

MÉTODO EXPEDITO PARA MEDIÇÃO DE POROSIDADE EM PARTÍCULAS

C.L. Schneider¹, V.A. Rocha¹, M.A. Abdel-Rehim¹, R. Neumann¹

¹ – Setor de Caracterização Tecnológica, Coordenação de Análises Mineraiis – CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Avenida Ipê, 900. CEP 21941-590 – Rio de Janeiro, RJ
E-mail: eschneid@cetem.gov.br

RESUMO

A medição da porosidade em partículas de rocha é problemática quando os poros são interconectados, e relativamente grandes. Um caso típico é o de partículas de minério de ferro. Métodos como BET, Porosímetro de Mercúrio e inferência a partir de densidade medida por Pícnometria não são adequadas e produzem resultados inconsistentes. Neste trabalho, um método baseado na imersão das partículas porosas em cera de parafina é apresentado. O método requer medidas em um picnômetro a hélio, ou equivalente. Os resultados são bastante convincentes. Espera-se que este método possa ser adotado na prática laboratorial assim que os resultados possam ser verificados a partir de uma medida absoluta de porosidade.

PALAVRAS-CHAVE: porosidade, picnômetro, minério de ferro, partícula.

1. INTRODUÇÃO

Jazidas de minério podem apresentar morfologias e características diversas. Alguns destes minérios são porosos, especialmente em áreas de clima tropical, como o Brasil. Independente da mineralogia, a porosidade parece estar presente na maioria das reservas de minério de ferro correntemente lavradas no Brasil, e no mundo. No caso dos minérios de ferro, a porosidade pode ser uma característica desejável, uma vez que ela reduz a resistência do minério na moagem, e empresta propriedades reativas aos produtos para emprego na redução direta e economia de combustível na siderurgia, ou indesejáveis, aumentando a superfície específica e diminuindo a resistência à degradação no transporte.

A caracterização dos minérios de ferro em geral tem incluído sistematicamente as hematitas porosas, porém com um enfoque exclusivamente qualitativo. Algumas boas contribuições recentemente publicadas ilustram bem esta tendência (Magalhães e Brandão, 2003, Souza *et al.*, 2003, Silva *et al.*, 2003). O fato importante é o de que a porosidade está indiscutivelmente presente. Sendo assim, a densidade das partículas de minério de ferro é uma função não só da composição mineral, como também da porosidade. Este fato, por si só, é altamente relevante, já que a densidade é uma propriedade utilizada na maioria dos cálculos metalúrgicos, desde os mais básicos e rotineiros até os mais complexos envolvendo escalonamento e simulação de operações unitárias. Outro aspecto importante é o cálculo de reservas a partir de dados de sondagem. O volume cubado da jazida é convertido para massa baseando-se em uma densidade que pode ser facilmente superestimada, na presença de porosidade. Embora de importância evidente, a porosidade não tem sido caracterizada sistematicamente, de forma quantitativa. A porosidade de um minério de ferro foi quantificada por intermédio de análise de imagens (AI) acompanhadas de análises químicas (AQ) por Schneider *et al.* (1999). Isso foi possível porque a AI mede frações em volume, enquanto a AQ mede frações em massa. Naquele trabalho, valores tão altos quanto 50% de porosidade foram medidos, e tornou-se evidente que uma operação de ciclonagem não poderia ser simulada sem a quantificação da porosidade. Para valores desta magnitude, a porosidade não pode ser negligenciada. Por outro lado, uma combinação de medições de AI com AQ é um método complicado e demorado, e não é apropriado para análise sistemática. Por esse motivo, a quantidade de porosidade permanece desconhecida para a maioria dos minérios de ferro.

Algumas definições são necessárias para que uma base comum seja estabelecida no entendimento da porosidade. A porosidade é distribuída nas fases minerais, e algumas partículas são mais porosas do que outras. Os poros em uma partícula são distribuídos conforme o tamanho. Existem poros tão grandes que podem ser observados em microscópio. No entanto, a porosidade não pode ser medida tão somente por microscopia e AI, já que poros pequenos não são observados no microscópio, a não ser que a profundidade de campo seja menor do que a profundidade do poro. Isto favorece microscópios óticos, de profundidade de campo menor do que microscópios eletrônicos. Porém a profundidade de campo dos microscópios óticos ainda pode ser muito maior do que o tamanho dos poros. Poros podem ser interconectados, ou não. Uma partícula pode conter poros interconectados bem como poros isolados. A densidade esquelética de uma partícula é a densidade do esqueleto estrutural, não considerando os vazios estruturais. A densidade esquelética aparente de uma partícula é a densidade do esqueleto estrutural em conjunto com os poros isolados. Quando todos os poros são interconectados, a densidade esquelética aparente, medida em um picnômetro a hélio por exemplo, é igual à densidade da fase. Poros isolados são aqueles que não podem ser alcançados pelo fluido de intrusão utilizado, na pressão considerada. Por exemplo, o gás hélio tem um poder de penetração muito alto, devido ao tamanho reduzido das moléculas, por ser quimicamente inerte e apolar. Já o mercúrio tem uma tensão superficial muito alta, e poder de penetração baixo. Um poro pode ser isolado com respeito ao mercúrio, e interconectado com respeito ao hélio. Assim, a densidade esquelética aparente medida é uma função do fluido de intrusão utilizado. A densidade de uma partícula inclui as massas e os volumes das fases e dos poros, sejam eles interconectados ou não, que compõem a partícula. Portanto, a densidade utilizada em cálculos metalúrgicos envolvendo partículas secas de minério é a densidade esquelética aparente. Em se tratando de populações de partículas, deve-se definir a porosidade intra-particular, ou seja poros dentro das partículas, e inter-particular, que são os vazios formados pelos contatos entre mais de uma partícula em um leito de partículas. A densidade de empacotamento (bulk density) de uma população de partículas inclui os poros intra- e inter-particulares.

Com estas definições, podem-se desenvolver premissas que permitam a medição de porosidade em partículas. O método baseado em análise de imagens, que mede frações em volume, combinado com análise química, que mede frações em massa, pode ser utilizado quando somente uma das fases presentes não tenha porosidade conhecida. Por exemplo, misturas de hematita porosa com quartzo (porosidade zero). Este método pode ser considerado um método indireto, que utiliza um padrão de calibração (quartzo). Métodos baseados em intrusão podem ser desenvolvidos com base em uma medida direta do volume das partículas, incluindo o esqueleto e os poros intra-particulares, e excluindo-se a porosidade inter-particular. Métodos baseados nestes parâmetros são métodos diretos.

1.1. Justificativa para o desenvolvimento de uma metodologia expedita

A demanda nas minerações de ferro é considerável para medidas de porosidade. A densidade real das partículas é utilizada em diversos cálculos metalúrgicos, na rotina diária de operação de plantas de processamento. Densidades estimadas de partículas, ou até mesmo densidades padrão, aceitas como invariáveis, são utilizadas. Na realidade, a porosidade pode variar espacialmente na jazida, e é uma função do tamanho de partícula, uma vez que poros são liberados durante os processos de cominuição. Assim, é necessário desenvolver um método rápido para a determinação da porosidade, por faixa de tamanhos de partícula. Obviamente, o método deve ser o mais simples possível. Em um trabalho publicado recentemente, Schneider *et al.* (2004) discutem os problemas associados à medição de porosidade com porosímetro de mercúrio, picnometria a hélio e água, e demonstram a importância de um conhecimento da porosidade em cálculos metalúrgicos. Neste trabalho um método expedito, que pode ser utilizado rotineiramente, é proposto. O método é testado em partículas de minério de ferro de Carajás.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo da porosidade da hematita as amostras foram previamente cominuídas e separadas em frações granulométricas entre 2-0,007 mm, utilizando-se peneiras até 0,038 mm, e cyclosizer para as frações menores do que 0,038 mm. A cada fração em uma faixa estreita de tamanhos foi adicionada parafina microcristalina na proporção de aproximadamente 2:1 de amostra, em peso, e aquecida em molde de alumínio a uma temperatura de 80°C. Para garantir o recobrimento de toda a superfície das partículas, a massa fluidizada foi homogeneizada com auxílio de um bastão de alumínio quente. A parafina líquida apresenta viscosidade suficientemente baixa, nesta temperatura, para garantir a dispersão das partículas, mesmo nos tamanhos menores, sem a introdução de bolhas. Uma preparação livre de bolhas de ar é, obviamente, necessária para medições acuradas. A pastilha foi então deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente para ser desenformada. É importante a utilização de uma forma de alumínio polida, para evitar a perda de amostra por aderência em ranhuras ou irregularidades na superfície da forma. Para facilitar o processo de desenformação pode-se fazer uso de um filme mylar 6 µm de espessura para recobrir a forma antes do preparo da pastilha. A densidade da pastilha (parafina + partículas) foi medida em um picnômetro a Hélio Micromeritics modelo AccuPyc 1330.

2.2. Cálculos

É necessário medir a massa da amostra de partículas antes da confecção da pastilha. Para o tamanho das formas de alumínio utilizadas, em torno de 1,5 g de partículas é adequado. Isso implica que é necessário fundir em torno de 3,0 g de parafina. A massa de parafina a ser utilizada nos cálculos é sempre calculada por diferença, ou seja:

$$M_{parafina} = M_{pastilha} - M_{particula} \quad (1)$$

após a preparação da pastilha. Isso é mais recomendado porque podem ocorrer perdas de parafina na preparação, bem como evaporação. Um outro parâmetro importante é a densidade da parafina sólida. É recomendado medir-se a densidade da parafina após a preparação de uma pastilha sem partículas, para cada lote de parafina utilizado. Aqui, a densidade de uma pastilha de parafina foi medida no picnômetro a Hélio, $\rho_{parafina} = 925,1 \text{ kg/m}^3$.

Para cada amostra, o volume de parafina pode ser calculado simplesmente por

$$V_{parafina} = \frac{M_{parafina}}{\rho_{parafina}} \quad (2)$$

A densidade da pastilha, medida no picnômetro a Hélio, resulta do volume da pastilha. O picnômetro, de fato, mede volume, e não densidade. De qualquer forma, estas grandezas estão relacionadas da seguinte forma,

$$V_{pastilha} = \frac{M_{pastilha}}{\rho_{pastilha}} \quad (3)$$

Todas as grandezas acima podem ser facilmente medidas ou calculadas. O volume das partículas, neste caso hematita mais poros, é calculado por diferença,

$$V_{particula} = V_{pastilha} - V_{parafina} \quad (4)$$

Com estes valores, a densidade das partículas porosas é calculada por

$$\rho_{particula} = \frac{M_{particula}}{V_{particula}} \quad (5)$$

A densidade das partículas mais poros se aproxima da densidade esquelética quando a porosidade é baixa, e diminui à medida que a porosidade aumenta. A densidade esquelética teórica, no caso da hematita, é em torno de 5260 kg/m³. Assumindo-se que a parafina, de moléculas grandes, não penetra nos poros das partículas durante a preparação, a porosidade, definida como a fração em volume de poros, pode ser calculada por

$$Porosidade = 1 - \frac{\rho_{particula}}{\rho_{hematita}} \quad (6)$$

É importante frisar que a porosidade sempre será definida como a fração em volume de poros, uma vez que a fração em massa de poros sempre é nula. Um viés interessante é que a porosidade medida, utilizando-se esta metodologia, é a porosidade total, incluindo-se todos os poros, conectados e não conectados. Esta porosidade é o objetivo final deste trabalho. Porém, assumindo-se que a densidade esquelética da hematita é a densidade teórica, medidas no picnômetro a Hélio somente nas partículas geram dados sobre a porosidade não conectada das partículas, e a porosidade conectada pode ser calculada por diferença. Teoricamente, todos os poros existentes em hematita formada naturalmente são ou já foram conectados, quando originados pela dissolução do quartzo contido.

3. RESULTADOS

Para a amostra de hematita porosa pura em questão, os resultados de laboratório são apresentados na Tabela I, com os valores medidos e calculados em ordem da esquerda para a direita. Primeiramente a massa das partículas é medida em balança. A parafina líquida é preparada, e as partículas adicionadas cuidadosamente. Após desenhada, a massa da pastilha é medida. A massa de parafina é calculada, eq. (1). Em seguida o volume da parafina é calculado, eq. (2), com base na densidade medida em um teste branco, i.e. densidade medida da parafina. O volume da pastilha é então medido no picnômetro a Hélio, e o volume das partículas porosas calculado, vide eq. (4).

Tabela I: Planilha de laboratório para medições de porosidade.

Tamanho, mm	Massa das partículas, 10 ⁻³ kg	Massa da pastilha, 10 ⁻³ kg	Massa da parafina, 10 ⁻³ kg	Volume de parafina, 10 ⁻³ m ³	Volume da pastilha, 10 ⁻³ m ³	Volume das partículas, 10 ⁻³ m ³
2	1,5263	3,5245	1,9982	2,1600	2,4853	0,3252
1	1,5021	3,4995	1,9974	2,1591	2,4922	0,3330
0,5	1,5077	3,5073	1,9996	2,1615	2,5138	0,3522
0,25	1,5049	3,505	2,0001	2,1620	2,5297	0,3676
0,15	1,5049	3,4948	1,9899	2,1510	2,5224	0,3713
0,106	1,5079	3,5131	2,0052	2,1675	2,5276	0,3600
0,075	1,5077	3,5062	1,9985	2,1603	2,5209	0,3605
0,045	1,5053	3,5097	2,0044	2,1667	2,5119	0,3451
0,026	1,5033	3,484	1,9807	2,1411	2,4788	0,3377
0,019	1,5168	3,5026	1,9858	2,1466	2,4788	0,3322
0,014	1,5091	3,4916	1,9825	2,1430	2,4702	0,3271
0,007	0,8077	2,8105	2,0028	2,1650	2,3315	0,1665
< 0,007	0,8054	2,8054	2,0000	2,1619	2,3233	0,1613

Os resultados são mostrados na Tabela II, onde a densidade das partículas porosas é calculada pela eq. (5), bem como a fração em volume de poros, em %, assumindo-se uma densidade esquelética teórica da hematita de 5260 kg/m³. Resultados de densidade das partículas, sem parafina, medidas no picnômetro a Hélio, também são apresentados, permitindo o cálculo das porosidades conectada e desconectada.

Tabela II: Resultados de porosidade total, conectada e desconectada.

Tamanho, mm	Densidade esquelética aparente, kg/m ³	Porosidade total, %	Densidade medida, kg/m ³	Porosidade desconectada, %	Porosidade conectada, %
2	4692,7	10,78	5226,1	0,64	10,14
1	4510,6	14,25	5195,8	1,22	13,03
0,5	4280,4	18,62	5164,0	1,83	16,80
0,25	4093,9	22,17	5180,5	1,51	20,66
0,15	4052,8	22,95	5242,6	0,33	22,62
0,106	4188,8	20,36	5237,3	0,43	19,93
0,075	4182,0	20,50	5257,4	0,05	20,45
0,045	4361,3	17,08	5200,9	1,12	15,96
0,026	4452,0	15,36	5250,5	0,18	15,18
0,019	4566,6	13,18	5216,1	0,83	12,35
0,014	4613,3	12,30	5236,1	0,45	11,84
0,007	4851,7	7,76	5206,9	1,01	6,75
< 0,007	4993,1	5,07	5142,0	2,24	2,83

4. DISCUSSÃO

Os resultados são bastante consistentes. Não há como verificar a acuracidade dos resultados, de forma absoluta, mas este trabalho já está em andamento no CETEM. A porosidade conectada é muito significativa, comparada com a porosidade não conectada, e este resultado é esperado. A densidade esquelética real da hematita é provavelmente muito próxima da teórica. A variação da densidade com tamanho é, talvez, o resultado imediato mais interessante deste trabalho. Esta variação é mostrada graficamente na Figura 1.

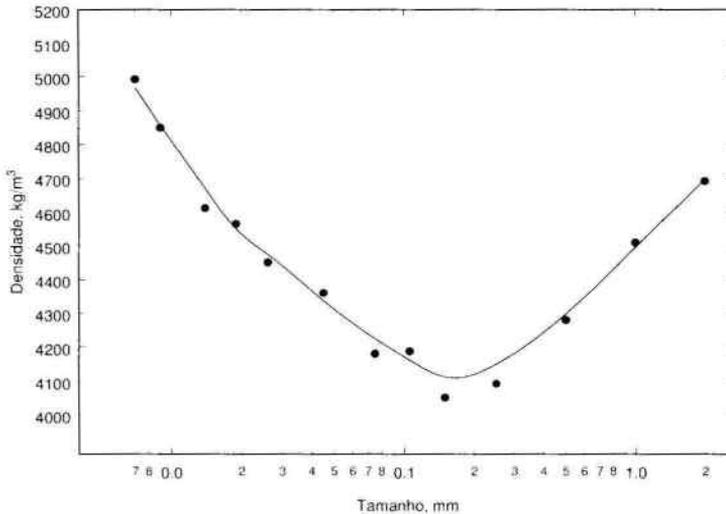


Figura 1: Variação da densidade esquelética aparente com o tamanho de partícula.

Pode-se observar que as partículas porosas naturalmente se concentram em tamanhos entre 100 e 300 micrômetros. Este fenômeno pode ser explicado por quebra seletiva de partículas porosas, havendo uma maior concentração dos produtos de quebra nesta faixa de tamanhos. Ainda, à medida que o tamanho de partícula diminui, a porosidade diminui, indicando que o processo de liberação de poros ocorre naturalmente. Os resultados indicam que o diâmetro dos poros maiores deve estar em torno de 100 micrômetros, e que existe uma proporção significativa de poros menores do que 7 micrômetros. Uma estimativa grosseira de tendência, extrapolando o gráfico da Figura 1, indica que os poros menores tem diâmetro da ordem de 1 micrômetro. Estes resultados poderiam explicar a razão dos valores de porosidade muito baixos medidos com BET, uma vez que se tratam de poros grandes para a técnica.

5. CONCLUSÕES

Um método expedito para a medição da densidade esquelética aparente de partículas foi desenvolvido. O método é simples, e pode ser executado em qualquer laboratório minimamente equipado com um picnômetro a Hélio. O método necessita de verificação experimental, para que possa ser normalizado, e adotado por laboratórios de análise.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Schneider, C.L.; Neumann, R.; Bittencourt, L.R.M. Impact of porosity in iron ore metallurgical calculations. Proceedings 1st International Symposium on Iron Ore. ABM. v. 1, p. 255-263 Vitória, Brazil, 2004.

Magalhães, M. S.; Brandão, P. R. G. Estudos de microestruturas e química das fases de sinteres industriais: uma abordagem em controle de qualidade. Anais do IV Simpósio Brasileiro sobre Minério de Ferro. p. 664-673. Ouro Preto, 2003.

Souza, R. A. C.; Libâneo, C. A. F.; Queiroz, L.A.; Ferreira, A.D. ; Zacharias, O.I.R; Castro, A.A. Utilização de caracterização e investigação geológica da detalhe na definição de tipos de minérios na Mina de Timbopeba. Quadrilátero Ferrífero- MG. Anais do IV Simpósio Brasileiro sobre Minério de Ferro. p. 634-643. Ouro Preto, 2003.

Silva, C. E. A.; Souza-Junior, P. A.; Carneiro, R.T.S.; Vieira, C.B. ; Araujo, F.G.S.; Kruger, F.L.; Kruger, P.; O projeto de geosiderurgia na pelotização da Companhia Vale do Rio Doce. Anais do IV Simpósio Brasileiro sobre Minério de Ferro. p. 624-633. Ouro Preto, 2003.

Schneider, C. L.; Neumann, R.; Alcover Neto, A.. Modelamento de uma operação de ciclonagem de itabirito a partir dos dados de análise de imagens digitais com correção estereológica. Anais do II Simpósio Brasileiro sobre Minério de Ferro. p. 409-426. Ouro Preto, 1999.

Klein, C., Hurlbut Jr., C. S. Manual of Mineralogy, after J. D. Dana. New York: John Wiley & Sons, 1999.

Schneider, C. L.; Neumann, R. Considerações sobre a geração de superfície específica em minérios de ferro porosos. Anais do XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Desktop Publishing. v. 1, p. 153-159. Recife, Pernambuco, 2002.

7. AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos à Gerência de Desenvolvimento- GADEN - CVRD, pela preparação das amostras utilizadas. Os resultados contidos neste trabalho são em grande parte devidos aos esforços do técnico Wallace Araújo. CVRD.