

CARACTERIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE POROSIDADE DE CONCENTRADOS DE MINÉRIOS DE FERRO PELO MÉTODO DE ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO

Eloisio Queiroz Pena ¹
 Cláudio Batista Vieira ²
 Carlos Antônio da Silva ²
 Varadarajan Seshadri ³
 Fernando Gabriel da Silva Araújo ⁴

Resumo

O método de adsorção de nitrogênio empregando a técnica B.E.T. é largamente utilizado para caracterização de porosidade e superfície específica de materiais porosos e/ou microporosos como cerâmicas, carvões, argilas, solos, óxidos não ferrosos, etc, mas tem sido pouco usado para fins de minérios de ferro. Visando a aplicação desse método para a caracterização de finos usados no processo de pelotização de minério de ferro, foram avaliados os principais parâmetros do ensaio de adsorção de nitrogênio para amostras de concentrados de minérios de ferro do Quadrilátero Ferrífero. Informações sobre a forma geométrica de poros foram obtidas através das isotermas e da forma da histerese formada na etapa de dessorção, indicando poros em forma de fendas ou placas paralelas. Foi realizada a análise mineralógica quantitativa das amostras de pellet feed usando microscopia ótica de luz refletida.

Palavras-chave: Minério de ferro; Concentrados; Porosidade; Adsorção.

APPLICATION OF NITROGEN ADSORPTION METHOD FOR THE CHARACTERIZATION OF POROSITY PARAMETERS OF IRON ORE PELLET FEED

Abstract

Nitrogen adsorption analysis using B.E.T. model has been widely used for the characterization of surface area and pore volume of porous and/or microporous materials such as ceramics, soils, clays, coals, non ferrous oxides, but has had little application in iron ore. In this work the main parameters of the B.E.T. method have been used in order to evaluate the iron ore fines characteristics. Some samples of fine-grained iron ore concentrate samples from Quadrilátero Ferrífero were used. The shape of the adsorption – desorption isotherm were used to indicate the geometric form of the porous, and pointed the presence of slit-shaped pores or parallel plates. The mineralogical characterization of pellet feed was determined using reflected light optical microscopy

Key words: Iron ore; Concentrate; Porosity; Adsorption.

I INTRODUÇÃO

Atualmente, as cargas de minérios de ferro empregadas nos processos são constituídas por misturas de finos de minérios anidros e hidratados, em proporções variáveis, resultando em alterações dos valores de porosidade e de superfície específica. A presença de quantidades significativas de hidróxidos de

ferro (goethita, agregado terroso ou limonita), de hematita da martita e até mesmo de magnetita/kenomagnetita causam grande impacto no desempenho de diversas etapas do processo industrial de pelotização,⁽¹⁾ nas propriedades de resistência à compressão⁽²⁾ e na redutibilidade das pelotas.⁽³⁾

¹Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Minas- UFOP e MSc pela REDEMAT- Rede Temática em Engenharia de Materiais. Av. Cônego Luiz Vieira da Silva, 2128 – Pioneiros - 36420-000 - Ouro Branco – MG. eloisio@nte.gorceix.org.br

²Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Minas- UFOP e da REDEMAT- Rede Temática em Engenharia de Materiais.. DEMET/Escola de Minas - Campus Universitário da UFOP - Morro do Cruzeiro - 35400-000 - Ouro Preto – MG. geometalurgia@yahoo.com.br; casilva@em.ufop.br

³Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica, Escola de Engenharia – UFMG. Rua Espírito Santo, 35 - sala 206 – Centro - 30160-030 - Belo Horizonte – MG. seshadri@demet.ufmg.br

⁴Professor do Departamento de Física, ICEB-UFOP e da REDEMAT- Rede Temática em Engenharia de Materiais. DEFIS/ICEB - Campus Universitário da UFOP - Morro do Cruzeiro - 35400-000 - Ouro Preto – MG. fgabrielaraujo@uol.com.br

Ocorreu então, no campo da pelotização, um despertar para estudos dos atributos mineralógicos dos minérios de ferro, devido à complexidade e variedade das características geológicas dos finos de minérios de ferro, e as exigências em produtividade e qualidade de pelotas.⁽⁴⁾

São bem conhecidas as aplicações do método de adsorção de nitrogênio em materiais porosos e microporosos como solos, argilas, sílica gel, carvões ativados, zeólitos, etc. No entanto, como são poucos os estudos voltados a minérios de ferro, o presente trabalho objetiva avaliar os parâmetros de porosidade e superfície específica de alguns concentrados de minérios de ferro do Quadrilátero Ferrífero, utilizando esse método, através da técnica devida a Brunauer, Emmett e Teller, conhecida como B.E.T.

2 TÉCNICA EXPERIMENTAL

As amostras de concentrado foram obtidas de lotes industriais produzidos com o objetivo de controle de composição mineralógica e química, com vistas à estabilidade do processo de pelotização e qualidades física e metalúrgica das pelotas produzidas. As amostras de concentrado apresentavam-se com no mínimo 90% na granulometria < 0,044 mm e superfície específica Blaine entre 1.700 cm²/g e 1.980 cm²/g.

Para as análises mineralógicas, cada amostra foi separada nas frações granulométricas >0,044 mm e <0,044 mm determinando-se a composição mineralógica global a partir dos respectivos volumes de cada fração. A caracterização mineralógica quantitativa foi realizada por microscopia ótica de luz refletida, empregando a metodologia desenvolvida por Ferreira,⁽⁵⁾ a partir de pastilhas polidas, preparadas com as partículas de concentrado em mistura com resina de embutimento, sendo uma pastilha para cada uma das faixas granulométricas consideradas. A quantificação de minerais presentes em cada pastilha foi feita por contagem de pelo menos 500 partículas, liberadas e mistas, em cada campo do microscópio. Foram observados diversos campos fazendo a varredura em toda a pastilha.

A densidade real das amostras, parâmetro necessário de entrada no ensaio B.E.T., foi determinada em um Multiplicômetro a gás, marca Quantachrome. Trata-se de um equipamento para medir o volume real de material sólido em pó, empregando como fluido o gás hélio, que em virtude de sua dimensão atômica, garante penetração em poros da ordem de 1 Å.

Todos os parâmetros correlatos à porosidade e superfície específica foram determinados em um aparelho NOVA 1000, marca Quantachrome, que utiliza o princípio da adsorção de um gás na superfície do sólido, através da técnica B.E.T. No presente estudo foi utilizado o gás nitrogênio. Foram obtidos os parâmetros de volume de poros e microporos, distribuição de tamanho de poros, tamanho máximo de poros e superfície específica, para valores progressivos de pressão relativa no intervalo de 0,05 a 0,98. Esses equipamentos pertencem ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Minas/UFOP (Núcleo de Valorização de Materiais Mineraiis – NVMM).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises química e mineralógica são apresentados na Tabela I. As amostras ensaiadas de concentrado foram agrupadas de acordo com a classificação tipológica estabelecida. As análises químicas foram calculadas a partir da composição mineralógica das amostras.

Tabela I. Análises mineralógica e química dos concentrados.⁽⁶⁾

Amostra	Análise Mineralógica (% em peso)					Classificação Tipológica	Análise Química (% em peso)				
	Espec.	Mart.	Goe.	Mag.	Q		FeT	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	PPC
01	42,0	38,7	16,7	2,2	0,4	Espeularítico Martítico Goethítico (EMG)	67,1	1,1	0,3	0,04	2,6
02	48,2	35,8	14,3	1,5	0,2		67,3	1,0	0,2	0,05	2,4
03	43,8	38,1	14,6	2,7	0,8		66,8	1,7	0,2	0,04	2,4
04	41,8	39,0	16,2	2,5	0,5		66,6	1,7	0,3	0,05	2,7
05	44,4	39,6	14,1	1,7	0,3		67,2	1,2	0,3	0,04	2,4
06	34,9	42,7	19,4	2,9	0,1	Martítico Espeularítico Goethítico (MEG)	66,9	1,1	0,3	0,04	2,9
07	35,9	43,2	18,0	2,3	0,6		66,5	1,6	0,3	0,04	2,8
08	38,9	42,0	16,6	1,5	0,9		66,6	1,7	0,3	0,05	2,6
09	40,0	42,1	15,6	1,9	0,4		66,7	1,7	0,3	0,05	2,5
10	37,9	43,3	16,9	1,4	0,4		66,6	1,7	0,3	0,05	2,6
11	40,9	41,1	15,7	2,0	0,3		67,2	1,1	0,2	0,04	2,5
12	37,6	46,0	14,1	1,6	0,7		67,2	1,1	0,2	0,03	2,4

Espec.– Espeularita; Mart.– Martita; Goe.– Goethita; Mag. – Magnetita; e Q - Quartzo

A classificação tipológica apresentada na Tabela 1 está de acordo com os critérios recomendados por Rosière et al.⁽⁷⁾ Foi considerada a terminologia relativa aos constituintes mineralógicos com percentuais em peso acima de 8%, na ordem decrescente de predominância. O termo goethítico foi usado para percentual não predominante deste constituinte, e acima de 8%.

Observa-se que os concentrados foram produzidos objetivando teores de sílica em dois níveis, 1,1% e 1,7%, tendo em vista a qualidade desejada das pelotas.

Os resultados dos parâmetros avaliados pelo ensaio de adsorção de nitrogênio, método B.E.T., são apresentados na Tabela 2.

Observa-se que os concentrados oriundos de minérios do tipo especularítico martítico goethítico apresentaram variações pequenas do volume de poros (4,76 cm³/kg a 5,58 cm³/kg), do volume de microporos (0,87 cm³/kg a 1,0 cm³/kg) e de superfície específica B.E.T. (1,96 m²/g a 2,37 m²/g). Já os concentrados de minérios do tipo martítico especularítico goethítico apresentaram

variação um pouco maior do volume de poros (5,09 cm³/kg a 6,25 cm³/kg), do volume de microporos (0,94 cm³/kg a 1,15 cm³/kg) e de superfície específica B.E.T. (2,09 m²/g a 2,74 m²/g).

No entanto, a análise estatística comparativa mostrou que as variabilidades dos dois tipos de concentrado devem ser consideradas iguais, e que o tipo martítico especularítico goethítico apresenta valores ligeiramente maiores que o especularítico martítico goethítico, da ordem de 10% em volume de poros, de 15% em volume de microporos, e de 14% em superfície específica B.E.T., certamente pela maior presença dos constituintes martita e goethita nesses concentrados. No tocante ao tamanho médio de poros ocorre maior dispersão de valores.

A Figura 1 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção das amostras ensaiadas de concentrado.

Tabela 2. Resultados dos parâmetros avaliados pelo ensaio de adsorção de nitrogênio – método B.E.T.⁽⁶⁾

Amostra		Volume de poros (cm ³ /kg)	Diâmetro médio de poros (Å)	Diâmetro máximo de poros (Å)	Volume de microporos (cm ³ /kg)	Densidade (g/cm ³)	Superfície específica B.E.T. (m ² /g)
EMG	01	5,58	94,11	834	1,00	4,85	2,37
	02	4,76	96,86	804	0,87	4,91	1,96
	03	5,18	96,79	862	0,94	4,87	2,14
	04	4,99	94,41	813	0,92	4,80	2,11
	05	4,85	95,29	796	0,90	4,91	2,03
	Média	5,07	95,49	822	0,91	4,87	2,12
	D.Padrão	0,32	1,29	26,57	0,05	0,05	0,15
MEG	06	6,25	98,33	822	1,12	4,85	2,54
	07	5,96	86,97	817	1,15	4,82	2,74
	08	5,20	99,79	817	0,94	4,88	2,09
	09	5,64	91,85	834	1,09	4,86	2,46
	10	5,54	92,66	832	1,03	4,85	2,39
	11	5,09	91,94	820	0,98	4,89	2,21
	12	5,16	85,88	858	1,08	4,92	2,40
	Média	5,55	92,49	828	1,05	4,87	2,41
	D.Padrão	0,44	5,20	14,67	0,08	0,03	0,21

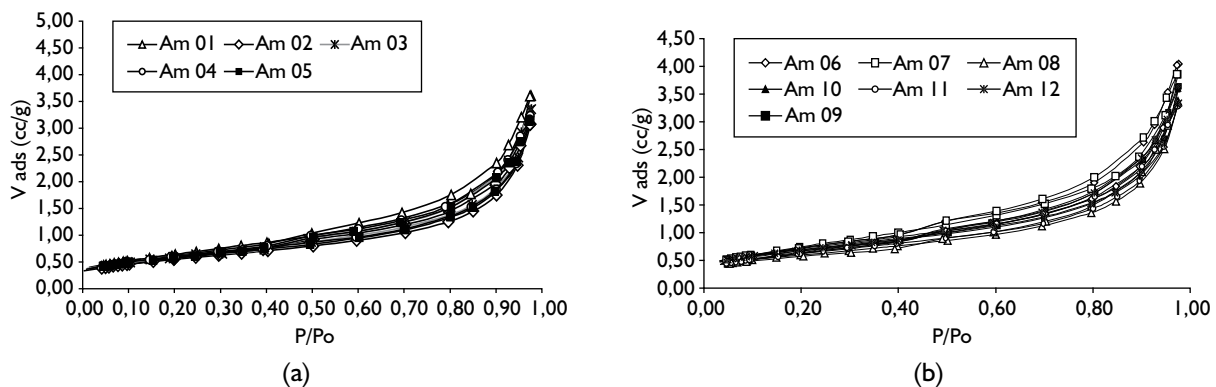


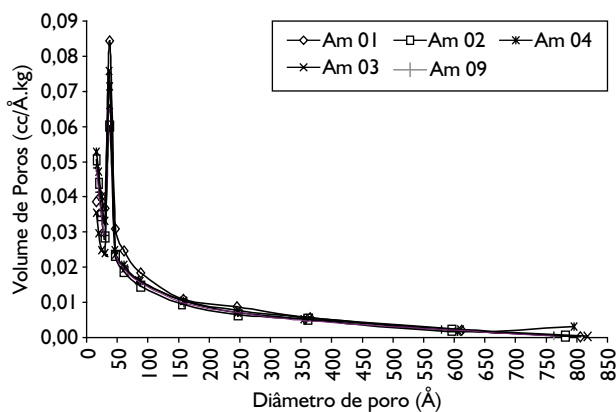
Figura 1. Isotermas de adsorção-dessorção, com N₂ a 77 K, obtidas para as amostras de concentrado.⁽⁶⁾ a) Minério especularítico martítico goethítico; e b) minério martítico especularítico goethítico.

Essas isotermas podem ser classificadas como sendo do tipo II (classificação IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry). Pela forma estreita e inclinada da histerese apresentada na dessorção, são classificadas como do tipo H3, indicativa da presença de microporos mais largos e principalmente de mesoporos/macroporos na forma de fendas ou placas paralelas, de acordo com Lecloux.⁽⁸⁾

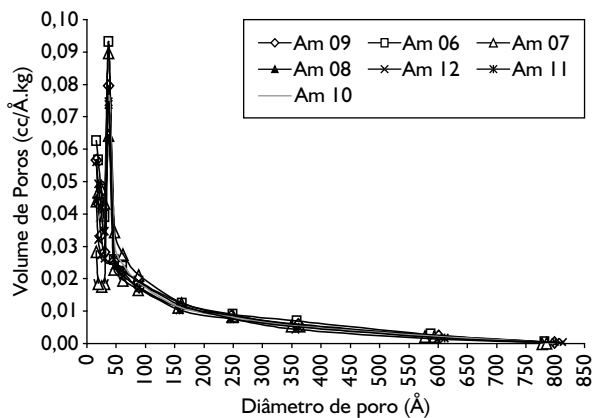
A classificação no tocante a tamanho de poros é especificada como a largura média, ou seja, a distância média entre duas paredes opostas, e segue recomendações da IUPAC, como sendo:

- Microporos – poros de largura interna menor que 2 nm (20 Å);
- Mesoporos – poros de largura interna entre 2 nm e 50 nm (20 Å e 500 Å);
- Macroporos – poros de largura interna maior que 50 nm (500 Å).

A forma estreita e inclinada da isoterma é indicativa de pequena distribuição de tamanho de poros. Tal distribuição pode ser verificada na Figura 2, para ambos os tipos de concentrados. Observa-se que há um pequeno volume de microporos largos, com diâmetro (ou distância entre placas paralelas) de 18 Å, apresentando um máximo de volume de mesoporos com diâmetro próximo de 37 Å, e pequeno volume de macroporos que se estendem até cerca de 850 Å.



(a)



(b)

Figura 2. Distribuição de tamanho de poros das amostras de concentrado.⁽⁶⁾ a) Minério especularítico martítico goethítico; e b) minério martítico especularítico goethítico.

4 CONCLUSÕES

O método de adsorção de nitrogênio usando a técnica B.E.T. mostrou-se como uma alternativa adequada para a caracterização dos parâmetros intrínsecos de porosidade e superfície específica de concentrados de minérios de ferro;

- As isotermas de adsorção–dessorção obtidas são do tipo II e apresentam histerese do tipo H3, que estão associadas a mesoporos em forma de fendas ou placas paralelas;
- As distribuições de tamanho de poros revelaram poucos microporos com tamanho próximo ao limite superior da faixa (20 Å) e, na maioria dos casos, presença de mesoporos com o máximo de volume em torno de 37 Å, estendendo até cerca de 850 Å de diâmetro; e
- As amostras de concentrado foram classificadas em apenas duas tipologias: especularítico martítico goethítico e martítico especularítico goethítico. A análise estatística comparativa permite concluir, com 95% de certeza, que as variâncias são iguais e que os concentrados de minérios martíticos especularíticos goethíticos apresentam valores médios ligeiramente maiores que os especularíticos martíticos goethíticos: 10% em volume de poros, 15% em volume de microporos e 14% em superfície específica B.E.T., certamente pela maior presença de martita e goethita.

Agradecimentos

Os autores expressam os agradecimentos ao Núcleo de Valorização de Materiais Mineraiis - NVMM pela infra-estrutura disponibilizada e ao Geólogo Dominique Daman pelo apoio técnico dispensado.

REFERÊNCIAS

- 1 COSTA, A.G.D.; ROCHA, J.M.; BONFIOLI, L.; VIEIRA, C.B. A importância do modelamento geológico-tipológico no controle de qualidade dos concentrados e pelotas de minério de ferro da Samarco Mineração S.A. In: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO, 29., 1998, Belo Horizonte. **Anais...** São Paulo: ABM, 1998. p. 545-54.
- 2 SÁ, K.G.; COSTA, G.M.; VIEIRA, C.B. Estudo da influência da mineralogia sobre a resistência a compressão de pelotas para processos de redução direta. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO, 4., 2003, Ouro Preto. **Anais...** São Paulo: ABM, 2003. p. 527-34
- 3 KLEIN, M.S. Influência da matriz de minérios sobre a redutibilidade de pelotas de minério de ferro de alta sílica e alta basicidade. 2003. 138 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto, 2003.
- 4 VIEIRA, C.B.; ROSIÈRE, C.A.; SESHADRI, V.; ASSIS, P.S.; COELHO, L.H.; PENA, E.Q. Geometallurgical approach for agglomeration in the iron and steel industry. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON BENEFICIATION, AGGLOMERATION AND ENVIRONMENT, 1999, Bhubaneswar. **Proceedings...** Bhubaneswar: Allied, 1999. p. 3-9.
- 5 FERREIRA, C.M. Método de caracterização tecnológica de minério: diretrizes para aplicação a minérios de ferro *sinter feed* e *pellet feed*. In: WORKSHOP SOBRE GEOLOGIA ESTRUTURAL DE MINÉRIO DE FERRO, 1993. **Boletim SBG**, v. 12, p. 374-5, 1993.
- 6 PENA, E.Q. Caracterização dos parâmetros intrínsecos de porosidade e de superfície específica de *pellet feed* de minérios de ferro do quadrilátero ferrífero empregando o método de adsorção de nitrogênio. 2002. 78 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto, 2002.
- 7 ROSIÈRE, C.A.; VIEIRA, C.B.; SESHADRI, V.; CHEMALE JR., F. Classificação genética de minérios de ferro: problemas e vícios: proposta de uma classificação tipológica para a indústria. In: SEMINÁRIO DE REDUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO, 28., 1997, Vitória. **Anais...** São Paulo: ABM, 1997. p. 295 -302.
- 8 LECLOUX, A.J. Texture of catalysts. In: ANDERSON, J.R.; BOUDART, M. (Orgs.). **Catalysis, science and technology**. Berlin: Springer-Verlag, 1981. V. 2, cap. 4.

Recebido em: 27/03/07

Aceito em: 09/04/08

Proveniente de: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO, 7., 2006, Ouro Preto, MG. São Paulo: ABM, 2006.