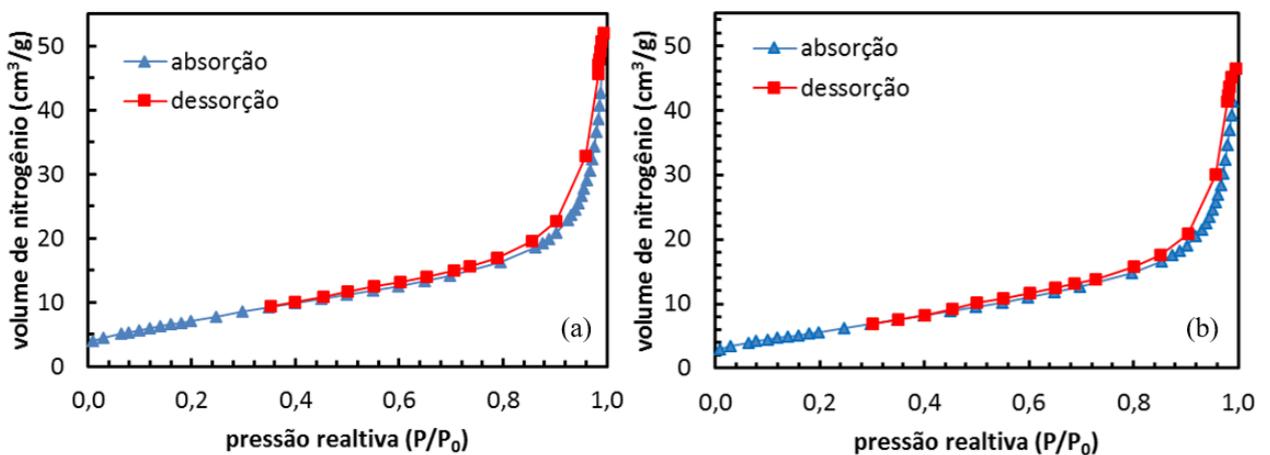


Figura 24 - Isotermas de absorção e dessorção das alíquotas de gipsita alabastro (a) e *Johnson* (b) moídas por 60 minutos. P_0 : pressão de vapor de N_2 (760 mmHg a $-195,8^\circ C$); P : pressão de adsorção de N_2 . Massa da amostra: 1000 mg.

3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das partículas foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando o microscópio *FEI Quanta 400* do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/RJ). As análises foram realizadas em alto vácuo, com tensão de 20 kV. As imagens foram obtidas com detector de elétrons retro-espalhados (RE). Outras micrografias foram obtidas com o microscópio *FEI Quanta 200* do Laboratório de Microscopia Eletrônica do CETENE. Essas medidas foram realizadas em alto vácuo e com tensão de 20 kV. Foi utilizando o detector de elétrons secundários (ES). Para todas as análises, as alíquotas foram recobertas com filme de ouro para garantir condutividade elétrica. Além disso, o recobrimento das partículas aumenta o nível de emissão de elétrons, o que contribui

para melhorar a qualidade da imagem obtida. Os aumentos usados variaram de 100 a 4000 vezes.

3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

3.5.1 Fundamentos

Os métodos de difração de raios X são de grande importância na análise de parâmetros geométricos e microestruturais de materiais cristalinos. Os raios X são ondas eletromagnéticas que possuem comprimento entre $0,02 \text{ \AA}$ e 100 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Esse comprimento de onda é da ordem das distâncias interatômicas (1 a 10 \AA). Isso faz com que esse tipo de radiação seja apropriado para fornecer informações sobre a natureza e orientação dos cristais em materiais monocristalinos e policristalinos. Além disso, utilizando padrões de difração é possível realizar a identificação e a quantificação das fases minerais (PADILHA e AMBROZIO FILHO, 1985).

A Figura 25 mostra uma representação esquemática do equipamento de difração raios X que tem como principais constituintes o tubo emissor de raios X (L), o colimador (G), o detector (T) e a amostra que está posicionada em C.

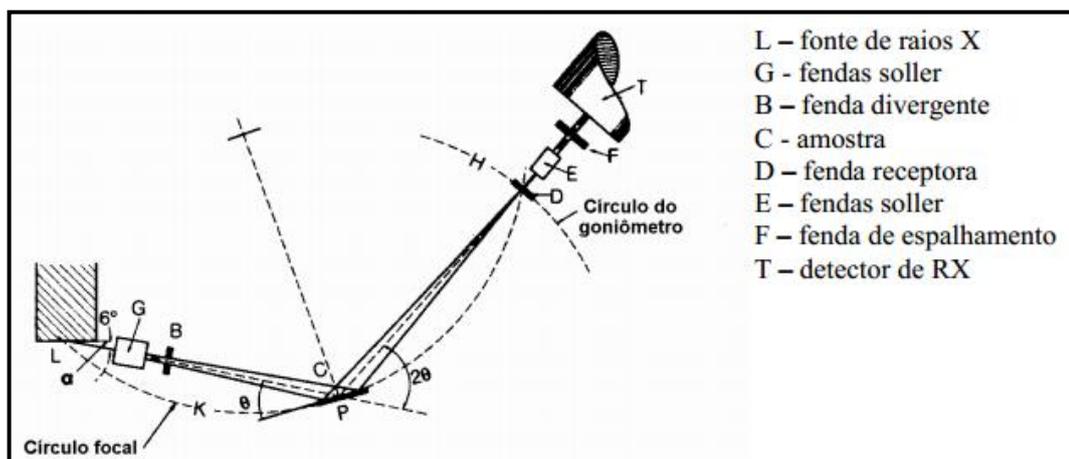


Figura 25 - Geometria Bragg-Brentano de um difratômetro de raios X teta-2teta (adaptado de PADILHA e AMBROZIO FILHO, 1985)

A difração de raios X pelos planos cristalinos só ocorre quando os átomos que formam a estrutura cristalina do mineral estiverem sistematicamente organizados. Com isso o feixe de raios X fará com que os elétrons dos átomos sejam excitados e vibrarão com a frequência do feixe incidente. Os elétrons excitados emitirão raios X e como trata-se de uma estrutura organizada ocorre interferência construtiva em certas direções e interferências destrutivas em

outras. A interferência construtiva, ou difração, apenas ocorre se a distância externa percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ . A Equação 3 que define essa multiplicidade é a *Lei de Bragg*; qual seja:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad [3]$$

em que λ é comprimento de onda da radiação incidente (Å); n a ordem de difração (número inteiro); d a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (Å) e θ é o ângulo de incidência dos raios X. A interferência construtiva em um determinado ângulo 2θ gera um sinal no detector que é denominado pico de difração, que corresponde a difração de um determinado plano cristalográfico. De acordo com a lei de Bragg, o pico de difração deveria ocorrer em um ângulo 2θ bem definido, porém como os minerais não possuem estrutura cristalina perfeita o pico de difração ocorre em uma estreita faixa em 2θ .

Os parâmetros geométricos (posição, intensidade e largura) dos picos de difração foram definidos por CULLITY (1978) e empregados por Pourghahramani e Forssberg (2006) e por Li *et al.* (2014) para avaliar as modificações estruturais induzidas pela moagem de hematita e calcita, respectivamente. A utilização destes parâmetros é justificada porque, quando um mineral com estrutura cristalina bem definida é incidido por raios X, a interferência construtiva só ocorre em ângulos bem definidos e os picos resultantes da difração de planos (hkl) são estreitos e intensos. Por outro lado, analisando um mineral que sofreu ação de tensões externas como macrotensões e/ou microtensões, que induziram grandes deformações na estrutura cristalina, o que implica no desalinhamento axial dos planos cristalinos, observa-se que os picos de difração referente a alguns planos (hkl) passam a ser detectado em um faixa angular mais larga e os picos do difratograma que antes eram estreitos e pontiagudos se tornam mais largos e com topo arredondado (CULLITY, 1978; BARROSO *et al.*, 2000).

Ao submeter um material cristalino a tensões mecânicas, o difratograma é afetado de duas formas. Se a tensão for originada de um esforço uniforme, compressivo ou distensivos (tração), as distâncias interplanares irão, respectivamente, diminuir ou aumentar, provocando deslocamento na posição dos picos de difração. Quando o esforço provoca a geração de defeitos localizados (deslocamento dos planos, vacâncias, defeitos, planos de cisalhamento, expansões e contrações térmica) o pico de difração torna-se menos intenso e mais largo, mas sem a mudança da sua posição. A Figura 26 ilustra o efeito dos diferentes tipos de deformações (elástica e plástica) da estrutura cristalina sobre a posição e largura de picos de difração

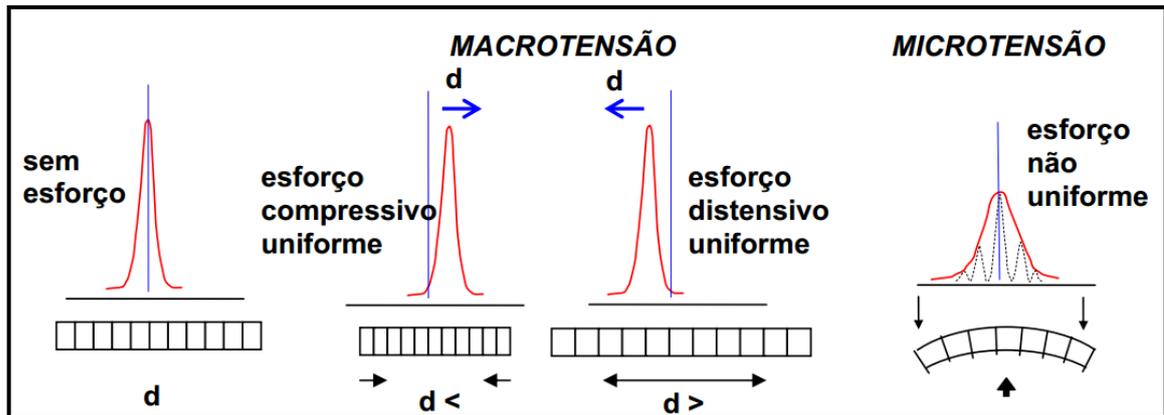


Figura 26 - Esquema mostrando os efeitos da deformação na posição e na largura do pico de difração (adaptado de PADILHA e AMBROZIO FILHO, 1985).

3.5.2 Obtenção dos difratogramas

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas pelo método do pó no equipamento *Bruker-AXS D2 PHASER*, operando com voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA ($P = 300 \text{ W}$), radiação $\text{Cu-K}\alpha = 1,54060 \text{ \AA}$ e usando detector *Bruker-AXS -Lynxeye*. A baixa potência, quando comparado a outros equipamentos de difração de raios X, é compensada pela grande sensibilidade do detector. A faixa de varredura (2θ) foi de 4 a 80° , com passo do goniômetro de $0,0202^\circ$. Durante a análise, adotou-se 10 rpm como sendo a rotação da amostra em torno do seu próprio eixo. A abertura da fenda primária e o tempo de contagem por passo foram definidos após vários testes. A abertura da fenda primária variou entre 0,2 mm e 0,4 mm e o tempo de contagem por passo entre 1 segundo e 2,5 segundos. A Figura 27 apresenta difratogramas de raios X obtidos em diferentes condições de análise. Os melhores difratogramas foram obtidos usando fenda primária de 0,2 mm e tempo de contagem por passo igual a 2,5 s. Foi observado que quanto maior a abertura da fenda primária, maior a intensidade do pico e maior a relação sinal-ruído e menor é a resolução. Quando comparamos o tempo de contagem de 1 com 2,5 s percebe-se que adotando o tempo de contagem maior aumenta-se o número de contagens do difratograma, melhorando a análise dos parâmetros geométricos do pico de difração. Por outro lado, ao aumentar o tempo de contagem, a aquisição do difratograma torna-se muito lenta, dificultando a análise de um número grande de alíquotas. Por isso, neste trabalho foi adotada fenda primária com abertura de 0,2 mm e o tempo de contagem por passo foi de 2,5 s.

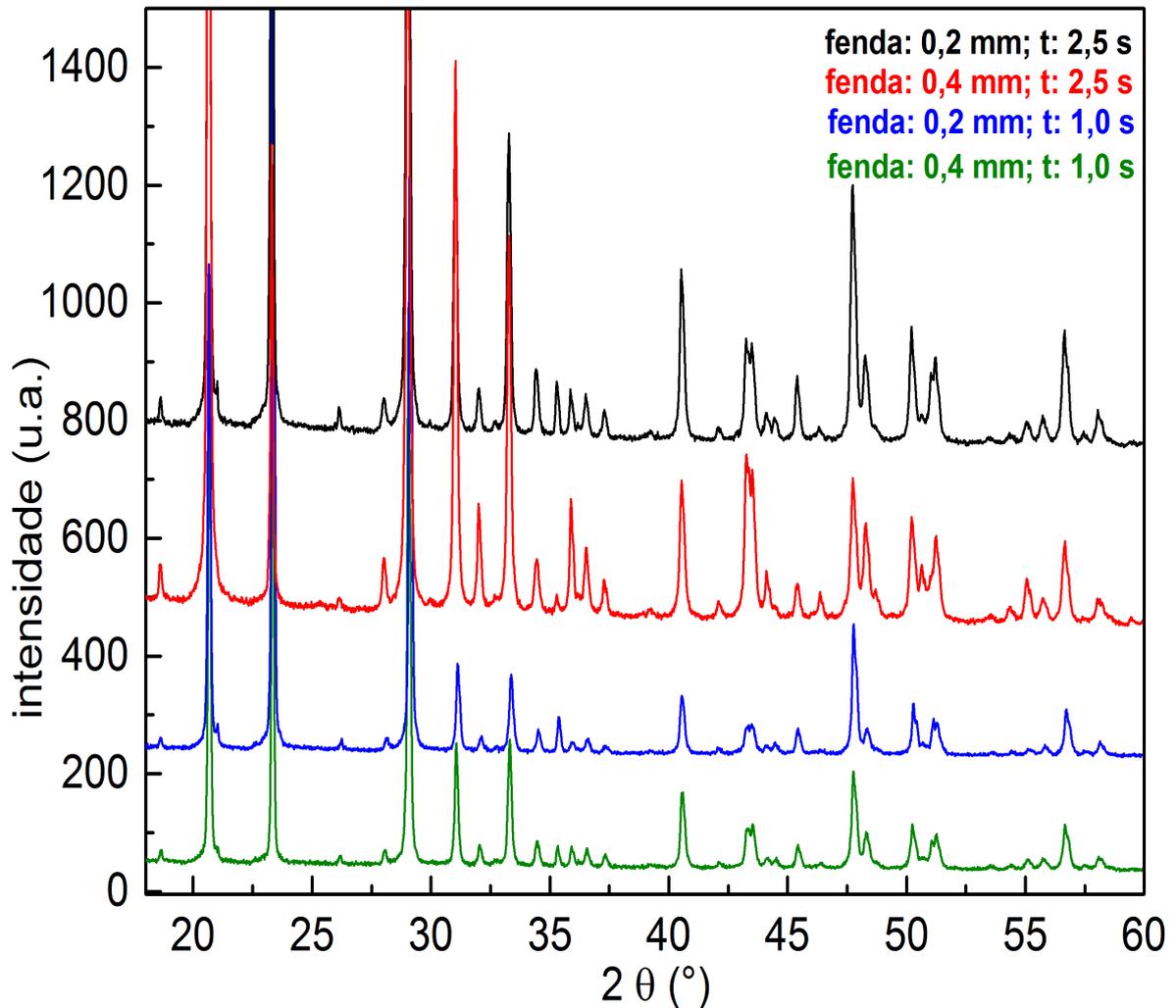


Figura 27 - Difratoigramas de raios X da gipsita alabastro obtidos com fenda de 0,2 e 0,4 mm e com tempo de contagem por passo de 1,0 s e 2,5 s.

Na preparação da amostra para realização da difração de raios X o carregamento da alíquota no porta-amostra pode ser realizado pelos métodos *front-load* ou *back-load*. Quando o carregamento é *front-load* a alimentação do porta-amostra é frontal e por *back-load* realiza-se a preenchimento por trás. O procedimento de preparação da amostra pelos dois métodos é mostrado na Figura 28. Neste trabalho o tipo de preparação adotado foi por carregamento *back-load*. 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 a orientação preferencial de planos cristalinos.

Devido a granulometria grosseira da alíquota da amostra de alimentação antes da sua preparação para realização da difração de raios X, foi necessário a redução granulométrica em um almofariz de ágata.

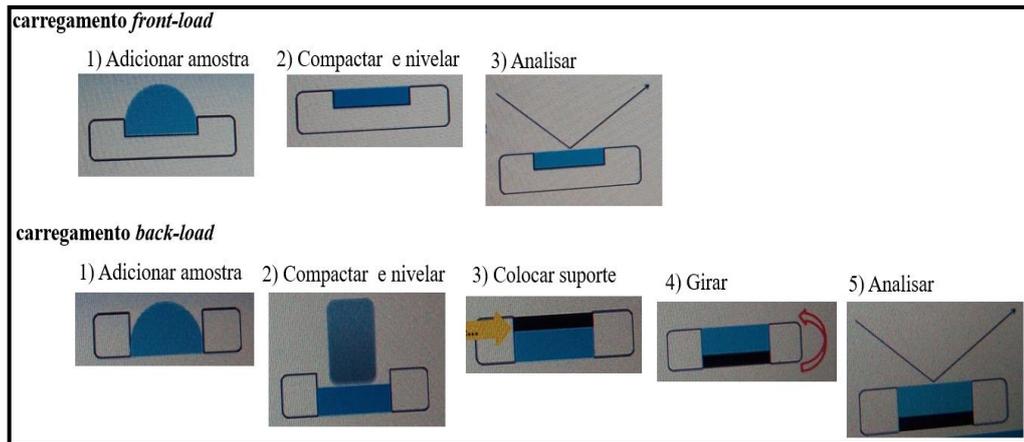


Figura 28 - Preparação de amostras para análise de difração de raios X, pelo método do pó, por carregamento *front-load* e *back-load* (BRUKER, 2015).

3.5.3 Medida dos parâmetros geométricos dos picos

As possíveis modificações estruturais induzidas pela moagem foram avaliadas medindo a largura a meia altura ou *FWHM* (do inglês, *full width at half maximum*), a intensidade máxima (I_{max}) e a área dos picos de difração (A_p). A Figura 29 mostra como foram medidos, através do aplicativo EVA, o *FWHM*, I_{max} e A_p para o pico de difração do plano (151) da gipsita alabastro.

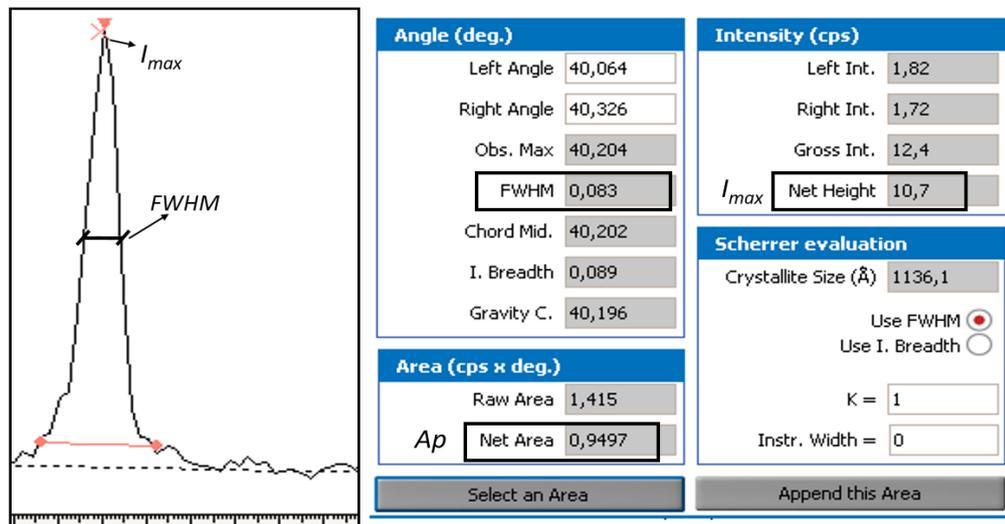


Figura 29 - Interface do aplicativo EVA, ilustrando como foi obtido *FWHM*, I_{max} e A_p nos difratogramas de raios X.

Neste trabalho, os difratogramas foram analisados usando ferramentas do aplicativo *Bruker-Diffrac.EVA*® (versão 4.1.1.5.). Antes da medida dos parâmetros geométricos, os difratogramas foram corrigidos em relação ao ruído de fundo (*background*) e à radiação Cu-

$K\alpha_2$. O *background* foi removido tal qual como sugerido pelo aplicativo EVA. Sua remoção foi realizada para garantir uma linha de referência similar para todos os difratogramas. A radiação $Cu-K\alpha_2$ foi minimizada adotando um fator de correção de 0,489 no aplicativo EVA. Isso garante que os picos de difração analisados sejam apenas da difração da radiação $K\alpha_1$.

Para avaliação dos parâmetros geométricos foram escolhidos picos de difração relacionados a planos cristalinos perpendiculares à três direções cristalográficas principais do sistema monoclinico **a**, **b** e **c**. Também foram escolhidos planos inclinados. Os planos cristalinos acompanhados foram: (020); (002); (200); (040); ($\bar{1}21$), ($\bar{1}41$); (151) e (080). Os picos de difração relacionado a cada um desses planos cristalinos são identificados no difratograma da Figura 30. Os resultados foram analisados tomando como referência os valores obtidos na amostra de alimentação.

Os valores relativos de *FWHM*, *Imax* e *Ap* foram calculados usando a Equação 4:

$$\text{variação relativa (\%)} = \left(\frac{x-x_0}{x_0} \right) * 100 \quad [4]$$

em que *x* é o valor do parâmetro (*FWHM*, *Imax* ou *Ap*) para um determinado plano *hkl* da alíquota moída e *x*₀ é o valor do parâmetro medido (*FWHM*, *Imax* ou *Ap*) para o plano *hkl* na alíquota de alimentação.

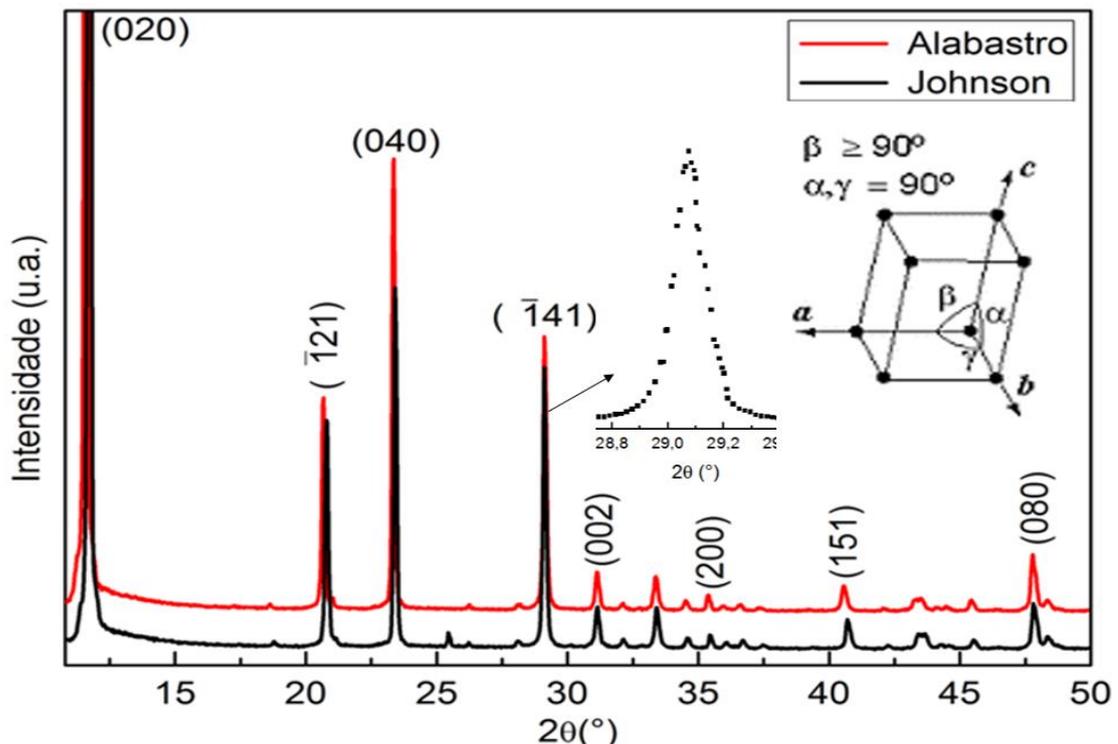


Figura 30 - Difratogramas de raios X das gipsitas alabastro e *Johnson*, mostrando os picos de difração relacionados aos planos cristalinos que tiveram seus parâmetros geométricos acompanhados em função do tempo de moagem.

3.5.4 Estimativa do percentual de fase amorfa

Outro método utilizado para avaliar a perda de cristalinidade, através da análise de difratogramas de raios X, foi o método de *Rietveld*, que normalmente é usado na quantificação das fases minerais. O método de *Rietveld* foi desenvolvido para determinar as características geométricas de estruturas cristalinas em materiais policristalinos (RIETVELD, 1966; YOUNG, 1993). Para isso, utiliza-se o método dos mínimos quadrados para ajustar um difratograma simulado, usando padrões de difração, ao difratograma real. Para obter um melhor ajuste ao difratograma real, pode-se modificar os parâmetros de rede, ângulos internos da célula unitária ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), assim como a posições atômicas da base de átomos (x, y, z), a ocupação dos sítios e parâmetros microestruturais (microdeformação de rede, tamanho de cristalito). Após realizado os ajustes a quantificação das fases minerais é obtida de forma indireta, pela relação proporcional entre os padrões cristalográficos adotados.

O método de *Rietveld*, também pode ser usado na determinação da fração de fase amorfa em uma amostra mineral policristalina (KLUG e ALEXANDER, 1974). Para isso, no momento da preparação da amostra para a realização da análise de DRX, adiciona-se uma fração percentual em massa de um mineral cristalino conhecido. Realiza-se a homogeneização da amostra e efetua-se a análise de difração de raios X. Durante a quantificação das fases minerais informa-se, no aplicativo usado para realizar a quantificação das fases minerais, o percentual de massa adicionado à amostra e obtém-se, além do percentual das fases minerais que compõem a amostra, a fração amorfa presente. Segundo Philippo, Naud e Verkaeren (1997) esta técnica produz dados confiáveis quando a fração percentual de fase amorfa é superior a 1,5%. Deve-se ressaltar que a qualidade da quantificação está relacionada com a complexidade mineralógica da amostra, a qualidade da indexação do difratograma e com os padrões de difração usados. Existem diversos índices para avaliar a qualidade do ajuste entre o difratograma experimental e o calculado dentre eles destaca-se o calculado pela Equação 5:

$$Rwp = \frac{\sum_{i=1}^n |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_{i=1}^n y_{oi}} \quad [5]$$

em que n é o número de pontos do difratograma; y_{ci} é a intensidade do i -ésimo ponto observado e y_{oi} é a intensidade do i -ésimo ponto calculado. Quanto menor o valor de Rwp melhor será o ajuste do difratograma calculado ao difratograma experimental (ALVES, MASCARENHAS e VAZ 2005).

Neste trabalho, durante a preparação da amostra, para realização da análise de DRX, foi adicionado 20% de fluorita (CaF_2). A fluorita usada foi da marca Vetec com grau de pureza

P.A. (Para Análise). A quantificação das fases constituintes de cada alíquota foram realizadas por meio do aplicativo Bruker-Diffrac.Topas (versão 4.2). Os parâmetros adotados para a realização da quantificação da fase amorfa são mostrados na Tabela 8. Para a quantificação o background dos difratogramas foi removido, *tube tails* foi refinado e os principais planos de orientação preferencial foram refinados usando March-Dolasse.

A Figura 31 mostra o resultado da quantificação da fração amorfa na alíquota de gipsita alabastro moída por 960 minutos. Observa-se, em cor cinza, o resíduo do ajuste entre o difratograma calculado e o difratograma obtido da amostra moída. Segundo Neumann, Schneider e Alcover Nett (2002) uma das maneiras de verificar a qualidade dos resultados obtidos pelo método de Rietveld é avaliar a qualidade do resíduo do ajuste entre o difratograma calculado e o difratograma real. Assim, quanto menor a quantidade de picos residuais, melhor o ajuste entre o difratograma calculado e o real e, conseqüentemente, melhor a qualidade da quantificação.

Tabela 8 - Parâmetros geométricos do equipamento D2 Phaser, empregados para proceder a quantificação da fase amorfa pelo software TOPAS.

Goniômetro	
Raio primário (mm)	141
Raio secundário (mm)	141
PSD linear	
2 θ intervalo angular do LPSD (°)	5,82
Ângulo FDS (°)	0,4
Convolução axial	
Comprimento da fonte (mm)	12
Comprimento da amostra (mm)	15
Comprimento RS (mm)	12
Soller primário e secundário (°)	2,5

Os aplicativos EVA e TOPAS foram adquiridos junto com o equipamento de difração de raios X. As instruções para a manipulação dos aplicativos foram obtidas através de consulta ao manual de cada software. A utilização desses aplicativos para a análise dos difratogramas de

raios X foi objetivo de trabalhos desenvolvidos anteriormente e a metodologia seguida para a utilização desses aplicativos foi discutida em língua portuguesa no trabalho de Tino (2014).

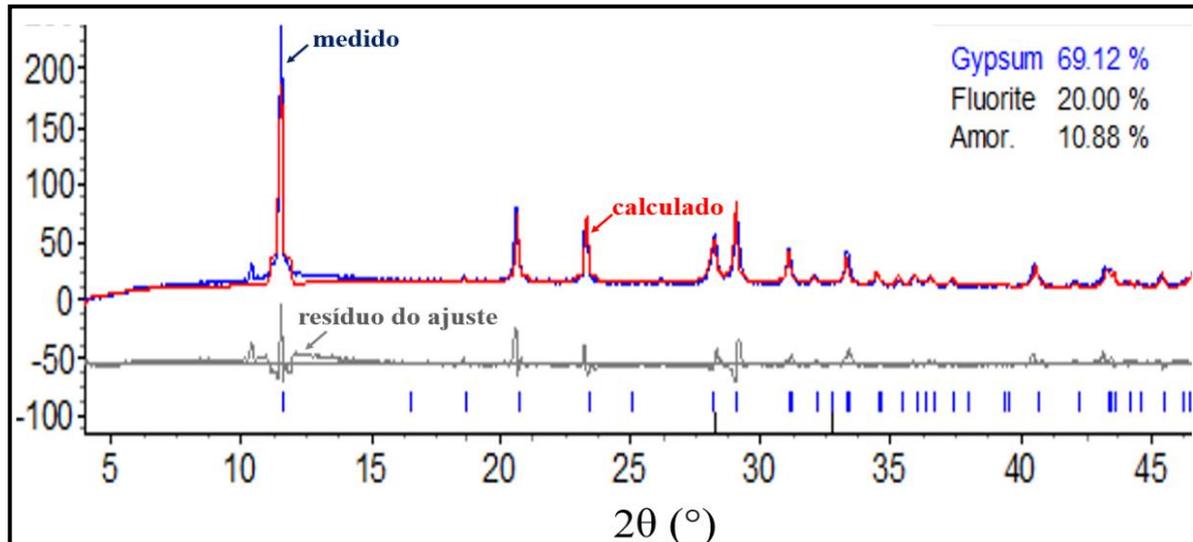


Figura 31 - Exemplo de análise quantitativa da fração amorfa pelo método de Rietveld, por meio do aplicativo TOPAS.

3.6 ANÁLISES TÉRMICAS

As análises térmicas usadas neste trabalho foram as análises termodiferencial (ATD) e a termogravimétrica (TG). De acordo com Ionashiro (2004), a análise ATD é uma técnica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos são aquecidos ou resfriados. A temperatura registrada é a diferença entre a temperatura da referência (T_r), e a da amostra (T_a), ou seja ($T_r - T_a = \Delta T$) em função da temperatura ou do tempo de aquecimento e/ou resfriamento. A análise TG é realizada por uma termobalança que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura. Através dessas técnicas, pode-se acompanhar os efeitos do aquecimento associados com alterações físicas ou químicas da amostra, tais como transformações polimórficas, reações de desidratação, de dissociação, decomposição, óxido-redução, etc. Em geral, transições de fase, desidratações, reduções e certas reações de decomposição produzem reações endotérmicas, enquanto que cristalizações, oxidações, algumas reações de decomposição produzem reações exotérmicas (PADILHA e AMBROZIO FILHO, 1985).

Neste trabalho, as análises ATD e TG foram empregadas para determinar a temperatura das reações de desidratação parcial (TP) e total (TT), perda percentual de massa (PM) e entalpia

da reação de desidratação total (E) da gipsita em função do tempo de moagem. As análises foram realizadas no equipamento *Shimadzu DTG-60H*. As amostras foram aquecidas partindo da temperatura ambiente ($\sim 23^\circ\text{C}$) até 500°C , usando como referência a alumina calcinada. Para evitar a interferência de gases presentes no ambiente as análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio (N_2) com fluxo de 50 ml/min . A taxa de aquecimento foi definida buscando-se melhor separação entre os acidentes térmicos de desidratação parcial (TP) e total (TT) da gipsita. Foram realizados testes preliminares usando taxas de aquecimento de 5°C/min e de 10°C/min . Foi adotado a taxa de aquecimento de 5°C/min , devido à melhor separação entre as temperaturas TP e TT. A Figura 32 apresenta termogramas da gipsita alabastro com taxas de aquecimento de 5° e 10°C/min .

Para a gipsita a curva termogravimétrica (TG) representa a perda de massa (PM), causada pela desidratação parcial e total da gipsita. Na gipsita pura, a quantidade de H_2O corresponde a $20,9\%$ de sua massa, que é liberada totalmente da estrutura acima de 200°C . A diferença observada entre o valor teórico e a perda de massa das amostras de gipsita alabastro e *Johnson* está relacionada, provavelmente, a presença de minerais acessórios. A Figura 33 apresenta termogramas característicos da gipsita alabastro e *Johnson*.

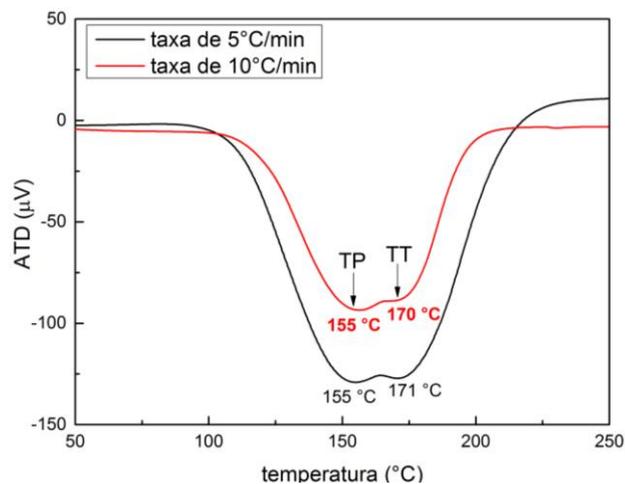


Figura 32 - Termogramas da gipsita alabastro obtidos por análise termodiferencial, com taxas de aquecimento de 5 e 10°C/min , mostrando a temperatura das reações de desidratação parcial (TP) e total (TT).

As informações obtidas das análises térmicas foram estudadas calculando a variação relativa dos parâmetros que definem os acidentes térmicos em função do tempo de moagem, quais sejam: TP, TT, PM e E, tomando como referência a amostra da alimentação. O cálculo da variação relativa seguiu o procedimento mostrado na Equação 4. Os valores de TP, TP e PM

foram obtidos diretamente nos termogramas e E foi obtido indiretamente. O valor de E foi obtido integrando o pico endotérmico relacionado a desidratação total. O valor obtido foi uma estimativa aproximada da energia de ativação da reação de decomposição térmica da gipsita.

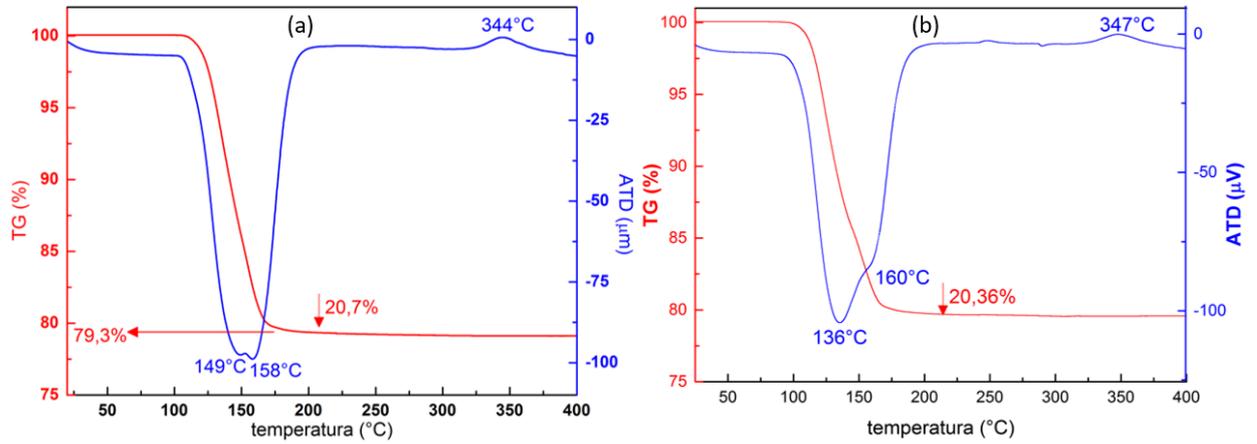


Figura 33 - Termogramas característicos das amostras de alimentação das gipsitas alabastro (a) e *Johnson* (b) mostrando as temperaturas dos acidentes térmicos e a perda de massa percentual.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta e discute os resultados obtidos com a caracterização granulométrica, morfológica e estrutural de amostras de gipsita alabastro e *Johnson* cominuidas 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 nominais (d_{10} , d_{50} e d_{90}). A morfologia das partículas foi caracterizada por imagens de microscopia eletrônica e 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 foram acompanhadas avaliando quantitativamente os difratogramas de raios X. Os parâmetros geométricos dos picos de difração selecionados foram a largura a meia altura (*FWHM*) e a intensidade máxima. Além disso, através da análise dos difratogramas foi determinado, pelo método de Rietveld, a fração amorfa e as fases minerais que compõem as alíquotas moídas. Em seguida, foram apresentadas as análises termodiferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) usadas para determinar a temperatura das reações de desidratação parcial e total da gipsita e as perdas de massa. A análise conjunta dos resultados será usada para comparar as duas variedades de gipsita e evidenciar a influência da moagem nas características dimensionais, morfológicas e estruturais do estado particulado, sem a utilização do tempo de moagem como variável independente.

4.1 ANÁLISE DIMENSIONAL

4.1.1 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 de cada variedade de gipsita em função do tempo de moagem. A Figura 34 apresenta curvas da distribuição granulométrica da alimentação e das alíquotas moídas por 2, 4, 30, 120 e 960 minutos. Observa-se nas curvas de distribuição granulométrica da gipsita alabastro que até 30 minutos houve redução significativa no tamanho das partículas. Por outro lado, para as alíquotas moídas por mais de 30 minutos observa-se que o aumento do tempo de moagem provocou o deslocamento das curvas da fração passante para a direita, indicando aumento no tamanho das partículas. O comportamento da gipsita *Johnson* é similar ao que foi observado para a gipsita alabastro. Porém, a variação da distribuição para maiores tamanhos é mais acentuada para tempos de moagem ≥ 120 min.

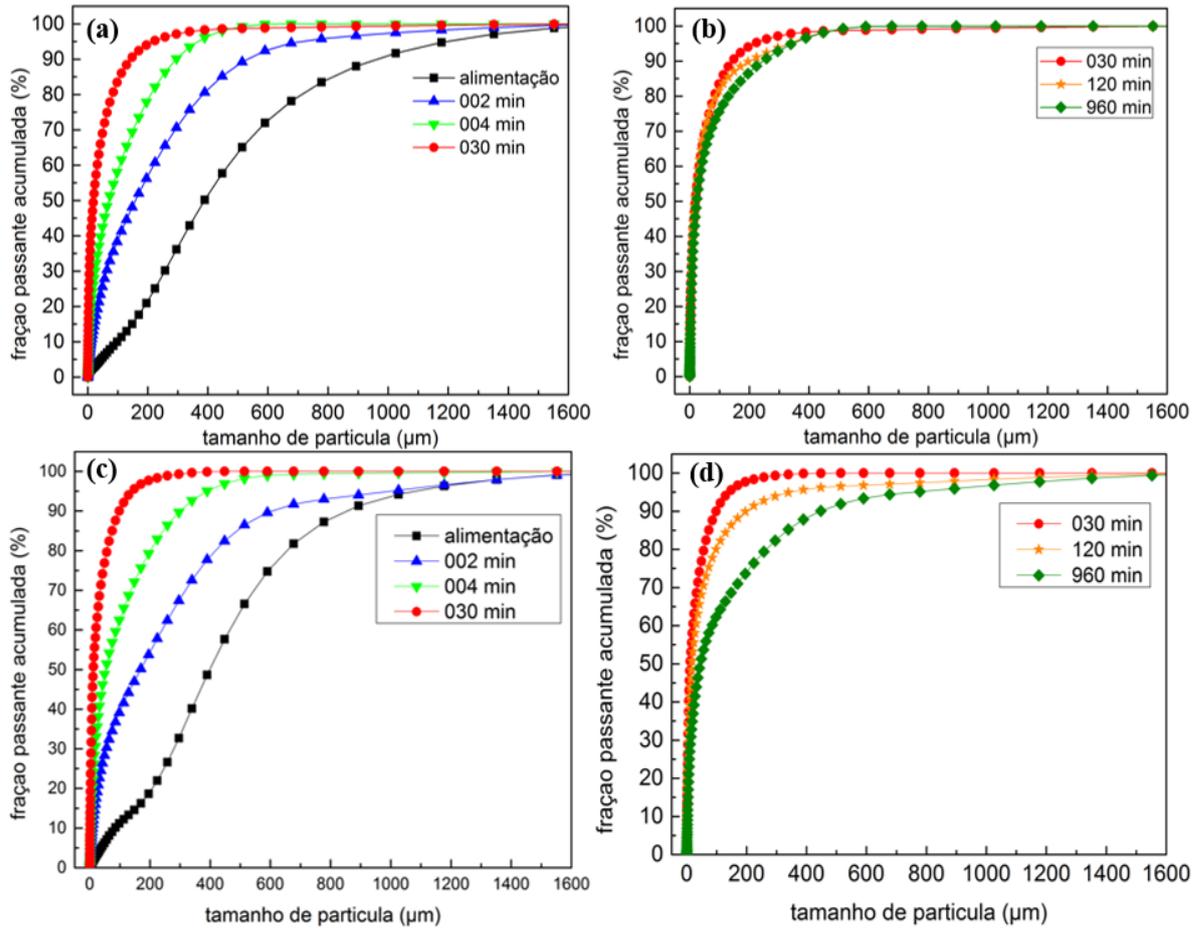


Figura 34 - Curvas de distribuição granulométrica da alimentação e de alíquotas moídas de gipsita alabastro (a, b) e *Johnson* (c, d).

4.1.2 Diâmetros nominais

A Figura 35 mostra os diâmetros nominais (d_{10} , d_{50} , d_{90}) e sua variação relativa para as alíquotas das gipsitas alabastro e *Johnson*, em função do tempo de moagem. A variação relativa foi calculada tomando como referência os valores dos diâmetros nominais obtidos para a alíquota da alimentação de cada variedade de gipsita.

Até 15 minutos de moagem, observa-se progressiva redução nos diâmetros nominais (d_{10} , d_{50} , d_{90}). Após apenas 1 minuto de moagem a redução do diâmetro médio das partículas (d_{50}) foi de 50% e depois de 15 minutos o d_{50} reduziu 95%, tanto para a gipsita alabastro quanto para a *Johnson*. O limite aparente de moagem foi alcançado em tempos diferentes para gipsita alabastro e *Johnson*. Este limite foi atingido após 30 minutos para a gipsita alabastro, o que corresponde a redução de 96,1% ($d_{50} = 16,2 \pm 0,2 \mu\text{m}$) em relação a alimentação. Para a gipsita *Johnson* o limite aparente de moagem foi alcançado após 15 minutos, correspondendo a redução de 97,9% ($d_{50} = 9,9 \pm 0,6 \mu\text{m}$). O limite aparente de moagem é o tamanho mínimo que o d_{50}

pode atingir e depende do tipo de moinho usado e pode ser explicado pelo início da competição entre a redução de tamanho e a aglomeração das partículas.

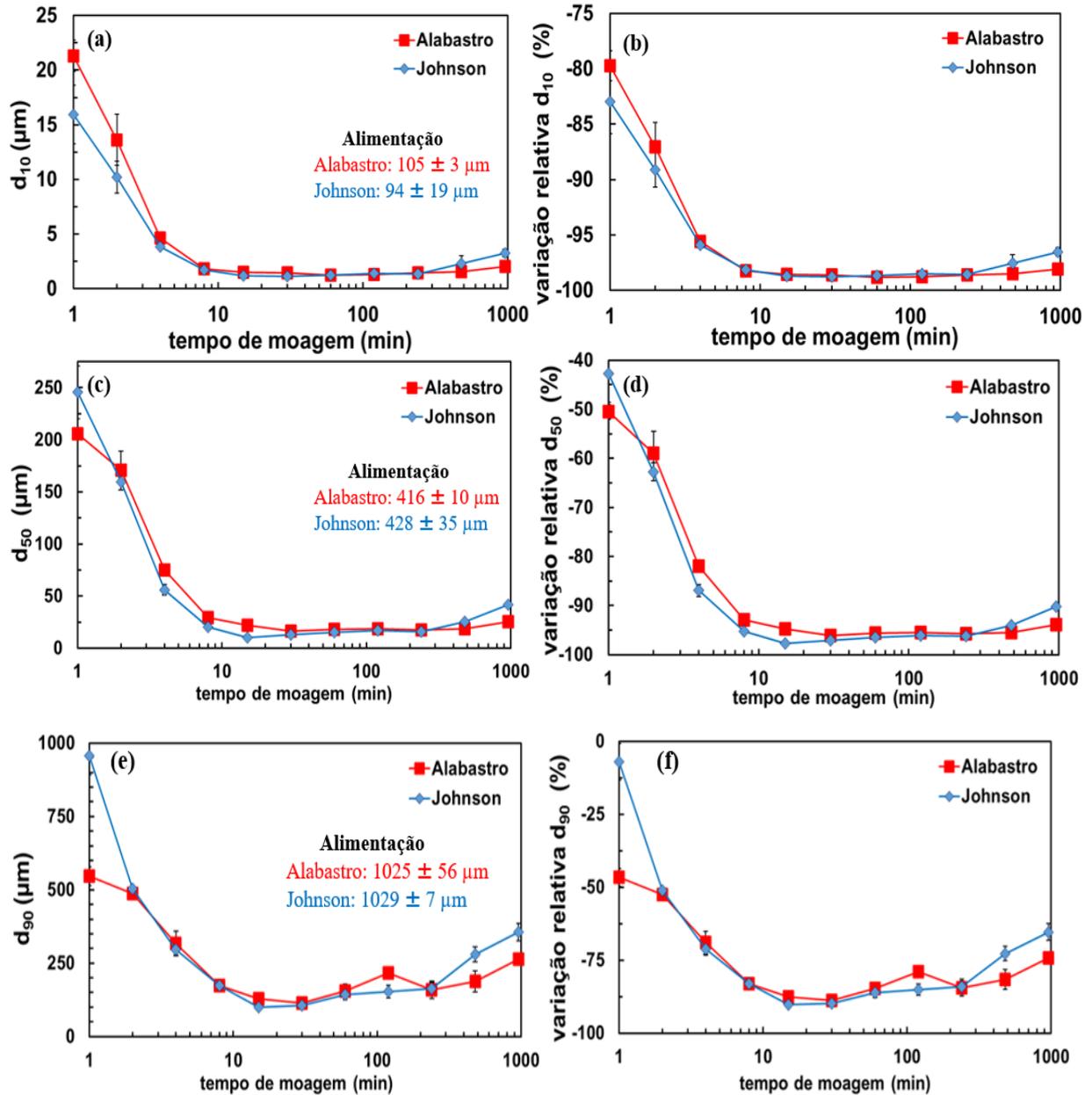


Figura 35 - Diâmetros nominais e variação relativa de d_{10} (a, b), d_{50} (c, d) e d_{90} (e, f) das alíquotas de gipsita alabastro e *Johnson* em função do tempo de moagem.

A redução do d_{90} foi de ~90% após 15 minutos, para as duas variedades de gipsita. Nesta fase de moagem, observa-se quantitativamente o que foi mostrado qualitativamente pelas curvas de distribuição granulométrica apresentadas na Figura 34. Até o limite de moagem, predomina a redução granulométrica e a moagem deixa de ser eficiente após 15 minutos, para a gipsita *Johnson* e após 30 minutos para a gipsita alabastro.

Entre 15 e 240 minutos, observa-se que não há significativa variação nos diâmetros nominais com o aumento do tempo de moagem. Nessa fase, a estabilização da curva pode ser consequência da competição balanceada entre os mecanismos antagônicos responsáveis pela fragmentação e aglomeração das partículas. Acima de 240 minutos, ao contrário do que se observa para as alíquotas moídas até 15 minutos, os diâmetros nominais (d_{10} , d_{50} , d_{90}) aumentaram com o aumento do tempo de moagem.

Três fases de moagem, com características distintas, são observadas para os diâmetros nominais, quais sejam: (I) 1 - 15 minutos; (II) 15 - 240 minutos; (III) > 240 minutos. Na fase I predomina a redução de tamanho, na fase II a estabilização da curva pode estar relacionada a competição balanceada entre os mecanismos responsáveis pela fragmentação e aglomeração e na fase III predominam aglomeração das partículas. Tomando como referência a fase II podemos quantificar o aumento nos diâmetros nominais observados na fase III. Portanto, em relação a fase II, na fase III os diâmetros nominais aumentaram na mesma proporção. Após 960 minutos, d_{10} , d_{50} e d_{90} aumentaram ~50% e ~150% nas alíquotas alabastro e *Johnson*, respectivamente. Nesta fase pode-se relacionar o aumento dos diâmetros nominais com a aglomeração das partículas.

Algumas dessas fases de moagem foram observadas por Guzzo, Santos e David (2014) e Aglietti, Lopez e Pereira (1986a, 1986b). Guzzo, Santos e David (2014) observaram, na moagem de calcário em moinho planetário de bolas, comportamento semelhante ao observado na fase I e II para a gipsita. Os autores afirmaram que a redução dos diâmetros nominais observados na fase I é decorrente da quebra das partículas pela ação da moagem. Na fase II, a fragmentação deixa de ser eficiente, o limite de moagem aparente é atingido e os mecanismos antagônicos de fragmentação e aglomeração atuam conjuntamente. Os autores não realizaram longos ensaios de moagem (≥ 240 minutos) por isso não observaram o surgimento da fase III. Por sua vez, Aglietti, Lopez e Pereira (1986a, 1986b) realizaram a moagem de caulinita e observaram que os diâmetros nominais aumentaram para as alíquotas intensamente moídas. Os autores propuseram que o aumento dos diâmetros nominais na moagem de caulinita, semelhante ao que observamos na fase III para a gipsita, está relacionado ao aumento da energia livre do sistema induzido pelo aumento da área superficial específica provocado pela moagem. A formação dos aglomerados seria uma forma de reduzir a energia livre deste sistema para condições mais estáveis.

Quando se comparam os diâmetros nominais das duas variedades de gipsita observa-se que a variedade *Johnson* apresentou diâmetros nominais menores nas alíquotas moídas na fase I; o que possivelmente contribuiu para que esta variedade apresentasse maior aumento nos

diâmetros nominais na fase III. A maior geração de finos na moagem da gipsita *Johnson* provocou o aumento da área superficial específica o que aumenta a energia livre do sistema, tornando o sistema instável, e a formação de aglomerados é o caminho viável para reduzir os níveis de energia deste sistema a condições mais estáveis (AGLIETTI, LOPEZ e PEREIRA, 1986a, 1986b; KNIEKE, SOMMER e PEUKERT, 2009; GUZZO, SANTOS e DAVID, 2014). Pode-se sugerir que a gipsita *Johnson* oferece menor resistência a fragmentação do que a gipsita alabastro, quando a moagem é em moinho planetário de bolas. Como a principal diferença entre as variedades alabastro e *Johnson* é o hábito característico, podemos relacionar a produção de partículas de menor tamanho apresentada pela gipsita *Johnson* com seu hábito granular. Porém, necessita-se de mais informações para justificar que apenas o hábito característico da gipsita *Johnson* seja responsável pela sua maior fragmentação e, após longos períodos de moagem, maior aglomeração.

4.1.3 Heterogeneidade da distribuição

A Figura 36 mostra a heterogeneidade da distribuição de tamanhos (W_{PSD}) obtido para alíquotas de gipsita alabastro e *Johnson* em função do tempo de moagem. Observa-se progressivo aumento da heterogeneidade até 960 minutos, para as duas variedades de gipsita. Ohenoja *et al.* (2014) realizaram moagem a úmido de calcita ($CaCO_3$) e rutilo (TiO_2) em um moinho de bolas horizontal (Wet mill 90 AHM). Eles observaram que o aumento do tempo de moagem provocou o aumento do W_{PSD} .

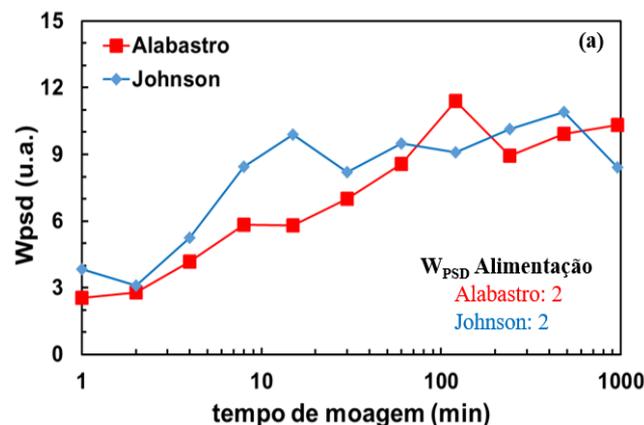


Figura 36 - Heterogeneidade da distribuição do tamanho de partículas (W_{PSD}) das alíquotas de gipsita alabastro e *Johnson* em função do tempo de moagem.

Os autores afirmaram que o aumento do W_{PSD} para alíquotas intensamente moídas pode estar associado a posterior formação de aglomerados. Ohenoja *et al* (2014) justificaram esta afirmação mostrando que para as alíquotas intensamente moídas se a curva de distribuição granulométrica for estreita, ou seja, partículas com tamanhos similares, a probabilidade de aglomeração é baixa. Porém, quando esta curva de distribuição granulométrica for larga, as partículas de menor tamanho tendem a recobrir as partículas maiores, formando os aglomerados.

4.2 ANÁLISE MORFOLÓGICA

4.2.1 Análise qualitativa

A Figura 37 mostra micrografias eletrônicas de partículas de gipsita alabastro e *Johnson* extraídas das alíquotas moídas. Observa-se que, além da redução de tamanho, ocorre redução no grau de definição da morfologia das partículas com o aumento do tempo de moagem. Comparado com a Figura 18, observa-se que 2 minutos de moagem são suficientes para destruir significativamente a característica morfológica original das partículas. Após 15 minutos, nota-se o completo desaparecimento do hábito fibroso do alabastro. Através das imagens das alíquotas moídas durante 120 minutos podemos propor que partículas finas tendem a recobrir partículas parcialmente quebradas de maior tamanho formando aglomerados. Com 960 minutos, observa-se que as partículas em sua totalidade são arredondadas e recobertas por partículas finas.

A Figura 38 compara micrografias eletrônicas de partículas das alíquotas de gipsita alabastro e *Johnson* deste estudo com micrografias de aglomerados de calcário (GUZZO, TINO e SANTOS, 2015), calcita (LI *et al.*, 2014), caulinita (AGLIETTI, LOPEZ e PEREIRA, 1986a) e ganga de carvão (GUO *et al.*, 2016) resultantes da moagem ultrafina.

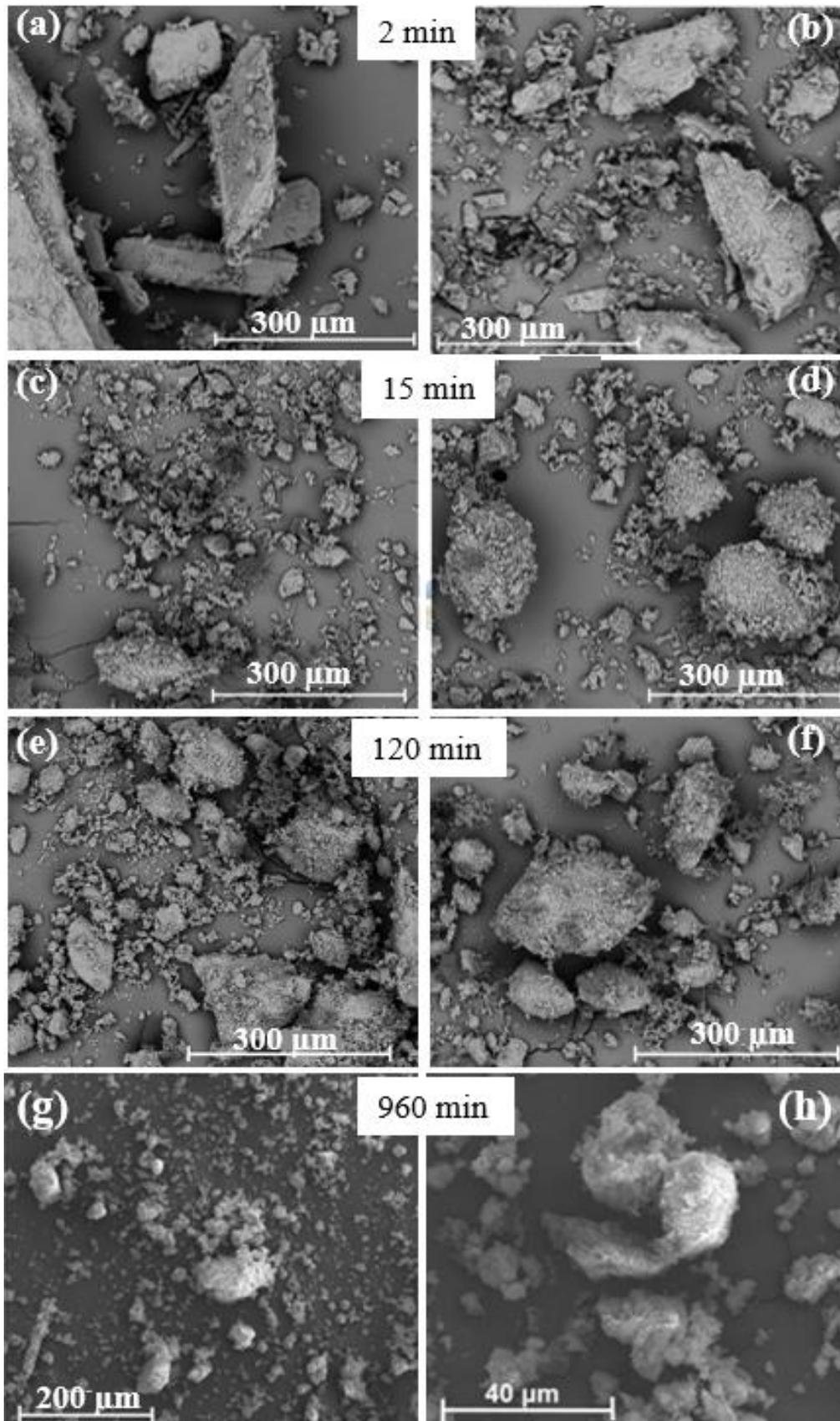


Figura 37 - Micrografias eletrônicas das alíquotas de gipsita alabastro (a, c, e, g e h) e *Johnson* (b, d, f) moídas por 2 (a, b), 15 (c, d), 120 (e, f) e 960 (g, h) minutos.

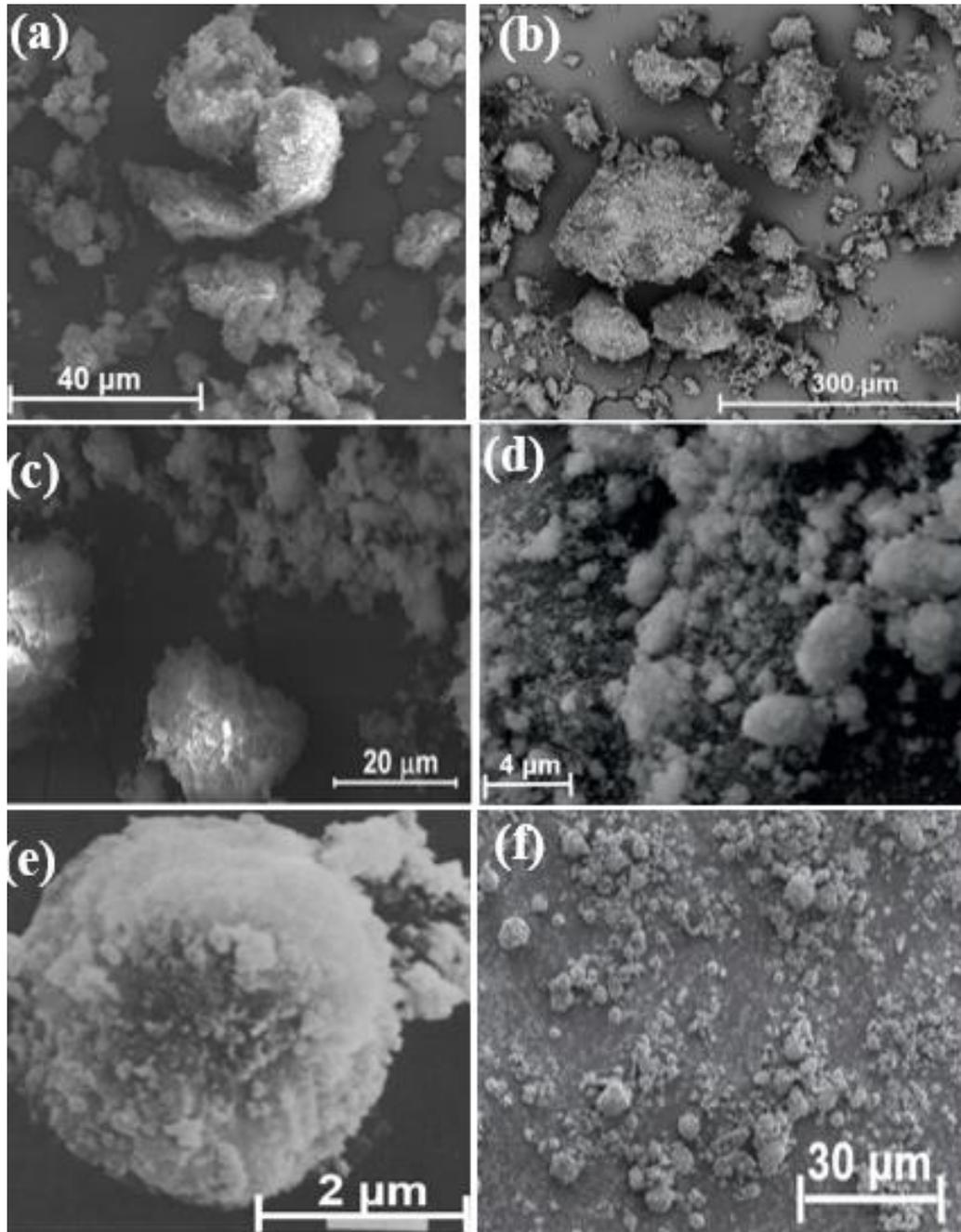


Figura 38 - Micrografias eletrônicas de partículas de gipsita alabastro (a) e *Johnson* (b) moídas em moinho planetário de bolas a 300 rpm por 960 e 120 minutos, respectivamente; calcário (c) moído em moinho planetário de bolas a 300 rpm por 60 minutos (adaptado de GUZZO, TINO e SANTOS, 2015); calcita (d) moída em moinho vibratório de bolas por 720 minutos (adaptado de LI *et al.*, 2014); caulinita (e) moída em moinho vibratório por 10 minutos (adaptado de AGLIETTI, LOPEZ e PEREIRA, 1986a); ganga de carvão (f) moída em moinho planetário de bolas a 2100 rpm por 1200 minutos (adaptado de GUO *et al.*, 2016).

Comparando as micrografias, observa-se que as partículas de todos os materiais são predominantemente arredondadas. Aglietti, Lopez e Pereira (1986A), Li *et al.* (2014), Guzzo,

Tino e Santos (2015) e Guo *et al.* (2016) relacionaram esta característica com a aglomeração. Portanto, podemos afirmar que as alíquotas moídas de gipsita alabastro e *Johnson* são constituídas por uma quantidade significativa de aglomerados, para tempos de moagem superiores a 120 minutos. O que foi observado também pelos resultados apresentados na Figura 22. Dada a semelhança entre os aglomerados, pode-se concluir que a aglomeração é um fenômeno do processo de moagem.

4.2.2 Aglomeração e porosidade

A Figura 39 mostra a área superficial específica (S) para as alíquotas de gipsita alabastro e *Johnson*, medidas por granulometria a laser (GL) e por BET, em função do tempo de moagem. Para a melhor análise das curvas usaremos as três fases de moagem adotadas na análise dos diâmetros nominais. Essas três fases são definidas na curva que mostra os dados de S obtidos por GL. Para o S obtido por BET observa-se que os mecanismos atuantes nas fases I, II e III contribuem para o aumento de S , para todos os tempos de moagem.

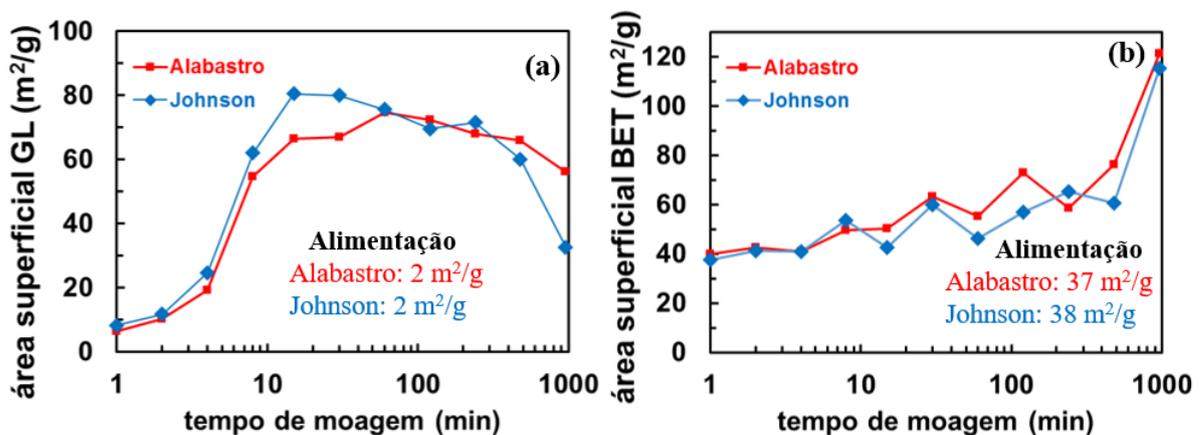


Figura 39 - Área superficial específica medida por granulometria a laser (a) e por BET (b) das alíquotas de gipsita alabastro e *Johnson* em função do aumento do tempo de moagem.

Na fase I, a área superficial específica calculada por GL aumentou progressivamente, para as duas variedades de gipsita. Esse aumento está associado à redução de tamanho. Entre a alimentação e o material moído por 15 minutos S variou de $2 \text{ m}^2/\text{g}$ para $67 \text{ m}^2/\text{g}$ para o alabastro e de $2 \text{ m}^2/\text{g}$ para $80 \text{ m}^2/\text{g}$ para a gipsita *Johnson*. Na fase II, observa-se a estabilização dos valores de S e redução de S na fase III. Os resultados obtidos nas fases II e III estão associados à discrepância entre o modelo e o resultado experimental. Por esta técnica o valor de S é obtido matematicamente através da equação de Sauter usando o diâmetro nominal $D[3,2]$ e

restringindo a aplicação da equação para distribuições granulométricas compostas por partículas esféricas e não porosas. Restrições estas, não satisfeitas para a gipsita, particularmente, para as alíquotas moídas acima de 15 minutos. Portanto, os valores de S obtidos para as alíquotas moídas acima de 15 minutos não são calculados corretamente pela equação de Sauter.

Na figura 39, observa-se que o S obtido pelo BET aumenta com o aumento do tempo de moagem, para as duas variedades de gipsita. O aumento é menor nas fases I e II do que na fase III. Em relação a alimentação, o S aumentou 63% e 60%, após 30 minutos, para gipsita alabastro e *Johnson*, respectivamente. Após 960 minutos observa-se aumento significativo em relação as alíquotas anteriores. Este aumento foi de 221% e 200% para a gipsita alabastro e *Johnson*, respectivamente.

Analisando conjuntamente as duas técnicas usadas para a obtenção de S, observa-se que os resultados obtidos por BET e GL são diferentes. O motivo de S medido por GL diminuir para as alíquotas moídas acima de 15 minutos é resultado da limitação da técnica na determinação dessa grandeza para partículas irregulares. Isto faz do BET a técnica mais adequada para a medição de S. Nesta técnica a área superficial é obtida por meio da relação que existe entre a pressão relativa na câmara de análise e a quantidade de gás adsorvido na superfície externa e interna (poros) das partículas (KNIEKE, SOMMER E PEUKERT, 2009).

A técnica BET tem sido usada para caracterizar a morfologia do produto da moagem em moinhos de alta energia e alguns trabalhos têm aplicado esta técnica para obtenção de S e a técnica BJH para a obtenção do volume total e diâmetro médio dos poros. Destacam-se os trabalhos de Chen *et al.* (2015) e Guo *et al.* (2016). Chen *et al.* (2015) realizaram a moagem de carbonato de cálcio em moinho planetário de bolas. Eles observaram que o aumento do tempo de moagem provoca o aumento de S. Os autores afirmaram que o aumento de S está inicialmente relacionado a redução do tamanho das partículas e posteriormente com a formação de aglomerados. Porém, os autores destacaram que após um determinado tempo de moagem a área superficial específica passa a diminuir. Chen *et al.* (2015) explicaram esta redução com o aumento da compactação entre as partículas que compõem os aglomerados. Segundo os autores, a maior compactação provoca mudança das forças atuantes na interação entre as partículas. As forças atuantes entre as partículas do aglomerado deixam de ser predominantemente eletrostáticas (Van der Waals) e formam-se ligações químicas mais fortes. Guo *et al.* (2016) realizaram a moagem de rejeito da exploração de carvão rico em alumínio em moinho planetário de bolas. Eles observaram que o aumento do tempo de moagem provoca o aumento de S. Os

autores sugeriram que o aumento de S está associado a criação de novas superfícies ocasionada pela moagem.

Comparando os valores de S obtidos por BET para as duas variedades de gipsita com os valores obtidos por Chen *et al.* (2015) e Guo *et al.* (2016), podemos afirmar que o comportamento de S para gipsita é semelhante ao observado para as alíquotas de CaCO_3 e rejeito de carvão. Portanto, podemos relacionar o aumento de S na fase I, com a redução de tamanho e o aumento na fase II e III com a aglomeração. Provavelmente, os aglomerados não estão devidamente compactados e as partículas que formam estes aglomerados estão ligadas por forças eletrostáticas (Van der Waals), gerando superfícies internas, isto é, aglomerados porosos.

A Figura 40 mostra micrografias eletrônicas com diferentes ampliações de um aglomerado de gipsita alabastro com comprimento $>300 \mu\text{m}$. Os aumentos na superfície do aglomerado mostram regiões com maior grau de compactação que, provavelmente, foram provocados pelo impacto localizado dos corpos moedores esféricos. Nota-se, porém maior porosidade na superfície do aglomerado quando comparada a superfície das partículas das alíquotas pouco moídas, com a mesma dimensão.

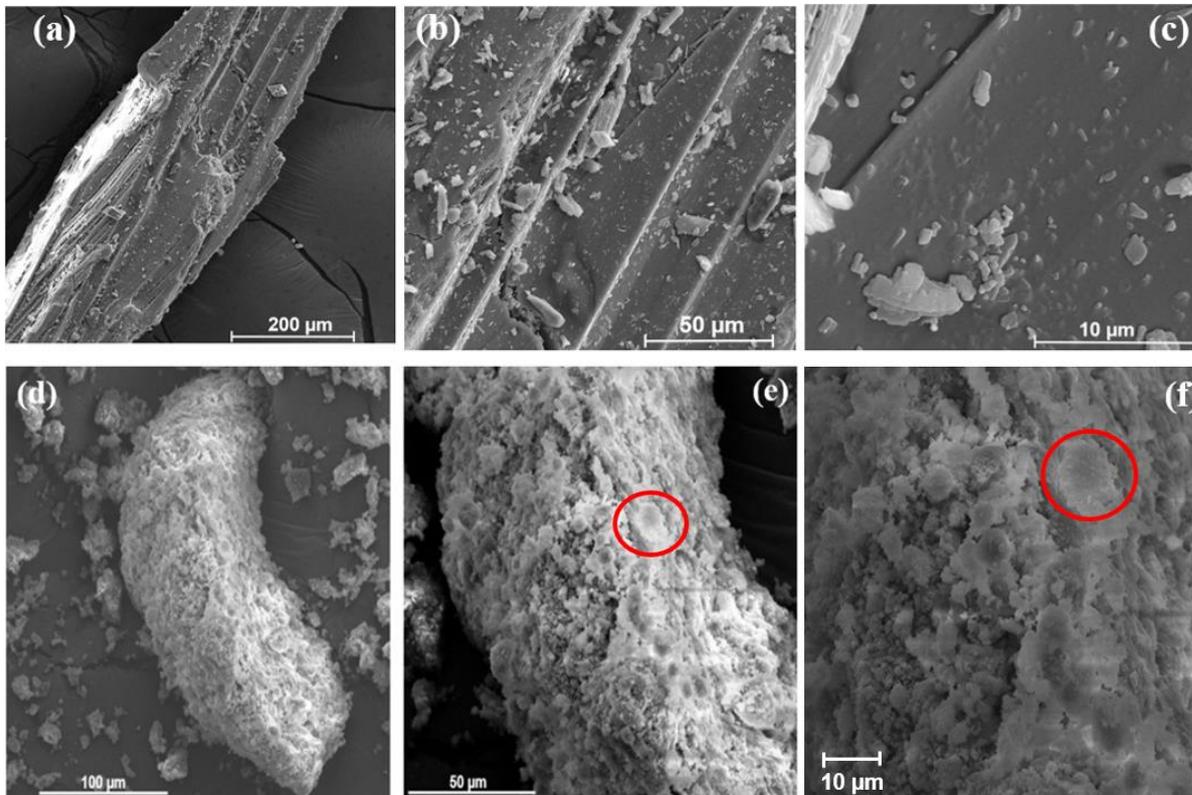


Figura 40 - Micrografias eletrônicas das partículas de gipsita alabastro da alimentação (a, b, c) e moída por 960 minutos (d, e, f). Ponto de contato das esferas com o aglomerado indicados em (e) e (f).

A Figura 41 mostra o tamanho médio e o volume total de poros medidos nas alíquotas de gipsita alabastro e *Johnson*, em função do tempo de moagem. As três fases de moagem propostas também foram usadas para esta análise. Para as duas variedades, observa-se que o aumento do tempo de moagem provoca a redução do diâmetro médio e aumento do volume total de poros. A redução do tamanho dos poros é maior na fase III (>240 minutos) do que nas fases I e II. O menor tamanho dos poros observados na fase III ocorre devido a maior compactação dos aglomerados. Em relação à alimentação, a redução do diâmetro médio dos poros foi de 32% e 35%, para alabastro e *Johnson*, respectivamente, após 960 minutos.

O aumento do volume total dos poros foi maior na fase III do que nas fases I e II. O aumento significativo do volume total dos poros na fase III é associada a maior quantidade de poros, que mesmo sendo de menor tamanho somam um maior volume. O volume total dos poros aumentou após 960 minutos 54% e 33%, respectivamente para a para alabastro e *Johnson*. Portanto, pode-se afirmar que o aumento do tempo de moagem provocando o aumento no número total de poros e consequentemente, contribui para o aumento da área superficial específica.

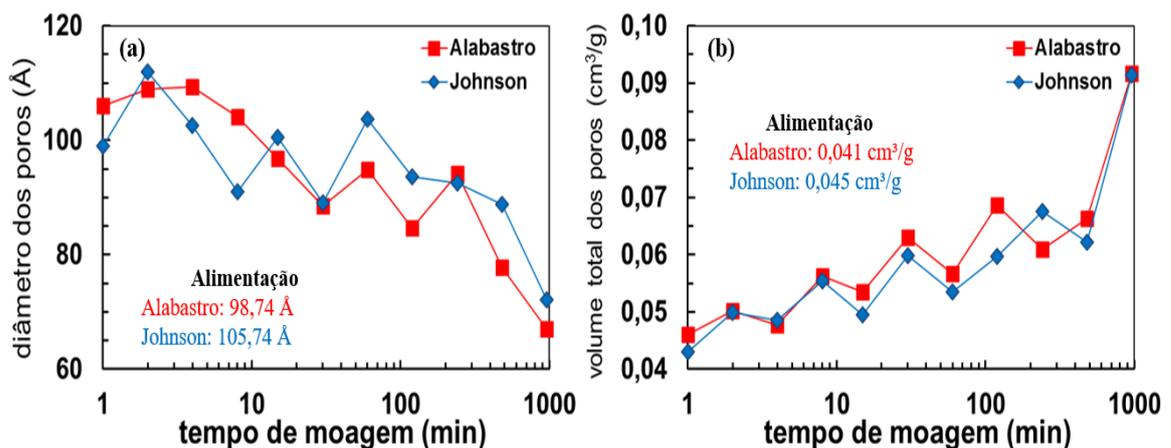


Figura 41 - Diâmetro médio (a) e volume total (b) dos poros da alimentação e das alíquotas moídas de gipsita alabastro e *Johnson*, em função do tempo de moagem.

Guo *et al.* (2016) realizaram a moagem de rejeito de carvão em moinho planetário de bolas e observaram o aumento do volume total dos poros com o aumento do tempo de moagem. Os autores propuseram que o aumento do volume total dos poros é provocado pela aglomeração das partículas e pela ação da moagem, que facilita a combustão da matéria orgânica presente na amostra. Comparando os resultados obtidos por Guo *et al.* (2016) com o que foi observado

para a gipsita, podemos afirmar que o aumento do volume total de poros deve estar relacionado, predominantemente, a aglomeração das partículas.

4.3 MODIFICAÇÕES ESTRUTURAIS

4.3.1 Parâmetros geométricos dos picos de difração

A Figura 42 apresenta os difratogramas da alimentação e das alíquotas moídas por 960 minutos das gipsitas alabastro e *Johnson*. Para as duas variedades de gipsita, observa-se que a maioria dos picos de difração diminuem de intensidade após 960 minutos de moagem. Porém, pode-se observar também o aumento da intensidade de alguns picos após 960 minutos. Destacam-se os picos relacionados aos planos cristalinos (020), ($\bar{1}21$), (200) e seus múltiplos pela redução da intensidade. Neste item, apenas serão analisados os picos de difração que apresentaram redução de intensidade com o aumento do tempo de moagem. Os picos que aumentam de intensidade com o aumento do tempo de moagem serão tratados posteriormente, no item 4.3.3.

A moagem, quando muito intensa, além de provocar a redução do tamanho das partículas, pode provocar modificações estruturais como amorfização e induzir o surgimento de novas fases minerais. Por isso, durante a produção de partículas ultrafinas, faz-se necessário acompanhar e caracterizar essas possíveis modificações associadas a moagem em moinhos de alta energia. Essas modificações se refletem sobre a geometria dos picos de difração relacionados aos planos cristalográficos do mineral moído. Para acompanhar as modificações geométricas dos picos de difração são usados os parâmetros: largura a meia altura ou *FWHM* (do inglês, *full width at half maximum*), intensidade máxima (I_{max}) e área dos picos de difração (A_p).

Pourghahramani e Forssberg (2006), Li *et al.* (2014) e Guzzo, Tino e Santos (2015) mostraram que, comparando os difratogramas de raios X da alimentação com os das alíquotas intensamente moídas, observa-se que os picos relacionados a alguns planos de difração, apresentam aumento do *FWHM*, redução do I_{max} e, conseqüentemente, redução da A_p , com o aumento do tempo de moagem. Neste trabalho os resultados relacionados a A_p não serão apresentados porque são semelhantes ao que é mostrado pelo I_{max} .

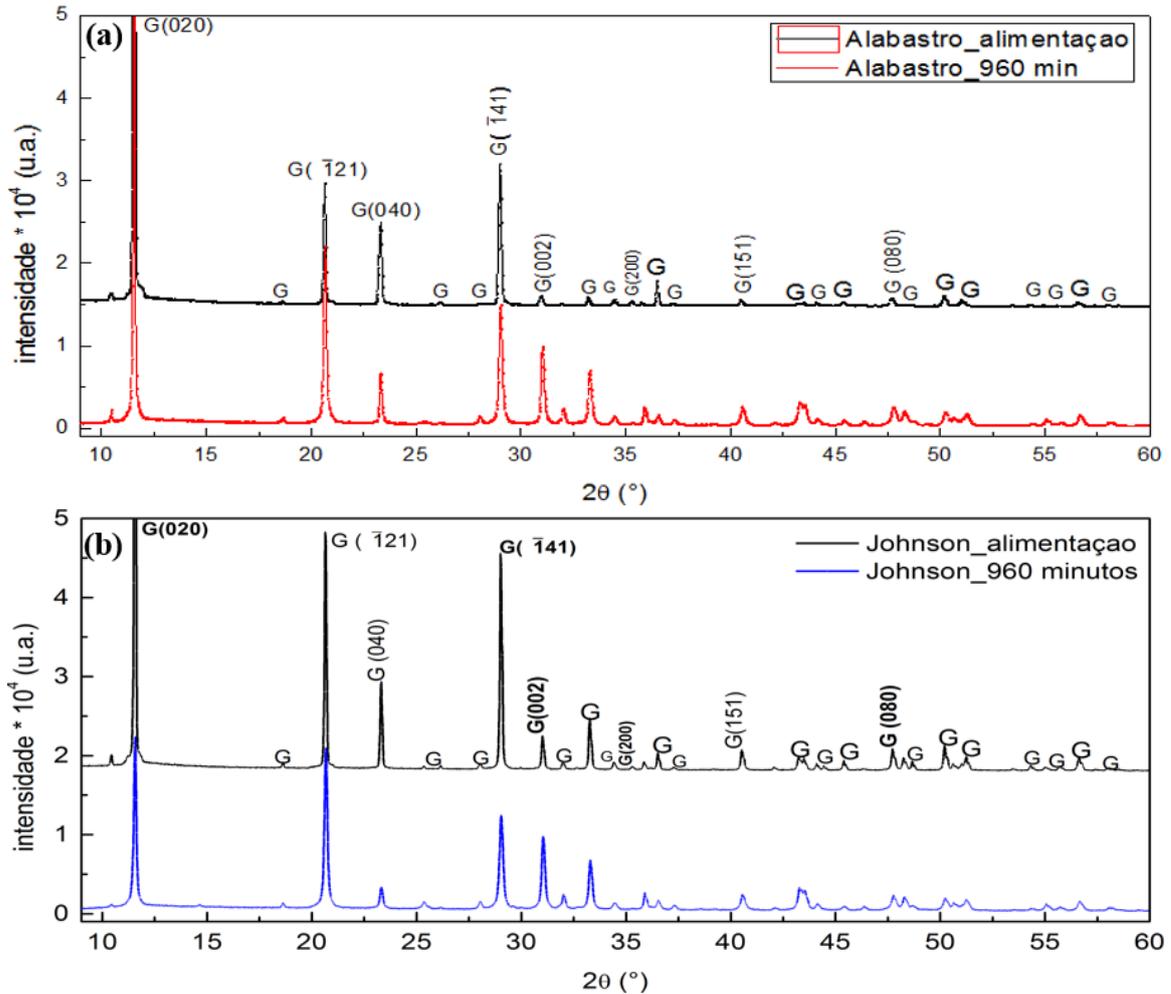


Figura 42 - Difratomogramas das alíquotas da alimentação e moída durante 960 min (300 rpm) da gipsita alabastro (a) e *Johnson* (b). G: picos de difração da gipsita segundo padrão (COD: 1010981).

A Figura 43 mostra a variação relativa dos parâmetros geométricos $FWHM$ e I_{max} , dos picos de difração referentes aos planos cristalográficos (200), $(\bar{1}21)$ e (020), em função do tempo de moagem. As informações relacionadas aos picos de difração referentes aos planos (040), $(\bar{1}41)$; (151) e (080) são semelhantes ao observado para os picos relacionados aos planos (200), $(\bar{1}21)$ e (020), por isso não serão apresentadas.

No item 3.1.2, para melhor análise dos resultados as curvas foram divididas em três fases. Observando a Figura 43 nota-se dois comportamentos distintos, quais sejam: predomínio da redução granulométrica na fase I e predomínio da aglomeração das partículas na fase II. Portanto, os resultados serão divididos em duas fases de moagem, quais sejam: (I) 1 - 15 minutos e (II) 15 - 960 minutos.

Para as duas variedades de gipsita, observa-se a redução de I_{max} e o aumento de $FWHM$ com o aumento do tempo de moagem. O I_{max} dos picos relacionados aos planos (200) e (020)

apresentou, para as duas variedades de gipsita, redução de ~90% após 960 minutos. O I_{max} do pico relacionado ao plano (121) apresenta redução após 15 minutos de ~60% e ~30%, respectivamente, para a gipsita alabastro e *Johnson*. O I_{max} , para este plano, não sofre variação acima de 15 minutos.

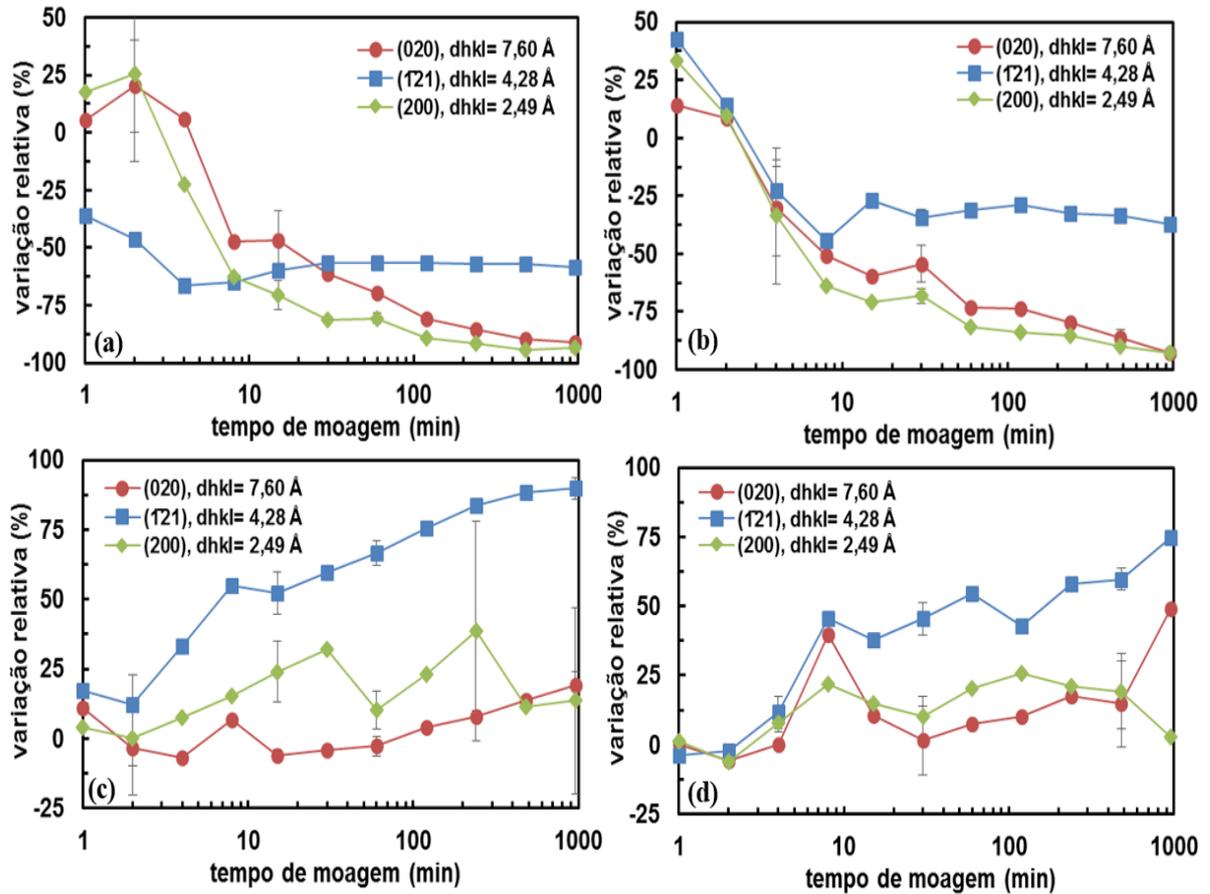


Figura 43 - Variação relativa do I_{max} (a e b) e $FWHM$ (c e d) dos picos de difração referentes aos planos (020), (121) e (200) das alíquotas de gipsita alabastro (a e c) e *Johnson* (b e d), em função do tempo de moagem.

Na fase I, a redução do I_{max} , para todos os planos, está associado a adequação granulométrica ou a problemas associados a preparação da amostra. Dermatas *et al.* (2007) mostraram que para garantir uma boa qualidade dos difratogramas, visando a análise dos parâmetros geométricos, as partículas que compõem a amostra devem ter $d_{50} < 10 \mu\text{m}$. Os autores afirmaram que a presença de partículas de maior tamanho aumenta a probabilidade de ocorrer orientação preferencial de um determinado plano (hkl). Considerando que na fase I as amostras ainda são compostas por partículas grosseiras, os resultados obtidos para os parâmetros geométricos estão associados a um alto grau de incerteza. Porém, o trabalho de

Dermatas *et al.* (2007) não considera a aglomeração das partículas, que é um problema recorrente na moagem ultrafina. Assim, seria necessário observar se não há aglomeração antes de afirmar que a melhor granulometria seria $d_{50} < 10 \mu\text{m}$.

A figura 35 mostra que, para as alíquotas moídas acima de 15 minutos, os diâmetros nominais, são maiores que $10 \mu\text{m}$. Porém, como a gipsita não tem forte tendência a orientação preferencial, como os minerais lamelares (micas ou argilas), os resultados das análises dos parâmetros geométricos dos picos estão provavelmente associados a menores nível de incerteza. O aumento dos diâmetros nominais para as alíquotas moídas acima de 240 minutos, não interfere na qualidade dos difratogramas. Este aumento é provocado pela aglomeração das partículas e estes aglomerados são formados por partículas finas que recobrem outras partículas de forma aleatória. Assim, a probabilidade de todos os planos serem incididos pelos raios X continua alta, uma vez que, a aglomeração reduz a probabilidade de orientação preferencial.

Na fase II, a redução do I_{max} está associada com a deformação da estrutura cristalina e com a redução da cristalinidade. Sabe-se que o aumento da desorganização dos átomos na estrutura cristalina reduz a probabilidade de ocorrer interferências construtivas, responsáveis pela geração dos picos no difratograma (PADILHA e AMBROZIO FILHO, 1985). Rietveld (1969), Bish e Howard (1988) e Orhac *et al.* (2000) afirmaram que a intensidade de um determinado pico referente a um plano de difração de uma fase mineral está relacionada, após as devidas correções, com a quantidade deste mineral na amostra analisada. Portanto, o aumento ou a redução da intensidade deste pico indica o aumento ou a redução desta fase mineral na amostra.

As intensidades dos picos de difração foram usadas por Ohlberg e Strickler (1962) para determinar o percentual de cristalinidade em amostras compostas por diferentes proporções de vidro e quartzo. Os autores prepararam dez amostras com proporções de quartzo variando entre 10 e 100%. Ohlberg e Strickler (1962) acompanharam o pico de difração relacionado ao plano $(10\bar{1}0)$ do quartzo ($2\theta = 22,5^\circ$) e observaram que o aumento da quantidade de quartzo provoca o aumento da intensidade deste pico. Através da relação de proporcionalidade entre as intensidades do pico de uma amostra qualquer e da amostra padrão (100% quartzo), eles conseguiram determinar com acurácia superior a 90% a cristalinidade da amostra. Os autores concluíram que o aumento da intensidade do pico relacionado ao plano $(10\bar{1}0)$ tem relação inversa com percentual de fase amorfa (vidro).

A grande variabilidade do $FWHM$ na fase I, está associada a granulometria grosseira das partículas que compõem as alíquotas e a problemas na preparação da amostra. Nesta fase, as partículas não sofreram deformação estrutural, apenas redução granulométrica. Na fase II, o

FWHM dos picos relacionados aos planos ($\bar{1}21$) e (020) aumenta com o aumento do tempo de moagem. Após 960 minutos o aumento do *FWHM* foi de 90% e 75% para a gipsita alabastro e *Johnson*, respectivamente, em relação a alimentação. O pico relacionado ao plano (200) não sofre variação significativa com o aumento do tempo de moagem. O alargamento mais acentuado do pico associado ao plano ($\bar{1}21$) indica que este plano sofre maior distorção causada pela ação da moagem. Sabe-se que o aumento do *FWHM* tem relação direta com a deformação da estrutura cristalina, pois este parâmetro é um indicador do desvio de paralelismo dos planos de difração de um cristal (CULLITY, 1978). Observa-se que os planos perpendiculares aos eixos *a* e *b* do cristal de gipsita (Figura 2) sofrem menor distorção do que o plano ($\bar{1}21$), com maior espaçamento interplanar do que os planos (200). Este efeito parece ser mais evidente no alabastro uma vez que o *FWHM* deste plano aumenta de forma mais acentuada com o tempo de moagem.

O *FWHM* foi usado por Chen *et al.* (2015) para acompanhar possíveis modificações estruturais induzidas pela da ação mecânica da moagem na calcita. Chen *et al.* (2015) realizaram a moagem em moinho planetário de bolas. As alíquotas foram moídas por 600 e 1200 rpm entre 2 e 42 minutos. Os autores observaram que o aumento da energia da moagem provocou o aumento do *FWHM*. Este aumento está associado a maior deformação sofrida pelo plano cristalino. Portanto, quanto maior o aumento do *FWHM* para um determinado plano cristalino, maiores as deformações desse plano. Os autores também mostraram que os planos cristalinos são afetados de forma diferente pela ação mecânica da moagem.

4.3.2 Estimativa da fração amorfa

Cullity (1978) mostrou que a redução da cristalinidade está relacionada com o a redução da intensidade e com o alargamento dos picos de difração. Ohberg e Strickler (1962), Rietveld (1969), Bish *et al.* (1988), Orhac *et al.* (2000) e Chen *et al.* (2015) também relacionaram a redução da intensidade e o alargamento dos picos de difração, com a deformação da estrutura cristalina e com a redução da cristalinidade (amorfização). Portanto, devido a redução da intensidade e alargamento de alguns picos relacionados aos planos de difração característicos da gipsita, podemos afirmar que a moagem pode estar provocando a redução da cristalinidade para as alíquotas moídas acima de 15 minutos.

Para quantificar esta perda de cristalinidade ou amorfização, foi utilizado o método de Rietveld (CULLITY, 1978). Este método é aplicado na quantificação de fases minerais

presentes em amostras policristalinas e também tem sido usado na determinação da fração amorfa. O método de Rietveld foi usado por Ibáñez *et al.* (2013), Snellings, Bazzoni e Scrivener (2014) e Singh e Subramaniam (2016), para determinar a fração amorfa em amostra de cinzas de carvão, cimento Portland e cinzas de uma usina termoelétrica da Índia, respectivamente. De acordo com os autores as frações amorfas calculadas em cada amostra se mostraram coerentes, confirmando a eficiência da metodologia usada.

A Figura 44 mostra parte de difratogramas experimentais e calculados das alíquotas de gipsita alabastro moídas por 2, 15, 240 e 960 minutos e os resíduos do ajuste entre os difratogramas experimentais e calculados. A qualidade desse ajuste é dado pelo parâmetro Rwp. O difratograma calculado foi obtido pelo método de Rietveld usando o aplicativo TOPAS, como descrito no item 3.5.4. Observa-se redução da intensidade e alargamento dos picos com o aumento do tempo de moagem. O pico relacionado ao plano (040) sofre maior redução quando comparado aos picos relacionados aos planos ($\bar{1}21$) e ($\bar{1}41$). Para alíquota moída por 2 minutos o ajuste entre os difratogramas experimental e calculado não foi bom. A qualidade do ajuste, neste caso, está associada à granulometria das partículas que está acima do tamanho ideal. Acima de 15 minutos, observa-se melhor ajuste entre o difratograma experimental e calculado, acompanhado pela redução do Rwp. Este melhor ajuste está associado a granulometria das partículas ser próxima do tamanho ideal quando se deseja analisar quantitativamente os difratograma de raios X. A Figura 45 apresenta o parâmetro Rwp em função do tempo de moagem para as alíquotas das duas variedades de gipsita. O Rwp diminui com o aumento do tempo de moagem.

A Figura 46 mostra o percentual de fase amorfa calculado pelo método de Rietveld para as alíquotas de gipsita alabastro e *Johnson*, em função do tempo de moagem. Esta figura também pode ser analisada admitindo as três fases usadas anteriormente. Como foi observado para I_{max} e $FWHM$, as modificações estruturais provocadas pela moagem só são significativas quando as alíquotas são moídas por mais de 15 minutos. Portanto, os valores negativos observados na fase I, mostram justamente a ausência de fração amorfa nas alíquotas. Nas fases II e III, observa-se o aumento da fração amorfa com o aumento do tempo de moagem. Após 960 minutos, as alíquotas, de gipsita alabastro e *Johnson*, são constituídas por ~16% de fração amorfa. A incerteza relacionada à esta quantificação foi obtida após três medidas das alíquotas de gipsita alabastro moídas por 2 e 240 minutos. O desvio das três medidas foi de 0,1% para a alíquota moída por 2 minutos e de 0,7% para a alíquota moída por 240 minutos. Isto indica que a variabilidade da medida é baixa. Para as outras alíquotas das duas variedades o desvio foi calculado admitindo erro de 10% em relação a fração amorfa calculada.

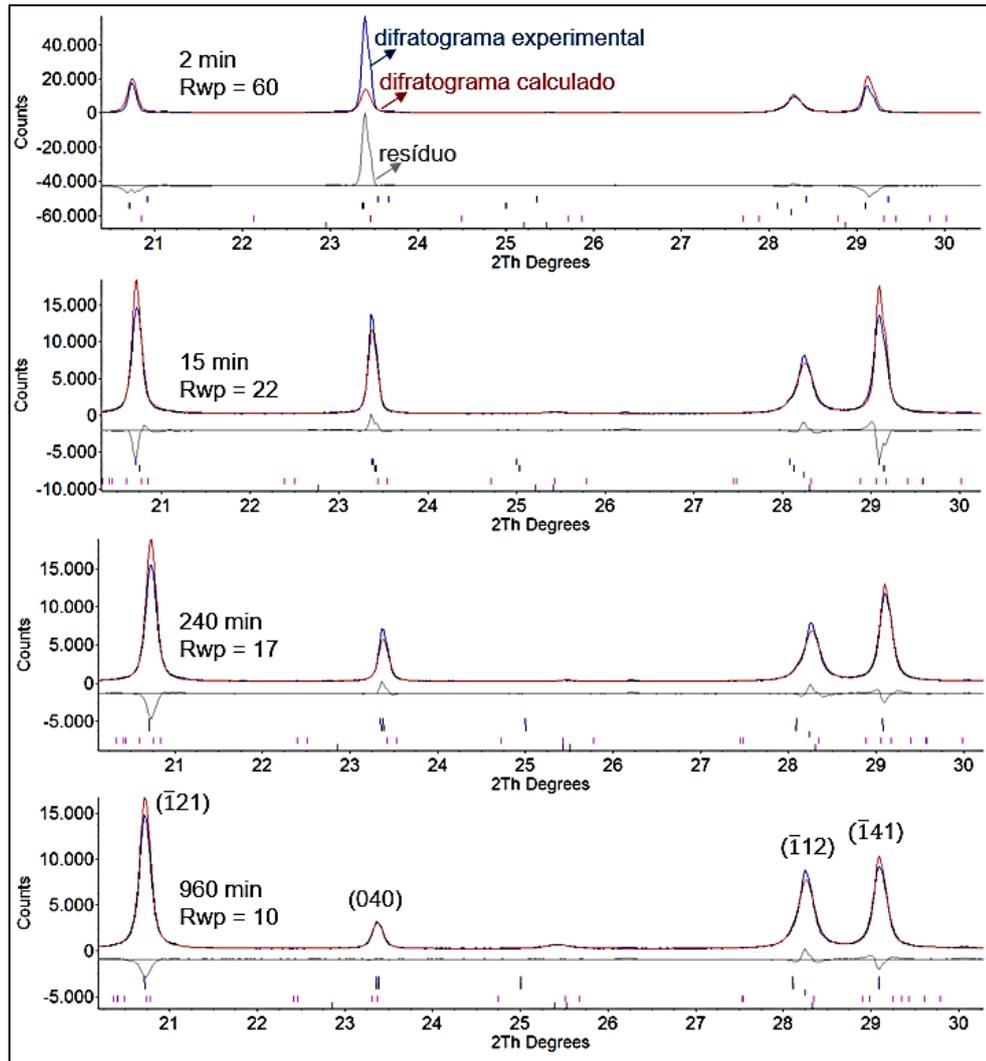


Figura 44 - Parte dos difratogramas de raios X das alíquotas de gipsita alabastro moídas por diferentes tempos e os respectivos difratogramas calculados pelo método de Rietveld e os resíduos do ajuste.

Rwp representa a diferença entre o ajuste do difratograma calculado ao real.

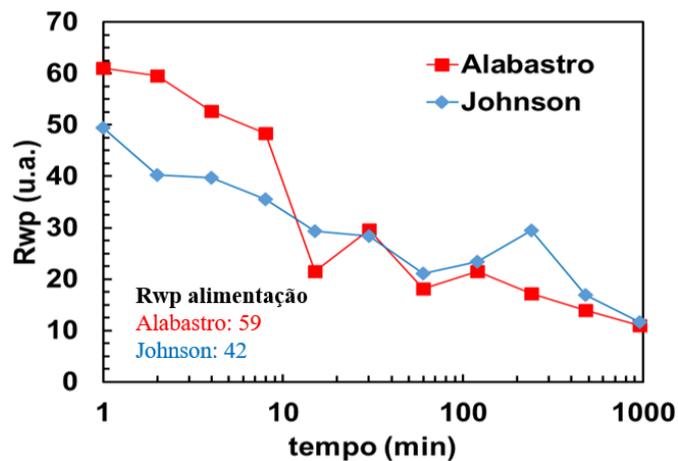


Figura 45 - Parâmetro Rwp em função do tempo de moagem para as duas variedades de gipsita.

Quanto menor o Rwp melhor a qualidade do ajuste.

Zhang, Kasai e Saito (1996) realizaram moagem de gipsita em moinho planetário de bolas (Pulverisette-7). As alíquotas foram moídas entre 15 e 240 minutos a 1350 rpm. Os autores observaram nos difratogramas das alíquotas moídas que o aumento do tempo de moagem provocou a redução da intensidade dos picos de difração característicos da gipsita. Os autores não relacionaram a redução de intensidade com a amorfização da estrutura cristalina, mas com a redução desta fase mineral na alíquota. Eles observaram que o aumento do tempo de moagem provoca o surgimento de bassanita.

Kano e Saito (1998) realizaram moagem de talco em moinho planetário de bolas (Pulverisette-7). As alíquotas foram moídas entre 3 e 60 minutos por 200 - 710 rpm. Os autores observaram nos difratogramas que o aumento do tempo de moagem ou da velocidade de revolução provocou a redução da intensidade dos picos de difração do talco. Eles relacionaram a redução da intensidade com a diminuição da cristalinidade e consequente geração de fase amorfa. Porém, os autores não quantificaram a fração amorfa gerada.

Portanto, de acordo com Zhang, Kasai e Saito (1996) e Kano e Saito (1998) pede-se afirmar que a moagem da gipsita provocou a redução da cristalinidade e geração de fase amorfa. Isto acontece sobretudo para as alíquotas moídas por 960 minutos, independente da variedade de gipsita. O método usado para a quantificação mostra-se aceitável, porém os resultados foram dependentes dos padrões cristalográficos usados na simulação do difratograma calculado. A utilização de alguns padrões de gipsita e fluorita implicaram em grande variabilidade na quantificação e consequente flutuação do percentual de fase amorfa. Esse problema foi resolvido após testes com padrões cristalográficos diferentes.

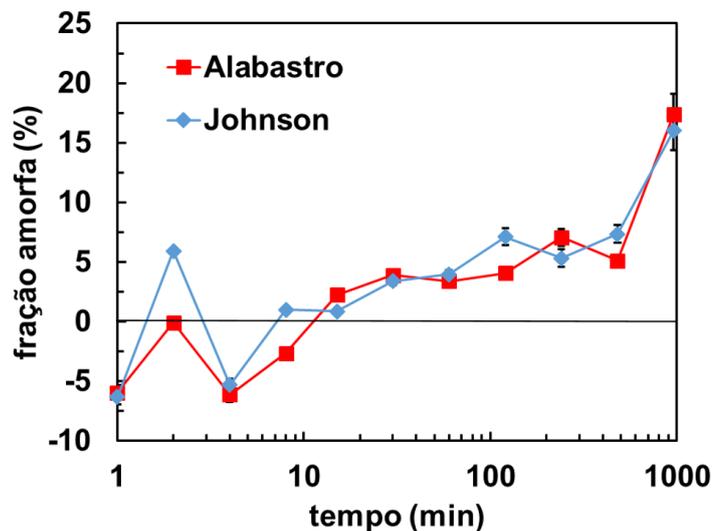


Figura 46 - Fração amorfa para as alíquotas de gipsita alabastro e *Johnson*, em função do tempo de moagem.

4.3.3 Formação de outras fases minerais

Além da deformação da estrutura cristalina e da geração de fase amorfa, a moagem de alta energia também pode provocar o surgimento de novas fases minerais. Essas fases minerais são, na maioria das vezes, polimorfos do mineral moído. Li *et al.* (2014) realizaram a moagem de calcita e observaram que o aumento do tempo de moagem provocou o aumento da intensidade de alguns picos no difratograma. Os autores identificaram que estes picos poderiam ser da aragonita. Li *et al.* (2014) realizaram espectroscopia IV e confirmaram a presença das bandas de vibração características da aragonita nas alíquotas intensamente moídas.

A gipsita é um mineral que se desidrata facilmente e a redução da quantidade de água na estrutura dá origem aos minerais bassanita e anidrita, que são metaestáveis a temperatura ambiente. Devido a isto, foi investigada a possibilidade de formação desses minerais durante a moagem. O primeiro indicativo da presença de bassanita e anidrita nas amostras intensamente moídas foi observado nos difratogramas de raios X, apresentados na Figura 42. Diferente do que foi observado para os picos relacionados aos planos de difração (200), (020) e ($\bar{1}21$), observa-se aumento do I_{max} com o aumento do tempo de moagem para o pico relacionado ao plano (002).

A Figura 47 mostra a variação relativa dos parâmetros I_{max} e $FWHM$ do pico de difração referente ao plano cristalográfico (002), das alíquotas de gipsita alabastro e *Johnson*, em função do tempo de moagem. Após 960 minutos, o aumento do I_{max} foi 270% e 160%, respectivamente, para a gipsita alabastro e *Johnson*. O aumento do $FWHM$ até 8 minutos pode estar associado a problemas na preparação das amostras devido ao tamanho das partículas, ser grosseira. Para tempos de moagem superiores a 15 minutos observa-se que não há variação significativa nos valores de $FWHM$. Portanto, o aumento do I_{max} do pico referente ao plano (002) acompanhado pela estabilidade do $FWHM$ acima de 15 minutos, pode ser relacionado com o surgimento de outra fase cristalina (Li *et al.*, 2014) ou amostras mais adequadas para a realização da difração de raios X.

Para confirmar o surgimento desta nova fase mineral os difratogramas de raios X das alíquotas moídas foram novamente analisados. Os aplicativos EVA e TOPAS foram usados para a indexação e quantificação das fases minerais. A Figura 48 mostra difratogramas das alíquotas moídas por 2, 60 e 960 minutos, das gipsitas alabastro e *Johnson*, com destaque para os picos de difração compreendidos entre (2θ) 30 e 37°. Para as duas variedades de gipsita, observa-se que além do pico relacionado ao plano (002) o I_{max} de outros picos também

aumentam com o aumento do tempo de moagem. Para relacionar estes picos com planos de difração da anidrita e/ou bassanita foi usando o banco de dados COD (rev. 2013).

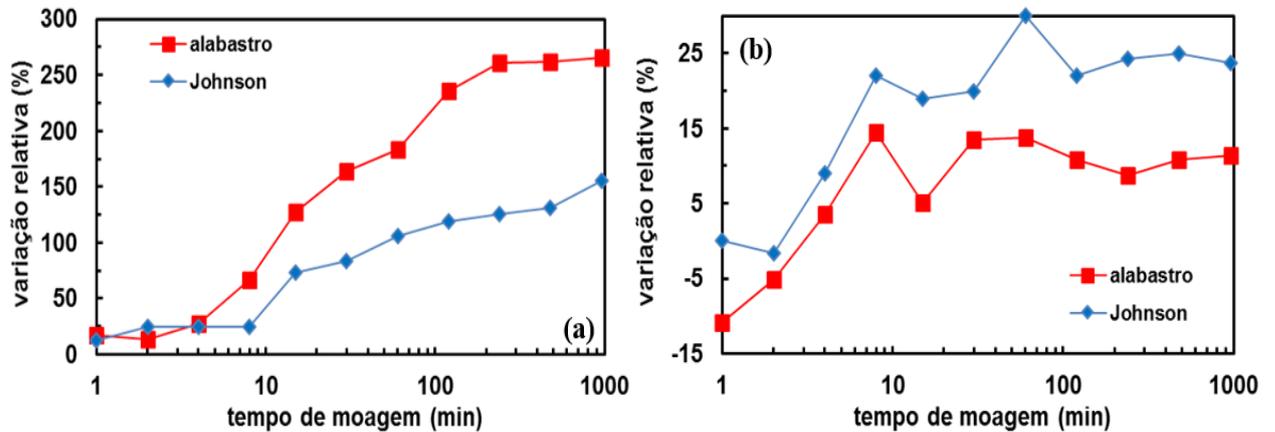


Figura 47 - Variação percentual relativa dos parâmetros I_{max} (a) e $FWHM$ (b) do pico de difração relacionado ao plano (002) das alíquotas de gipsita alabastro e *Johnson* em função do tempo de moagem.

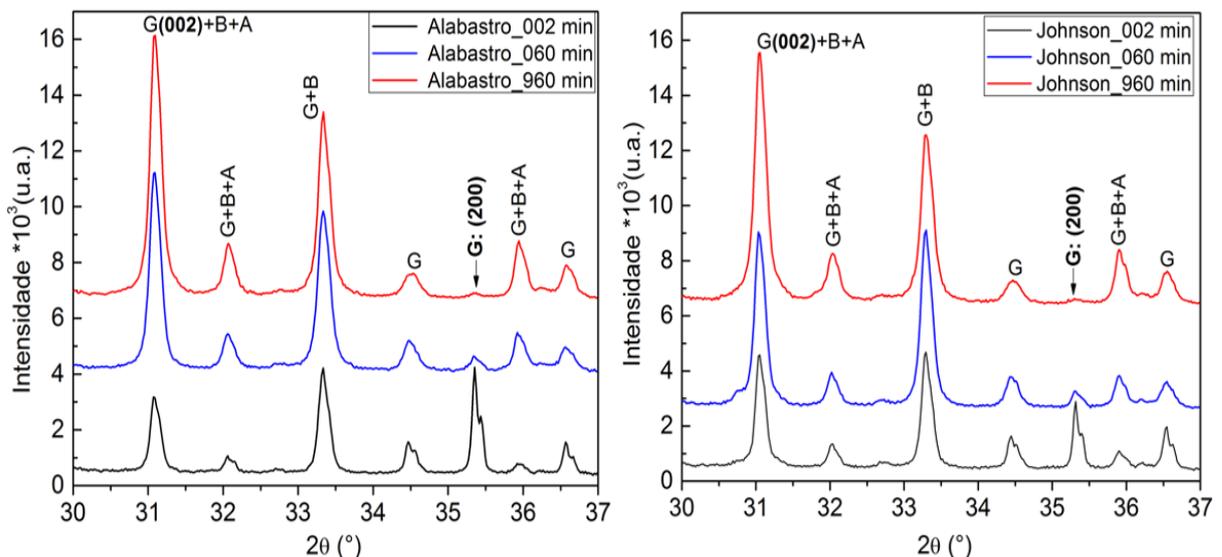


Figura 48 - Intervalo dos difratogramas de raios X, destacando o aumento da intensidade dos picos de difração nas alíquotas de gipsita alabastro e *Johnson*. Os difratogramas foram indexados usando os padrões: G: gipsita (COD 1010981), B: bassanita (COD 901229) e A: anidrita (5000040).

A indexação mostrou que os picos que aumentaram de intensidade estão relacionados às estruturas da bassanita e da anidrita. Porém, devido a coincidência dos picos relacionados aos planos de difração da gipsita, apenas através da indexação não foi possível afirmar se a bassanita e a anidrita já estavam presentes na amostra ou foram geradas pela ação da moagem. Para

verificar isto foi realizada a quantificação das fases minerais nas alíquotas moídas, através do método de Rietveld, usando o aplicativo TOPAS. Como no caso da estimativa da fração amorfa, a quantificação das fases minerais por este método depende da qualidade dos padrões escolhidos e da complexidade mineralógica da amostra. Além disso, esta técnica apresenta incertezas consideráveis quando a fase mineral presente é inferior a 1,5% (PHILIPPO, NAUD e VERKAEREN, 1997). Atualmente este limite deve ter sido reduzido com o aumento da sensibilidade dos detectores de raios X.

A Tabela 9 mostra os percentuais de gipsita, bassanita e anidrita presentes na alimentação e nas alíquotas moídas de gipsita alabastro e *Johnson*, em função do tempo de moagem. A fração das fases minerais nas amostras foram calculadas normalizando os dados obtidos para a quantificação do amorfo, excluindo a fluorita e a fração amorfa.

Tabela 9 - Fração das fases minerais gipsita e bassanita, presentes nas alíquotas das variedades alabastro e *Johnson* em função do tempo de moagem. Os percentuais foram obtidos após normalização das fases minerais calculadas através dos dados obtidos para a quantificação do amorfo, excluindo a fluorita e a fração amorfa.

Tempo(min)	Alabastro			<i>Johnson</i>		
	Gipsita	Bassanita	Anidrita	Gipsita	Bassanita	Anidrita
alimentação	98,11	1,69	0,20	98,36	1,06	0,58
1	98,35	1,01	0,64	98,13	1,28	0,59
2	98,60	0,90	0,50	98,22	1,36	0,42
4	98,56	1,43	0,01	98,27	1,41	0,32
8	98,54	1,46	0,00	97,68	1,55	0,77
15	98,48	1,14	0,38	97,25	1,51	1,24
30	98,35	1,42	0,23	97,13	1,11	1,76
60	98,98	0,96	0,06	97,67	1,02	1,31
120	98,64	1,09	0,26	97,55	1,20	1,25
240	98,51	1,05	0,44	97,85	1,22	0,93
480	98,09	1,13	0,78	97,03	1,46	1,51
960	95,99	1,29	2,72	95,48	1,52	3,00

Observa-se que a bassanita representa menos de 2% da massa da fase cristalina e que não há variação da quantidade de bassanita com o aumento do tempo de moagem. A anidrita está presente na alimentação e em praticamente todas as alíquotas moídas. Com o aumento do tempo de moagem, observa-se que a quantidade de anidrita nas alíquotas aumenta. Após 960 minutos a fração de anidrita representa ~3% da massa da fase cristalina, para as duas variedades de gipsita. Embora os percentuais de anidrita sejam próximos ao limite de estimativa do método (1,5%) o aumento dos percentuais com o aumento do tempo de moagem garante que a moagem está induzindo a formação de anidrita. O que não ocorre para a bassanita.

4.4 DECOMPOSIÇÃO TERMICA DA GIPSITA ULTRAFINA

A Figura 49 mostra curvas ATD e TG da alimentação e das alíquotas de gipsita alabastro e *Johnson* moídas por 960 minutos. Qualitativamente, pela curva ATD, observa-se que a moagem provocou a antecipação do acidente térmico relacionado à reação de desidratação parcial das variedades de gipsita. Com 960 minutos de moagem, a desidratação parcial ocorreu em 117 °C, para as duas variedades de gipsita. Além disso, observa-se maior separação entre os acidentes térmicos das reações de desidratação parcial e total da gipsita. A variação no percentual de massa relacionada a reação de desidratação total da gipsita, não é significativa após 960 minutos de moagem. Para as variedades de gipsita estudadas observa-se que a perda de massa foi de aproximadamente 20,4%, coerente com o valor teórico (20,9% para gipsita pura).

As variações na temperatura de desidratação parcial (TP) e na energia de ativação (E) foram maiores quando comparadas as mudanças na temperatura de desidratação total (TT) e a perda de massa (PM). Na fase I, a redução do TP, E e PM com o aumento do tempo de moagem, foi similar entre as duas variedades de gipsita. Na Fase II, para a gipsita *Johnson* o TP não apresentou variação com o aumento de tempo de moagem. Nesta fase, a gipsita alabastro tem comportamento similar a gipsita *Johnson* entre 15 e 60 minutos. Porém, entre 60 e 240 minutos, observa-se significativa redução do TP. Após 240 minutos essa redução foi de 19% e 5%, em relação a alimentação, para gipsita alabastro e *Johnson*, respectivamente. Na fase III não há variação do TP para a gipsita alabastro. Nesta fase, gipsita *Johnson* apresenta redução significativa, que após 960 minutos corresponde a 14%, em relação a alimentação. Após 960 minutos a energia de ativação apresentou redução de 12% e 20%, respectivamente, para a gipsita alabastro e *Johnson*, em relação à da alimentação.

Na fase I a queda de TP e E está relacionada a diminuição do tamanho de partícula e consequente aumento da área superficial específica. Na fase II, ocorre apenas redução de E porque as alíquotas atingiram o limite de moagem, não sofrem mais quebra, e a energia fornecida pelos corpos moedores começa a ser acumulada na forma de deformação plástica. Acima do limite de moagem, a redução de TP e E está relacionado ao acúmulo de energia pela estrutura cristalina na forma de deformação plástica, que pode contribuir para facilitar as reações térmicas relacionadas a decomposição da gipsita (ZHANG, KASAI E SAITO, 1996; GUZZO, SANTOS e DAVID, 2014). Esta contribuição energética inicia-se após 240 minutos para a gipsita *Johnson* e após 60 minutos para a gipsita alabastro. Isto indica que as reações de decomposição térmica do alabastro são afetadas em tempos de moagem menores do que a gipsita *Johnson*.

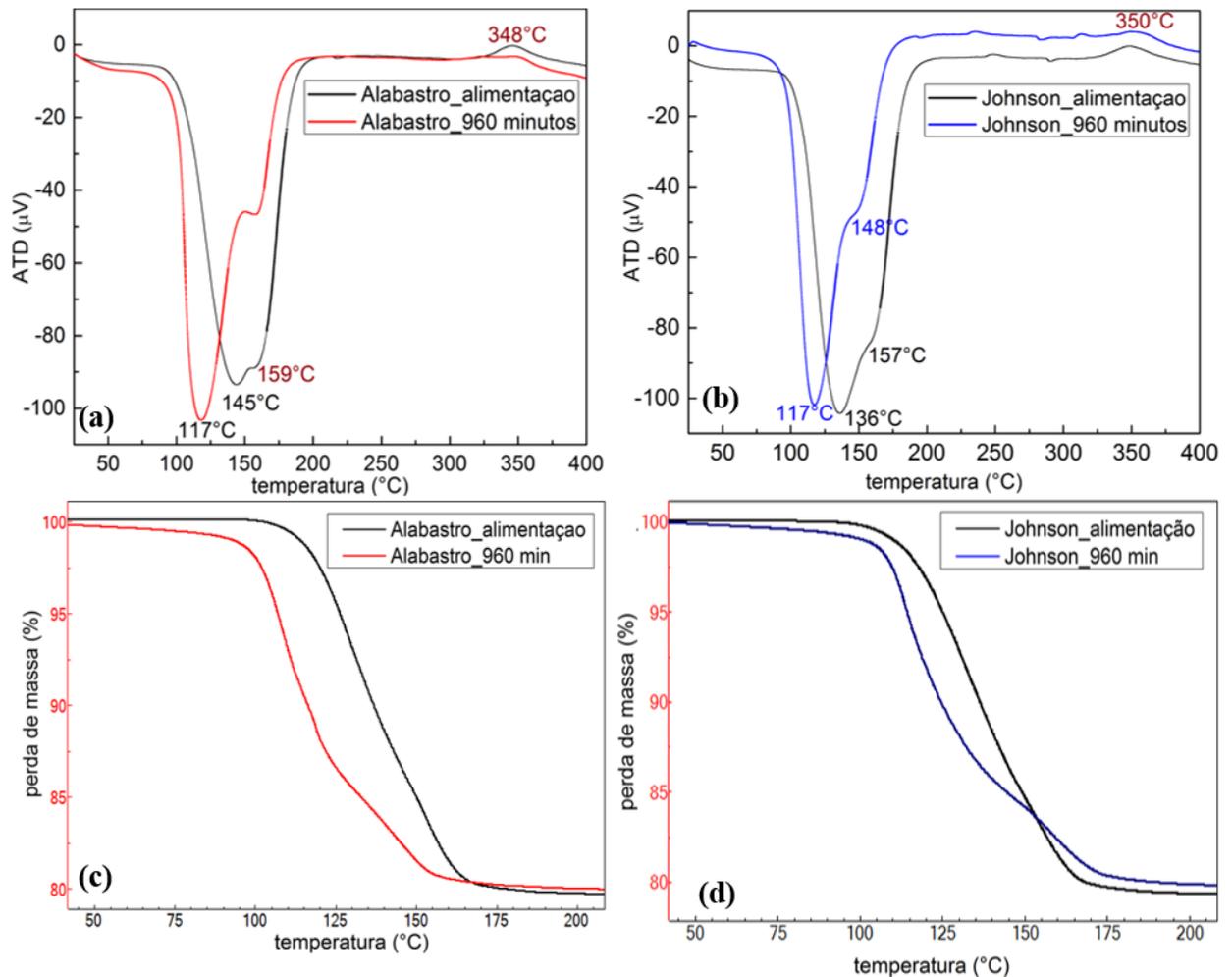


Figura 49 - Curvas ATD (a e b) e TG (c e d) da alimentação e das alíquotas de gipsita alabastro (a e c) e *Johnson* (b e d) moídas por 960 minutos.

A Figura 50 apresenta a variação relativa da temperatura das reações de desidratação parcial (TP) e total (TT), da perda percentual de massa (PM) e entalpia da reação de desidratação total (E) das duas variedades de gipsita, em função do tempo de moagem. Os parâmetros térmicos serão analisados dividindo, novamente, as curvas em três fases, quais sejam: fase I (1 a 15 minutos), fase II (15 a 240 minutos) e fase III (>240 minutos).

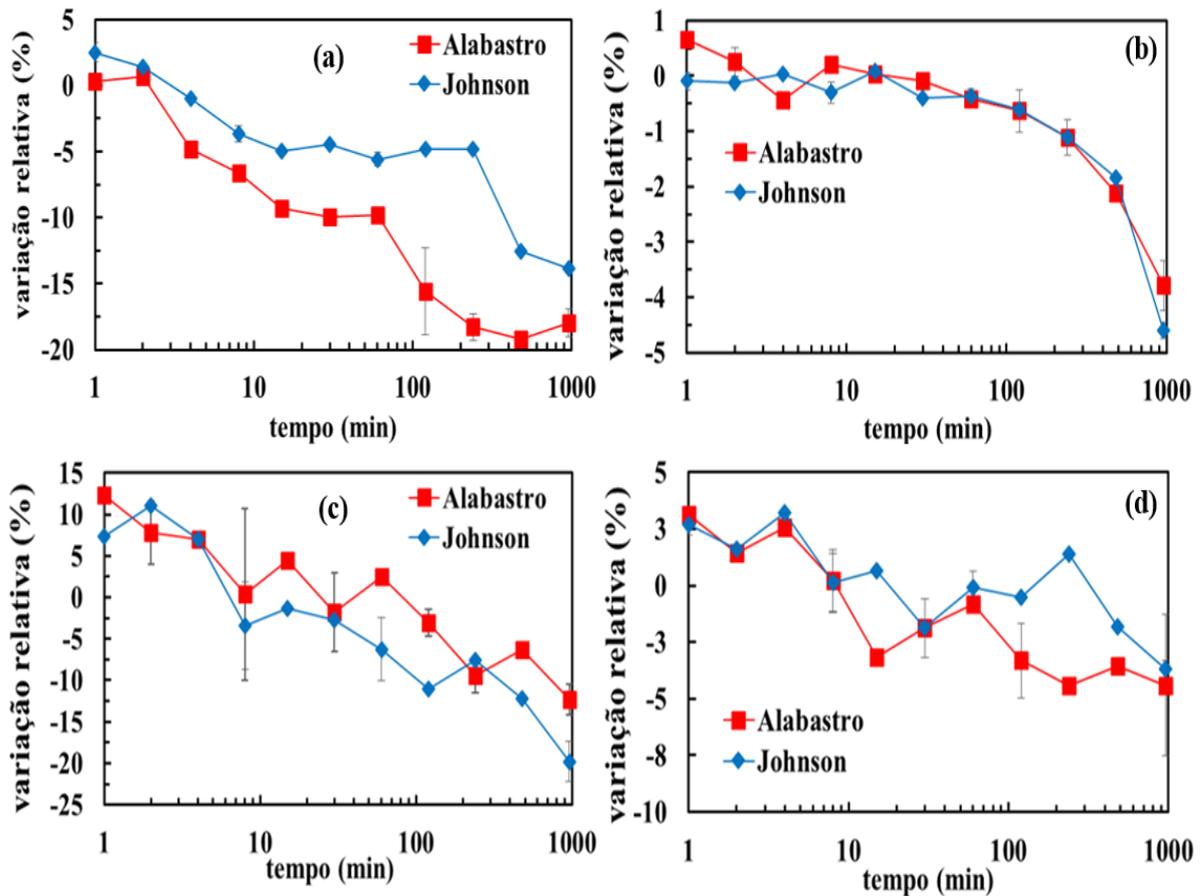


Figura 50 - Variação percentual relativa da temperatura de desidratação parcial (a); da temperatura de desidratação total (b); da energia de ativação (c) e da perda de massa (d) das alíquotas de gipsita alabastro e *Johnson* em função do tempo de moagem.

Portanto, o aumento do tempo de moagem está contribuindo para que as reações de decomposição térmica características da gipsita ocorram em menores níveis de energia. Além disso, observa-se que o aquecimento durante a moagem provocou a desidratação da gipsita e consequente redução na perda de massa. Após 960 minutos de moagem essa redução foi de ~3% para as duas variedades de gipsita.

4.5 ANÁLISE CONJUNTA

A análise conjunta dos resultados será usada para comparar as duas variedades de gipsita e evidenciar a influência da moagem nas características dimensionais, morfológicas e estruturais do estado particulado, sem a utilização do tempo de moagem como variável independente. Como as alíquotas moídas até o limite aparente de moagem sofreram apenas redução granulométrica, neste item são analisadas apenas as alíquotas moídas acima de 15 minutos.

A Tabela 10 apresenta os parâmetros selecionados para evidenciar a influência da moagem nas características dimensionais, morfológicas e estruturais das partículas das alíquotas de gipsita alabastro e *Johnson* moídas por 15, 240 e 960 minutos.

Tabela 10 - Parâmetros selecionados para evidenciar a influência da moagem nas características dimensionais, morfológicas e estruturais das duas variedades de gipsita.

	Parâmetro	Alabastro			<i>Johnson</i>		
		15	240	960	15	240	960
	Tempo de moagem →	min	min	min	min	min	min
GL	d ₉₀ (µm)	128	160	263	99	163	356
	W _{PSD}	5,8	9,0	10,3	9,9	10,1	8,4
BET	S _{BET} (m ² /g)	50	59	121	43	65	115
	φ _{poros} (Å)	97	94	67	100	93	69
	V _{poros} (cm ³ /g)	0,07	0,08	0,12	0,06	0,08	0,10
DRX	FWHM*	0,110	0,127	0,131	0,106	0,122	0,135
	Amorfo (%)	2,2	7,1	17,4	0,9	5,3	16,0
	Anidrita (%)	0,38	0,44	2,72	1,24	0,93	3,01
ATD-TG	TP (°C)	130	118	118	129	129	118
	E (J/g)	887	854	808	889	857	802
	PM (%)	20,7	20,5	19,9	20,4	20,2	19,5

*parâmetros geométricos do pico relacionado ao plano de difração ($\bar{1}21$)

Observa-se que após 960 minutos de moagem o d₉₀ aumentou 100% para o alabastro e 260% para gipsita *Johnson*, em relação a alíquota moída por 15 minutos. O aumento do d₉₀ acompanhado pela redução ou estabilização da heterogeneidade da distribuição evidencia que

as partículas finas estão sendo consumidas para a formação de aglomerados. Nesse caso, a formação dos aglomerados contribui para o aumento da área superficial específica. Após 960 minutos a área superficial aumentou 142% para o alabastro e 168% para a gipsita *Johnson*, em relação a alíquota moída por 15 minutos. Este aumento foi observado porque os aglomerados apresentam superfície rugosa e são porosos. O aumento do *FWHM* evidencia que a moagem está induzindo modificações estruturais localizadas que contribuem para a redução parcial da cristalinidade. Após 960 minutos, a fração amorfa foi de 16% e a moagem também induziu a formação de 3% de anidrita, nas duas variedades de gipsita. Além disso, após 960 minutos, a temperatura de desidratação parcial apresentou redução de 12°C e a deformação parcial da estrutura cristalina contribuiu para a redução de 10% na energia de ativação da reação de desidratação total.

As duas variedades de gipsita apresentam diâmetros nominais similares quando são comparadas as alíquotas moídas por 240 minutos. Para as outras alíquotas a gipsita *Johnson* apresenta aglomerados de maior tamanho. Os outros parâmetros acompanhados evidenciam que não há significativa diferença entre as duas variedades de gipsita, quando são comparadas as alíquotas das duas variedades acima do limite aparente de moagem.

A Figura 51 apresenta algumas tentativas de relacionar a energia de ativação da reação de desidratação total com os parâmetros morfológicos de estruturais, medidos para as alíquotas de gipsita alabastro e *Johnson* moídas entre 15 e 960 minutos. Observa-se que o aumento da área superficial específica, do *FWHM* e da fração amorfa contribuem para a redução da energia de ativação. Porém, o aumento da área superficial (*S*) não contribui diretamente para a redução da energia de ativação da reação (*E*). O aumento de *S* contribui para que a reação ocorra de maneira uniforme em todas as partículas. Por isso, a redução da energia é decorrente, provavelmente, da deformação da estrutura cristalina evidenciada pelo aumento do *FHWM*. A deformação da estrutura vem acompanhada da amorfização, que apresenta relação direta com o *FWHM*.

Observa-se, sistematicamente, que a energia da reação de desidratação total medida para as alíquotas de gipsita *Johnson* é menor quando comparada ao alabastro. Dada a semelhança composicional entre as duas variedades a explicação do comportamento observado para gipsita *Johnson* pode ser associado ao seu hábito característico. A resistência à fragmentação da gipsita *Johnson*, de hábito granular, é menor quando comparada a gipsita alabastro, de hábito fibroso, que apresenta maior resistência em determinadas direções. Isso torna a variedade *Johnson* mais suscetível ao acúmulo de energia na forma de deformação plástica localizada, o que contribui positivamente à redução da energia de ativação da reação desidratação total.

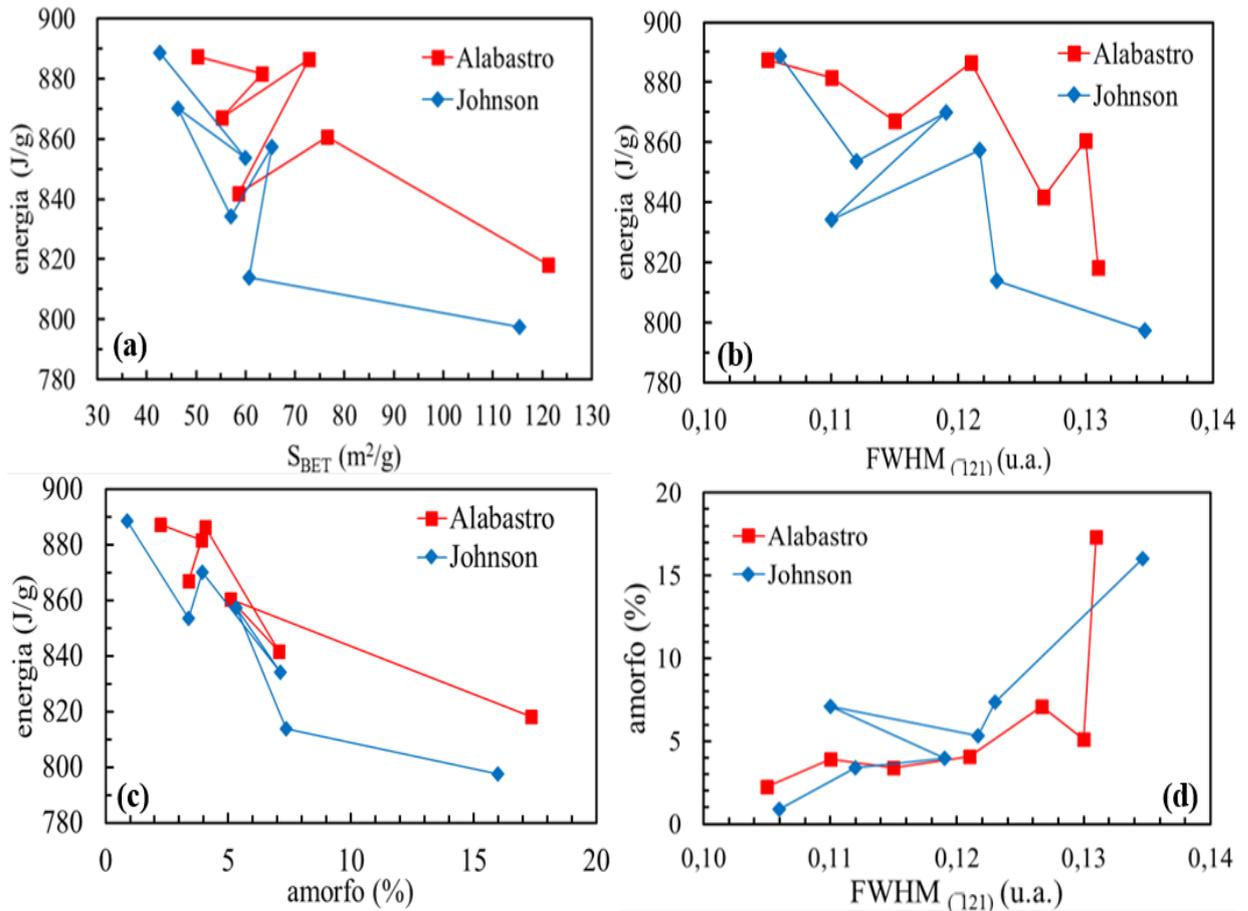


Figura 51 - Relação da energia de ativação da reação de desidratação total com área superficial específica (a), FWHM (b), fração amorfa (c) e a relação do FWHM com a fração amorfa (d) medida nas alíquotas de gipsita alabastro e Johnson moídas entre 15 e 960 minutos.

Guzzo, Santos e David (2014) relacionaram o aumento da área superficial específica (S) com o aumento da energia de ativação da reação de calcinação do calcário (E). Eles observaram relação inversa entre S e a E , ou seja, o aumento de S provoca a redução de E . Os autores associaram esta relação com o acúmulo de energia na forma de deformação plástica pela estrutura cristalina do mineral moído. No caso da gipsita, o comportamento é similar ao observado por Guzzo, Santos e David (2014).

A Figura 52 mostra a relação entre o percentual de anidrita e a perda de massa medida pela análise TG e entre a temperatura de desidratação parcial (TP) e o FWHM, para as alíquotas de gipsita alabastro e *Johnson* moídas entre 15 e 960 minutos. Observa-se que a perda de massa é inversamente proporcional a formação de anidrita. A redução da perda de massa foi ocasionada pelo aquecimento das alíquotas no interior dos vasos durante os ensaios de moagem, o que contribuiu para a desidratação da gipsita. Provavelmente, a desidratação combinada com as deformações estruturais induziram a formação de anidrita. A variabilidade do percentual de

anidrita calculado para as alíquotas moídas até 60 minutos para gipsita alabastro e até 240 minutos para a gipsita *Johnson* está associado a incerteza da quantificação e/ou, provavelmente, a baixa quantidade dessa fase mineral nas alíquotas.

Observa-se que a temperatura da reação de desidratação parcial, dependendo do tempo de moagem, ocorre em duas temperaturas, quais sejam, 130°C e 119°C. Destaca-se a transição brusca que ocorre entre as duas temperaturas quando o FWHM é maior que 0,120. A transição ocorre para as alíquotas moídas acima de 60 minutos para gipsita alabastro e após 240 minutos para a gipsita *Johnson*. O comportamento das duas variedades de gipsita pode estar relacionado a quantidade de água presente na estrutura. Observa-se na Figura 50 (d) que a desidratação provocada pela moagem é significativa quando as alíquotas são moídas acima de 60 e 240 minutos, para a gipsita alabastro e *Johnson*, respectivamente. Esse comportamento necessita de investigação e estudos posteriores podem ser realizados buscando compreender os mecanismos responsáveis por essa transição ocorrer para alíquotas de gipsita alabastro menos moídas.

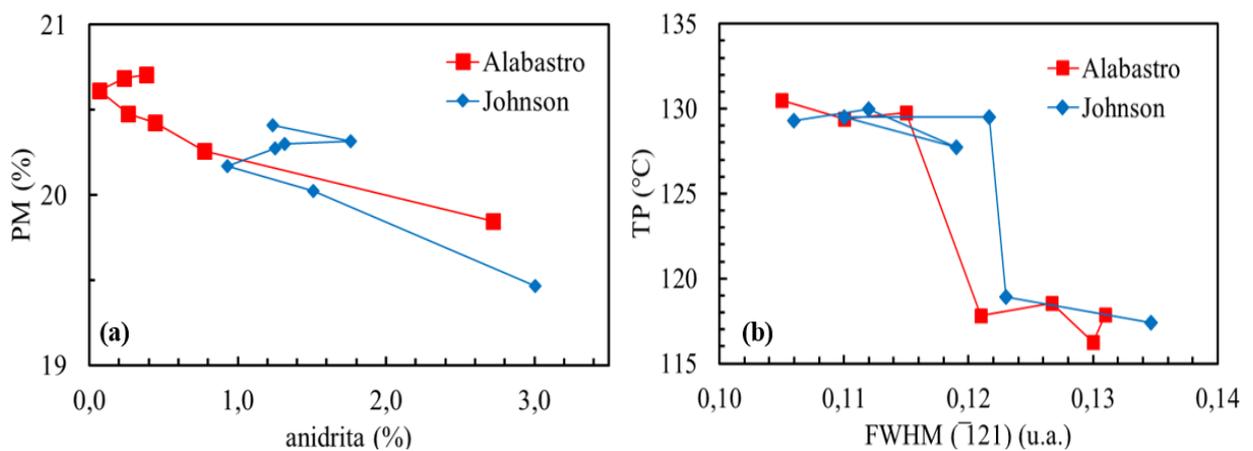


Figura 52 - Relação entre a perda de massa e o percentual de anidrita (a) e entre a temperatura de desidratação parcial (TP) e o FWHM (b) medido para as alíquotas de gipsita alabastro e *Johnson* moídas entre 15 e 960 minutos.

5 CONCLUSÃO

Os resultados desse estudo permitiram concluir que a moagem ultrafina, além da redução do tamanho das partículas, causou significativas modificações morfológicas e estruturais nas variedades de gipsita alabastro e *Johnson* procedentes da Chapada do Araripe (PE). O limite aparente de moagem foi atingido rapidamente e a aglomeração se manifestou nas alíquotas moídas acima deste limite. As modificações estruturais induzidas pela moagem provocaram deformações plástica localizada na estrutura cristalina, pequena amorfização e geração de anidrita. As distorções na estrutura, o surgimento da fase amorfa e a presença de anidrita alteraram a temperatura de decomposição parcial das duas variedades de gipsita.

O limite aparente de moagem foi atingido após 30 minutos para a gipsita alabastro ($d_{50} = 16,2 \pm 0,2 \mu\text{m}$) e após 15 minutos para a gipsita *Johnson* ($d_{50} = 9,9 \pm 0,6 \mu\text{m}$). Após 960 minutos, os diâmetros nominais d_{10} , d_{50} e d_{90} das alíquotas de gipsita alabastro e *Johnson* aumentaram ~50% e ~150%, respectivamente, em relação a alíquota moída por 15 minutos. O aumento dos diâmetros nominais evidenciou a formação de aglomerados, que são constituídos de partículas finas que recobrem partículas parcialmente quebradas. Como este aumento foi acompanhado pelo aumento da área superficial específica, conclui-se que, os aglomerados não são compactos, ou seja, são aglomerados porosos. Comparando as duas variedades de gipsita, constatou-se que a variedade *Johnson* apresentou menor resistência à fragmentação e maior aumento nos diâmetros nominais para as alíquotas intensamente moídas. O comportamento da gipsita *Johnson* foi explicado pelo hábito granular dessa variedade, que favorece a fragmentação quando comparada ao alabastro, que, devido ao seu hábito fibroso, pode apresentar maior resistência à fragmentação.

As modificações na estrutura cristalina provocaram redução da intensidade e alargamento dos picos de difração, de vários planos cristalográficos da gipsita. Após 960 minutos, os picos relacionados aos planos (020) e (200) apresentaram para as duas variedades de gipsita, redução de 95% no I_{max} . O alargamento do pico relacionado ao plano ($\bar{1}21$) foi de 90% e 75% para a gipsita alabastro e *Johnson*, respectivamente. Este comportamento indica que a moagem provocou a redução da cristalinidade e conseqüente geração de fase amorfa. A fase amorfa foi quantificada pelo método de Rietveld e representou, após 960 minutos, ~16% da massa das alíquotas das duas variedades. O acúmulo de energia pela estrutura cristalina na forma de deformação plástica, contribuiu para redução da temperatura de desidratação parcial e da energia de ativação da reação de desidratação total. Essa contribuição energética inicia-se após o limite de moagem e torna-se mais evidente após 60 e 240 minutos para a gipsita alabastro e

Johnson, respectivamente. Portanto, as reações de decomposição térmica da gipsita alabastro são afetadas em tempos de moagem menores do que a gipsita *Johnson*. Após 960 minutos a temperatura de desidratação parcial caiu 19% e 14% acompanhada da redução de 12% e 20% na energia de ativação para a gipsita alabastro e *Johnson*, respectivamente. A combinação da desidratação com as reações mecâno-químicas provocadas pela moagem contribuíram para o surgimento de anidrita, que após 960 minutos representou ~3% da massa das duas variedades.

A análise conjunta dos resultados mostrou que a moagem afetou de forma distinta as duas variedades de gipsita. A variedade *Johnson* sofre maior fragmentação e apresenta aglomerados 60% maiores, enquanto que o alabastro apresenta maior redução na temperatura de desidratação parcial. Isso contribuiu para que as duas variedades apresentassem a mesma temperatura de desidratação parcial quando moídas entre 15 e 60 minutos (130°C) e entre 480 e 960 minutos (119°C). As alíquotas das duas variedades moídas entre 15 e 60 minutos apresentaram características dimensionais, morfológicas e estruturais semelhantes. Após 120 minutos as duas variedades passaram a apresentar diferenças com relação aos diâmetros nominais e a energia de ativação da reação de desidratação parcial. Acima de 480 minutos a moagem provocou significativo aumento da área superficial específica, da fase amorfa e de anidrita. Portanto, a escolha das melhores condições de processamento para obtenção da gipsita com granulometria ultrafina deve ser realizada não só considerando a redução granulométrica, mas também o aumento da área superficial, os efeitos sobre as propriedades térmicas e a redução parcial de cristalinidade. Destaca-se o efeito da moagem sobre a reação de desidratação parcial que pode viabilizar a obtenção do gesso a partir o processamento conjunto das duas variedades de gipsita, porém nenhum ensaio foi realizado.

As melhores condições de processamento de gipsita alabastro no moinho planetário de bolas para se obter boa redução granulométrica e baixa aglomeração, são: moagem por 30 min a 300 rpm. O processamento conjunto das duas variedades pode ser realizado moendo as alíquotas por 15 minutos a 300 rpm. Futuros trabalhos poderão ser realizados para caracterizar e verificar a estabilidade do gesso obtido da gipsita em granulometria ultrafina, por meio da utilização das técnicas empregadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADRJANOWICZ, K. et al. Effect of cryogrinding on chemical stability of the sparingly water-soluble drug furosemide. **Pharm Res**, [s.l.], v. 28, n. 12, p.3220-3236, 25 jun. 2011. Springer Science.

AGLIETTI, E. F.; LOPEZ, J. M. P.; PEREIRA, E. Mechanochemical effects in kaolinite grinding. I. Textural and physicochemical aspects. **International Journal of Mineral Processing**, [s.l.], v. 16, n. 1-2, p.125-133, 1986. Elsevier BV.

AGLIETTI, E. F.; LOPEZ, J. M. Porto; PEREIRA, E.. Mechanochemical effects in kaolinite grinding. II. Structural aspects. **International Journal of Mineral Processing**, [s.l.], v. 16, n. 1-2, p.135-146, jan. 1986. Elsevier BV.

ALMEIDA, C. **Análise da deformação pós-rifte da bacia do araripe**. 2010. 108 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Geodinâmica e Geofísica, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

ALVES, M. E.; MASCARENHAS, Y. P.; VAZ, C. M. P. **Aspectos teóricos e perspectivas da aplicação do método de rietveld à quantificação mineralógica de solos**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2005. 40 p. (13).

BALAZ, P. **Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering**. [S.l.]: Springer, v. XIII, 2008. 103-129 p. Disponível em: <<http://www.springer.com/978-3-540-74854-0>>.

BALTAR, C. A. M.; BASTOS, F. F.; LUZ, A. B. Gipsita. In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas e Minerais Industriais**. 2. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. Cap. 23. p. 505-526.

BALTAR, C. A. M.; BASTOS, F. F.; LUZ, A.B. Diagnóstico do Polo gesseiro de Pernambuco (Brasil) com ênfase na produção de gipsita para a fabricação de cimento. In: **Jornadas Iberoamericanas de Materiales de Construcción**, Anais. Tegucigalpa, Honduras, 2004.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. J. **American Chemical Society (ACS)**. [s.l.], v. 73, n. 1, p.373-380, 1951.

BARROSO, R. C.; LOPES, R.T.; GONÇALVES, O. D.; DE JESUS, E. F.; angle-dispersive diffraction with synchrotron radiation at InIs (Brazil): Potential for Use in Biomedical Imaging, **Appl.Rad. Isoto**, 53 (4-5), 2000. 717-724.

BARTHELMY, D. **Gypsum**. 2014. Disponível em: <<http://webmineral.com/data/Gypsum.shtml#.V5jG41QrLIU>>. Acesso em: 20 maio 2016.

BASTOS, F. F. **Aplicação da *terrace mining* como alternativa para lavra de gipsita na região do Araripe – Pernambuco**. 2013. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pos-graduação em Engenharia Mineral, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.

BELL, F. G. A survey of the engineering properties of some anhydrite and gypsum from the north and midlands of England. **Engineering Geology**, [s.l.], v. 38, n. 1-2, p.1-23, dez. 1994. Elsevier BV.

BERENBLUT, B. J.; DAWSON, P.; WILKINSON, G. R. A comparison of the Raman spectra of anhydrite (CaSO₄) and gypsum (CaSO₄).2H₂O). **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, [s.l.], v. 29, n. 1, p.29-36, 1973. Elsevier BV.

BEURLEN K. 1971. As condições ecológicas e faciológicas da Formação Santana na Chapada do Araripe (Nordeste do Brasil). **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v. 43, p. 411-415.

BEZERRA, M. S. **Desenvolvimento de estudos para elaboração do plano duodecenal (2010 - 2030) de geologia, mineração e transformação mineral: Perfil da Gispita**. Brasília: J. Mendo Consultoria, 2009. 30 p.

BISH, D. L.; HOWARD, S. A. Quantitative phase analysis using the Rietveld method. **International Union of Crystallography (IUCr)**, [s.l.], v. 21, n. 2, p.86-91, 1 abr. 1988.

BORCHARDT-OTT, W. **Crystallography**. 3. ed. [s.i.]: Springer, 2012. 357 p.

BRUKER, WEBINAR X-RAY DIFFRACTION BRUKER. 2015.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, [s.l.], v. 60, n. 2, p.309-319, fev. 1938. **American Chemical Society (ACS)**.

CABRAL, A. J. O.; OGASAWARA, T.; TAVARES, L. M. Preparação de óxido de ferro sub-micrométrico para aplicação em cerâmicas magnéticas por moagem de alta energia. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 1, n. 6, p.1-7, 2001.

CHAMAYOU, A.; DODDS, O. A. Air Jet Milling. In: SALMAN, Agba D.; GHADIRI, Mojtaba; HOUNSLOW, Michael J. **Handbook of Powder Technology**. 12. ed. [S.i.]: Elsevier B.v., 2007. Cap. 8. p. 421-435.

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

CHEN, Z.; SUCECH, S.; FABER, K. T. A hierarchical study of the mechanical properties of gypsum. **J Mater Sci**, [s.l.], v. 45, n. 16, p.4444-4453, 2010. Springer Science.

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

CULLITY, B. D. Elements of X Ray diffraction. 2. ed. [s.i.]: **Addison-wesley Publishing Company**, Inc., 1956. 531 p.

DANA, J. D.; HURLBUT JUNIOR, C. S. **Manual de Mineralogia**. São Paulo: Livros Técnicos e Científicos, 1976. 1 v.

DERMATAS, D. et al. Influence of x-ray diffraction sample preparation on quantitative mineralogy. **Journal of Environment Quality**, [s.l.], v. 36, n. 2, p.487-498, 2007. American Society of Agronomy.

ECKERT, J. et al. Structural and thermodynamic properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition. **Journal of Materials Research**, [s.i.], v. 7, n. 7, p.1751-1761, 1992.

ELERT, G. **Heat Sensible**. 2015. Disponível em: <<http://physics.info/heat-sensible/>>. Acesso em: 2016.

FOLLNER, S. et al. On the real structure of gypsum crystals. **Crystal research and technology**, v 37, n.2-3, p. 207-218, 2002.

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

FUKAMI, T. et al. Synthesis, crystal structure, and thermal properties of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ single crystals. **International Journal of Chemistry**, [s.i.], v. 7, n. 2, p.12-20, ago. 2015.

GIUDICI, G. et al. Dissolution of nanocrystalline fluorite powders: An investigation by XRD and solution chemistry. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s.l.], v. 69, n. 16, p.4073-4083, 2005.

GUO, Y. et al. Improved extraction of alumina from coal gangue by surface mechanically grinding modification. **Powder Technology**, [s.l.], v. 302, p.33-41, nov. 2016. Elsevier BV.

GUTTERRES, M.; OSÓRIO, T. S. **Métodos analíticos especiais aplicados ao couro**. Revista do Couro ABQTIC, Estância Velha, v. 173, p. 84-84, 2004.

GUZZO, P. L. **Caracterização de modificações estruturais em sílica particulada resultante da moagem ultrafina de quartzo natural em moinho planetário**. Relatório Final de Atividades. CNPq/478038/2010-0, 2013.

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

GUZZO, P. L.; TINO, A. A. A.; SANTOS, J. B. The onset of particle agglomeration during the dry ultrafine grinding of limestone in a planetary ball mill. **Powder Technology**, [s.l.], v. 284, p.122-129, nov. 2015. Elsevier BV.

IBÁÑEZ, J. et al. Quantitative Rietveld analysis of the crystalline and amorphous phases in coal fly ashes. **Fuel**, [s.l.], v. 105, p.314-317, mar. 2013. Elsevier BV.

IONASHIRO, M. G. Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: **Giz Editorial**, 2004, 82 p.

JORGENSEN, D.B. Gypsum and anhydrite. In.: Industrial Minerals and Rocks, 6 th edition. Carr, D. D. (Editor). **Society for Mining, Metallurgy, and Exploration**, Inc. Littleton, Colorado (1994).

KANNO, W. M. **Propriedades mecânicas do gesso de alto desempenho**. 2009. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

KANO, J.; SAITO, F. Correlation of powder characteristics of talc during Planetary Ball Milling with the impact energy of the balls simulated by the Particle Element Method. **Powder Technology**, [s.l.], v. 98, n. 2, p.166-170, 1998. Elsevier BV.

KHOSHKHOO, M. S. et al. Grain and crystallite size evaluation of cryomilled pure copper. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 09, n. 5, p.343-347, jun. 2011.

KING, R. P. Comminution operations. In: KING, R. P. Modeling & Simulation of Mineral Processing Systems. 1ª. ed. **Oxford: Butterworth Heinemann**,. Cap. 5, p. 127-212. 2001.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. 724 p.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials. 2. ed. S.i: **A Wiley-interscience Publication**, 1974. 992 p.

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

KUZVART, M. **Industrial Minerals and Rocks**. República Tcheca: Elsevier, 1984. 18 v. p 65-70.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V.; NASCIMENTO, M. O gesso nos agrossistemas brasileiros: fostes e aplicações. In: LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J. **Fertilizantes: agroindústrias e sustentabilidade**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2009. Cap. 15. p. 445-478.

LI, T. et al. Effects of dry grinding on the structure and granularity of calcite and its polymorphic transformation into aragonite. **Powder Technology**, [s.l.], v. 254, p.338-343, mar. 2014. Elsevier BV.

LYRA SOBRINHO, A. C. P.; DANTAS, J. O. C. **Gipsita**. 29. ed. [s.i.]: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2009. 104 p. 29 v. P 54-55.

MANDAL, P. K.; MANDAL, T. K. Anion water in gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$). **Cement And Concrete Research**, S.i., v. 32, n. 2, p.313-316, 2002.

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

NEUMANN, R.; SCHNEIDER, C. L.; ALCOVER NETO, A. **Parte II: Caracterização Tecnológica de Minérios**. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Tratamento De Minérios. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Cap. 3. p. 85-137.

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

OHLBERG, S. M.; STRICKLER, D. W. Determination of percent crystallinity of partly devitrified glass by x-ray diffraction. **Journal of the American Ceramic Society**, [s.l.], v. 45, n. 4, p.170-171, abr. 1962. Wiley-Blackwell.

ÖKSÜZOĞLU, B.; UÇURUM, M. An experimental study on the ultra-fine grinding of gypsum ore in a dry ball mill. **Powder Technology**, [s.l.], v. 291, p.186-192, 2016. Elsevier BV.

OLIVEIRA, F. M. C. et al. Características mineralógicas e cristalográficas da gipsita do Araripe; **Holos**, ano 28, Vol. 4. 2012.

ORLHAC, X. et al. Determination of the crystallized fractions of a largely amorphous multiphase material by the Rietveld method. **International Union of Crystallography (IUCr)**, [s.l.], v. 34, n. 2, p.114-118, 2001.

PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de Análise Microestrutural**. São Paulo: Hemus, 1985. 192 p.

PERUFFO, M. et al. Holistic approach to dissolution kinetics: linking direction-specific microscopic fluxes, local mass transport effects and global macroscopic rates from gypsum etch pit analysis. **Royal Society of Chemistry (RSC)**, [s.l.], v. 15, n. 6, p.1956-1965, 2013..

PHILIPPO, S.; NAUD, J.; VERKAEREN, J. Geochemical evaluation of the Lueshe niobium deposit (Zaire) by Rietveld quantitative X-ray diffraction. **Applied Geochemistry**, [s.l.], v. 12, n. 2, p.175-180, 1997. Elsevier BV.

POURGHARAMANI, P.; FORSSBERG, E. Microstructure characterization of mechanically activated hematite using XRD line broadening. **International Journal of Mineral Processing**, [s.l.], v. 79, n. 2, p.106-119, 2006. Elsevier BV.

PRASAD, P.S.R. et al. Direct formation of the γ -CaSO₄ phase in dehydration process of gypsum: In situ FTIR study. **American Mineralogist**, Volume 90, p. 672–678, 2005.

PROTOLAB. **Condutividade Térmica**. 2016. Disponível em: <http://www.protolab.com.br/Condutividade_Termica.htm>. Acesso em: 20 jun. 2016.

QUEIROZ FILHO, A. A.; AMORIM NETO, A. A.; DANTAS, J. O. C. **GIPSITA**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM, 2014. 2 p.

RAWLE, A; **Basic principles of particle size analysis**, Malvern Instruments Online Applications Library, 2010. <[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)>.

RIETVELD, H. M. The crystal structure of some alkaline earth metal uranates of the type M_3UO_6 . **Acta Crystallographica**, [s.l.], v. 20, n. 4, p.508-513, 1. 1966.

SÁNCHEZ, E. C. et al. Effects of grinding of the feldspar in the sintering using a planetary ball mill. **Journal of Materials Processing Technology**, [s.l.], v. 152, n. 3, p.284-290, out. 2004. Elsevier BV.

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

SANTOS, J. B. **Aplicação de modelos cinético e energético para análise da fragmentação ultrafina de partículas de calcário e quartzo em moinho planetário de bolas**. 2016. 168 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral PPGEminas, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

SCHWARZ, R. B.; JOHNSON, W. L. Formation of an amorphous alloy by solid-state reaction of the pure polycrystalline metals. **Phys. Rev. Lett.**, [s.l.], v. 51, n. 5, p.415-418, 1983.

SINDUSGESSO (**Sindicato das Indústrias do Gesso do Estado de Pernambuco**), disponível em: http://www.sindusgesso.org.br/polo_gesseiro.asp. Acesso em: 28.03.2016.

SINGH, G.V. P. B.; SUBRAMANIAM, K. V. L. Quantitative XRD study of amorphous phase in alkali activated low calcium siliceous fly ash. **Construction And Building Materials**, [s.l.], v. 124, p.139-147, 2016. Elsevier BV.

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

SNELLINGS, R.; BAZZONI, A.; SCRIVENER, K. The existence of amorphous phase in Portland cements: Physical factors affecting Rietveld quantitative phase analysis. **Cement And Concrete Research**, [s.l.], v. 59, p.139-146, 2014. Elsevier BV.

SOARES, B. R.; GUZZO, P. L. **Distribuição granulométrica, morfologia e reatividade da sílica ultrafina resultante da moagem de quartzo natural em moinho planetário**. In: XX Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Pernambuco, 2012, Recife. Anais do XX CONIC da UFPE. Recife: Editora da UFPE. v. 01. p. 01-04, 2012.

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

TINO, A. A. A.; GUZZO, P. L. **Estudo da moagem ultrafina do calcário e gipsita em moinho planetário de bolas**. In: Jornada de Iniciação Científica da FACEPE, Recife. Congresso. Recife: 17º JIC/FACEPE, 2013. p. 1 - 10.

TINO, A. A. A.; GUZZO, P. L. Estudo da moagem ultrafina de gipsita alabastro em moinho planetário de bolas. In: Jornada de Iniciação Científica da Facepe, Recife. Congresso. Recife: 18º JIC/FACEPE, 2014. p. 1 – 10.

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

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

WOOD, E. A. **Crystals and Light: A Introduction to Optical Crystallography**. 2. ed. New York: Dover Publications, 1977. 161 p.

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

YOUNG, R. A. The Rietveld method. Atlanta: **Oxford Science Publications**, 1993. p. 310.

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

ZHANG, Q.; KASAI, E.; SAITO, F. Mechanochemical changes in gypsum when dry ground with hydrated minerals. **Powder Technology**, [s.l.], v. 87, n. 1, p.67-71, abr. 1996. Elsevier BV.

ZOZ, H. et al. Mechanical alloying of Ti-24Al-11Nb (at%) using the simoloyer. **Metall-Anwendung und Einsatzgebiete**, 50, p.575-79, 1996.