

**CARACTERÍSTICAS DAS PELotas DE ZIRCONITA E DE ÓXIDO DE ZIRCONIO
GRAU CERAMICO E NUCLEAR OBTIDAS PELA TÉCNICA DE PELOTIZAÇÃO**

E.S.M. Seo, M.T. Pérez Acevedo, J.O.A. Paschoal
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear
C.P.11049, Pinheiros, CEP 05422-970, São Paulo, SP

RESUMO

A técnica de pelletização tem uma grande importância na área cerâmica por facilitar maior contato entre partículas e permitir obtenção de pelotas com uniformidade dimensional e resistência mecânica, além de possibilitar um melhor aproveitamento de pós de baixa granulometria.

No presente trabalho procurou-se desenvolver um estudo sobre a técnica de pelletização de pós de óxido de zircônio e de zirconita, ambos misturados com grafita e aglutinante. Para isso foram utilizados óxidos de zircônio com diferentes níveis de impurezas e dois tipos de aglutinantes. O ângulo de inclinação do prato do pelletizador foi mantido constante e igual a 45° variou-se a velocidade de rotação do prato entre 150 e 200 rpm. Igualmente, procurou-se variar o teor de umidade da mistura na faixa de 10 a 13% H₂O. As pelotas foram caracterizadas através da determinação das densidades aparente e real, da porosidade, da resistência à compressão e da altura máxima e número de quedas das pelotas.

**CHARACTERISTICS OF THE PELLETS CONTAINING ZIRCON, ZIRCONIA AND
ZIRCONIUM OXIDE NUCLEAR OBTAINED BY PELLETISATION PROCESS**

ABSTRACT

Pelletisation is an important process in the area of ceramics as it promotes increased contact between the particles and permits the formation of pellets with dimensional uniformity. It also enables improved utilization of small grain sized powders.

This paper discusses the development of the pelletisation process for zirconium oxide and zircon, both of which were mixed with graphite and binder. In this study, zirconium oxide with different levels of impurities and two types of binders were used. The tilt angle of the pelletiser dish was maintained constant at 45° and the velocity of rotation of the dish varied between 150 and 200 rpm. Simultaneously the water contents of the mixture has varied in the range 10 to 13% H₂O. The pellet characterization consisted of: determination of real and apparent densities, the porosity, resistance to compression and the maximum drop height as well as number of repeated drops.

I. INTRODUÇÃO

A pelletização é um processo de granulação de pós, cuja finalidade é agregar, na forma esférica, um grande número de partículas com características desejáveis.

A técnica de pelletização é de grande importância na área de granulação de pós por facilitar maior contato entre as partículas e permitir a obtenção de pelotas com uniformidade dimensional, resistência mecânica e permitir de forma econômica o aproveitamento de pós ultrafinos.

A formação de pelotas ocorre durante o movimento de rotação do pelletizador, onde partículas umedecidas formam núcleos que, ao colidir com outras partículas envolvidas por um filme superficial de água e com partículas secas, crescem formando corpos esféricos até o tamanho desejado.

A uniformidade no tamanho e na forma das pelotas depende de vários fatores, tais como, a forma das partículas, distribuição granulométrica dos pós, superfície específica, umidade, composição química da matéria-prima, tipo de aglutinante, etc. [1]. Além desses fatores, a pelletização desenvolve-se preferencialmente segundo dois mecanismos: ligações sólidas e forças interfaciais (pressão capilar) em sistema sólido-líquido.

As forças interfaciais são responsáveis pela estabilidade da forma esférica das pelotas, enquanto as ligações sólidas ocorrem após tratamento térmico de estabilização das pelotas.

As forças interfaciais e capilares são responsáveis pela formação de pelotas, ocasionadas pela ação de líquidos de baixa viscosidade sobre a superfície das partículas. Para que estas forças possam atuar fortemente é necessário que a relação sólido-líquido seja tal que o espaço vazio entre as partículas seja totalmente preenchido com o líquido. Nesse sentido, os poros são canais ativos por meio dos quais muitas modificações se realizam. Na secagem de pelotas verdes, os poros atuam como condutores de vapor d'água. Além da porosidade, outras características das pelotas são relevantes, como a resistência à compressão, ao choque térmico, à altura máxima de queda, além das densidades aparente e real, resiliência, etc.

Tanto a resistência mecânica das pelotas como o volume total de poros e sua distribuição são influenciados pela distribuição de tamanho de partículas; pelo tempo de retenção das pelotas no equipamento; pela composição química das matérias-primas; temperatura e tempo de estabilização.

As pelotas devem apresentar resistência mecânica suficiente para evitar a sua desintegração durante o seu manuseio e transporte. Quando for o caso, as pelotas devem suportar o peso de outras pelotas no leito de um reator químico e possuir porosidade adequada para permitir a passagem de gases reagentes ou produtos de reação. Pelotas com tais características podem ser usadas em diversas áreas, como na siderurgia, nas indústrias cerâmica e de alimentos, entre outras.

No presente trabalho apresenta-se uma contribuição ao estudo da pelletização de pós de zirconita e de óxido de zircônio com diferentes níveis de concentração de háfnio e de impurezas. Essas pelotas são submetidas a uma atmosfera de cloro gasoso em altas temperaturas para a sua conversão em tetracloreto de zircônio, importante insumo para obtenção de produtos à base de zircônio.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. MATERIAIS

Os óxidos de zircônio grau cerâmico e nuclear utilizados neste trabalho foram produzidos no IPEN-CNEN/SP e a zirconita foi fornecida pela firma NUCLEMON.

A grafita foi fornecida pela GRACIL GRAFITE S.A., com aproximadamente 94,4% de carbono fixo, 1,2% de material volátil e 0,13% de cinzas.

Os aglutinantes usados foram açúcar refinado comercial e melaço.

A tabela I apresenta os resultados das análises químicas de óxido de zircônio grau cerâmico e nuclear e da zirconita, a partir das técnicas de espectrografia de emissão e fluorescência de raios X.

Os valores da superfície específica, do diâmetro médio das partículas e da densidade teórica do óxido de zircônio, da zirconita e da grafita são mostrados na tabela II.

II.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL ADOTADO

Para obtenção de pelotas com características desejáveis foram utilizadas as seguintes etapas:

- a) preparação de matérias primas;
- b) formação das pelotas verdes;
- c) tratamento térmico das pelotas.

Para adequação das matérias primas foi utilizado um moinho de bolas. As amostras de ZrO_2 nuclear foram submetidas a 12 horas de moagem enquanto as de ZrO_2 cerâmico (2), por 4 horas. Os demais materiais apresentaram granulometria adequada à pelotização (abaixo de 400 mesh).

A figura 1 mostra os resultados das análises de distribuição granulométrica obtida pela técnica de sedigraph, a partir das matérias-primas utilizadas neste trabalho.

Segue-se a etapa de obtenção de pelotas verdes, onde os pós de óxido de zircônio cerâmico tipo 1 ou de zirconita foram misturados com grafita e aglutinante, durante 4 horas em um tambor rotativo. Para homogeneização dos pós de óxido de zircônio nuclear ou cerâmico tipo 2 com grafita e aglutinante utilizou-se um misturador tipo "V" por um tempo de 01 hora.

Uma vez estabelecidas as condições de operação, foi introduzida no pelotizador uma fração da massa previamente umedecida e em seguida adicionou-se o restante da mistura seca, juntamente com água, obtendo-se assim pelotas com diâmetros desejados.

Após a etapa de pelotização, as pelotas verdes foram secas em uma estufa, entre 80 e 100°C, durante 12 horas. Nesta fase, as pelotas verdes foram submetidas aos ensaios de altura máxima de queda. Em seguida foram calcinadas entre 500 e 800°C, com injeção do gás nitrogênio super seco, para eliminação de materiais voláteis e estabilização. Após resfriamento na mesma atmosfera, as pelotas secas foram classificadas e caracterizadas.

As condições de preparação de pelotas de zirconita e de óxidos de zircônio cerâmico (1) e (2) e nuclear foram otimizadas em estudos anteriores [2] e são apresentadas na tabela III.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela IV são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de densidade, porosidade e de resistência à compressão e à queda das pelotas. Os resultados indicam que a resistência à compressão de pelotas à base de zirconita (silicato de zircônio) é bastante superior quando comparada com aquelas contendo óxido de zircônio. O mesmo comportamento foi observado em relação à resistência quanto ao número de quedas das pelotas; sendo, ligeiramente superior para as pelotas contendo zirconita.

Entre as pelotas à base de óxido de zircônio, verificou-se um aumento na resistência à compressão das pelotas com teor crescente de háfnio. Pelotas com óxido de zircônio praticamente isento de háfnio (denominado ZrO₂ nuclear) apresentaram uma resistência à compressão que variou de 6,5 a 13,2 kg/cm², após calcinação entre 500 e 800 °C. Nas mesmas condições, a resistência à compressão de pelotas, contendo óxido de zircônio com aproximadamente 2% de háfnio denominado ZrO₂ cer.1, variou no intervalo de 7,0 a 15,5 kg/cm²; e aquelas com óxido de zircônio contendo 18% de háfnio denominado ZrO₂ cer.2 apresentaram na resistência à compressão entre 12 e 20 kg/cm². Estes resultados confirmam uma tendência, já relatada na literatura técnica, do óxido de háfnio melhorar as propriedades mecânicas da zirconita. Essa mesma observação se repete nos ensaios de resiliências, com um ligeiro aumento no número de quedas das pelotas para o maior teor de háfnio.

Os resultados obtidos no presente trabalho, embora preliminares, são muito importantes, pois possibilitam o dimensionamento de reatores químicos, como reator de cloração, além de indicarem a altura máxima de queda das pelotas em silos de alimentação.

IV. CONCLUSÕES

Neste estudo concluímos que:

A resistência à compressão de pelotas à base de zirconita é superior quando comparadas com aquelas contendo óxido de zircônio. O mesmo comportamento foi observado para as pelotas de óxido de zircônio contendo 18% de háfnio (ZrO₂ cer.2), em relação ao óxido de zircônio nuclear e cerâmico 1 (2% de háfnio). Para os ensaios de resiliência também houve aumento na resiliência das pelotas contendo zirconita e óxido de zircônio com maior teor de háfnio. Essas conclusões poderão ser úteis na elaboração do dimensionamento de reatores químicos e bem como, indicar a altura máxima de silos de alimentação.

V. AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos colegas Daniela M. Ávila, Yone V. França, Rosa M.R. Pasotti e Eliel D. Oliveira pelos ensaios realizados das medidas de densidade específica, diâmetro médio das partículas, área específica e resistência à compressão, respectivamente. Em especial, a Sueli T. Venancio pela sua dedicação na digitação do trabalho.

VI. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] LYNE, C.W. & JOHNSTON, H.G. The selection of pelletisers Powder Technol., 29:211-216, 1981.
- [2] SEO, E.S.M.; ACEVEDO, M.T.P.; PASCHOAL, J.O.A. Estudo do Processo de Pelotização do Óxido de Zircônio e da Zirconita. Anais XIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia. V.II, p.746-760.

TABELA I - Resultados das análises químicas de óxidos de zircônio cerâmico e nuclear e da zirconita, utilizados na pelotização

Elementos	Zirconita (ppm)	Óxido de Zr Nuclear (ppm)	Óxido de Zr Cer.(1) (ppm)	Óxido de Cer.(2) (ppm)
Hf	2 %	< 50	2 %	18 %
Si	> 16%	2000	100	340
Fe	300	750	< 10	1,6%
Cr	< 45	45	-	-
Ni	400	450	< 2	-
Zn	< 1500	1000	< 20	-
Al	700	400	< 20	500
Mn	< 15	15	< 1	100
Pb	< 45	45	< 2,5	-
Sn	< 30	< 30	< 1	100
Cu	< 15	150	1	50
Na	-	-	< 30	-
Ti	7000	-	500	-
U	< 30	< 30	-	-
Ca	150	75	-	-

TABELA II - Diâmetro médio das partículas, viscosidade de pós, superfície específica e densidade teórica dos óxidos de zircônio cerâmico e nuclear, da zircônia e da grafita.

Características	ZrSiO ₄	ZrO ₂ Nuclear	ZrO ₂ Cerâmico(1)	ZrO ₂ Cerâmico(2)	Gra- fita
Superfície Específica (m ² /g)	5,9±0,1	1,64±0,1	6,6 ± 0,1	5,0 ± 0,1	4,4± 01
Diâmetro médio das partículas (µm)	2,43	1,10	7,41	8,40	6,80
Densidade Teórica (g/cm ³)	4,60	5,60	5,60	5,60	2,25

TABELA III - Condições experimentais do pelletizador para diferentes tipos de mistura

PARAMETROS	MISTURA			
	ZrSiO ₄ +Graf. +Aglutinante	ZrO ₂ Nucl. +Graf.+Aglut.	ZrO ₂ Cer.(1) +Graf.+Aglut.	ZrO ₂ Cer(2) +Graf.+Agl.
Ângulo de Inclinação do Prato Pelotizador	45°	45°	45°	45°
Velocidade de Rotação do Prato Pelotizador	200 rpm	variando de 150 a 200 rpm	150 rpm	variando de 150 a 200 rpm
Tipo e Concentra- ção de Aglutinan- tes	10% de açúcar	12,5% de melaço	12,5% de açúcar 12,5% de melaço	12,5% de melaço
teor de umidade na fração inicial da mistura	10%	13%	12,5%	13%

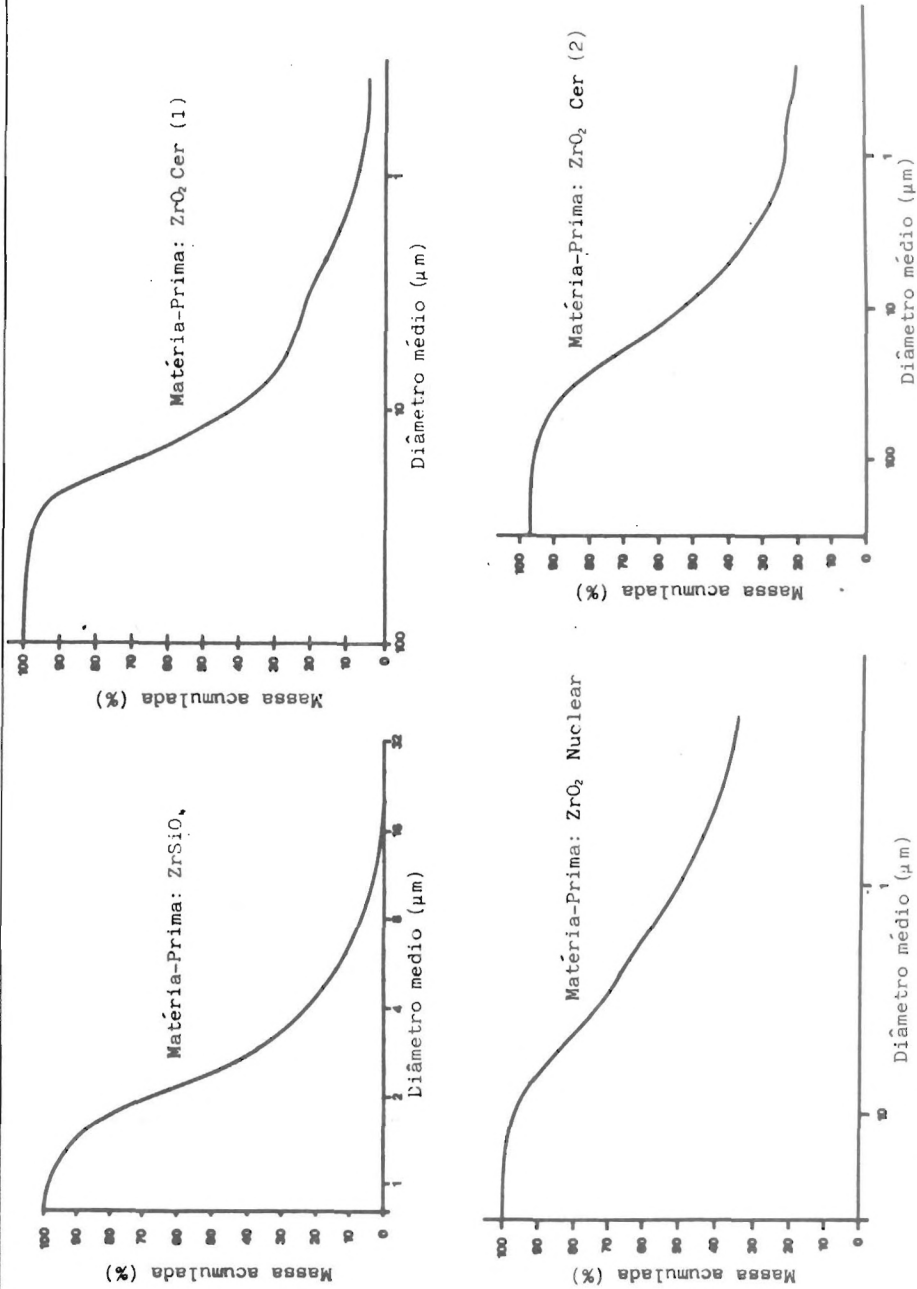


FIGURA 1 - Distribuição granulométrica das matérias primas em estudo.

TABELA IV - Resultados de densidades aparente e real, porosidade e resistência à compressão de pelotas secas

CARACTERÍSTICAS	ZrSO ₄		ZrO ₂ Nuclear		ZrO ₂ Cer(1)		ZrO ₂ Cer(2)	
	500°C	600°C	500°C	600°C	500°C	600°C	500°C	600°C
Densidade Aparente (g/cm ³)	1,20		1,32		1,30		1,28	
Densidade Real (g/cm ³)	3,23		4,10		4,06		3,89	
Porosidade (%)	62,8		67,8		67,98		67,1	
Resistência à Compressão (Kg/cm ²)	27-30	32-67	6,5 - 9,5	10,1-13,2	7-10	9,5-15,5	12-16	17,2-20,0
Altura máxima de queda (cm)	50	100	50	100	50	100	50	100
Ensaio de Resiliência (nº de quedas repetidas)	10	10	6	6	6	6	7	7