

ESTUDO DA POROSIDADE DE HEMATITAS ORIGINÁRIAS DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO E DE CARAJÁS¹

Andréia Bicalho Henriques²
Antônio Eduardo Clark Peres³
Paulo Roberto Gomes Brandão⁴

Resumo

Os principais depósitos minerais ferríferos brasileiros são distribuídos em dois núcleos: a Província Mineral do Quadrilátero Ferrífero e a Província Mineral Carajás, cada uma delas apresentando uma metalogenia peculiar. Com o objetivo de entender melhor a porosidade em amostras de hematita originárias do Quadrilátero Ferrífero e de Carajás pretendeu-se neste trabalho: identificar os minerais presentes e quantificar pelo método de refinamento Rietveld, caracterizar os parâmetros de porosidade utilizando as técnicas de porosimetria de adsorção-condensação gasosa e porosimetria de intrusão de mercúrio. As principais fases minerais identificadas por DRX foram na amostra hematita compacta: hematita; na amostra hematita especular: hematita e quartzo; na amostra hematita martítica: hematita e quartzo; na amostra hematita mista Carajás: hematita, goethita e gibbsita. Todas as amostras se apresentaram mesoporosas e macroporosas, sendo que a hematita mista Carajás apresentou maior volume de poros dentre as amostras estudadas. A hematita martítica apresentou volume de poros superior à hematita compacta e hematita especular. Conseqüentemente, a hematita mista Carajás apresentou maior área superficial (5,2 m²/g). As áreas superficiais das demais amostras foram menores: hematita martítica - 1,8 m²/g; hematita compacta - 0,81 m²/g; e hematita especular - 0,80 m²/g. A amostra hematita mista Carajás apresentou maior porosidade total: 26,31%.

Palavras-chave: Hematita; Caracterização; Porosimetria.

STUDY OF THE POROSITY OF HEMATITE FROM THE IRON QUADRANGLE AND CARAJÁS

Abstract

The main minerals Brazilian iron deposits are divided into two sections: the Mineral Province of Iron Quadrangle and Carajás Mineral Province, each featuring a distinctive metallogeny. In order to better understand the porosity of hematite in samples originated from the Iron Quadrangle and Carajás, this work aimed to identify and quantify the minerals by Rietveld refinement method, to characterize the parameters of porosity using the techniques of adsorption and condensing gas porosimetry, and mercury intrusion porosimetry. The main mineral phases identified by XRD in the compact hematite sample were: hematite; in the specular hematite sample: hematite and quartz; in the martite-hematite sample: hematite and quartz; in the mixed Carajás hematite sample: hematite, goethite, and gibbsite. All samples showed mesoporous and macroporous range, and mixed Carajás hematite showed the highest pore volume among the samples studied. The martite-hematite presented higher pore volume than compact hematite and specular hematite. Consequently, the mixed Carajás hematite presented the largest surface area (5.2 m²/g). The surface areas of the remaining samples were lower: martite-hematite – 1.8 m²/g, compact hematite – 0.81 m²/g, and specular hematite – 0.80 m²/g. The sample mixed Carajás hematite had a higher total porosity: 26.31%.

Key words: Hematite; Characterization; Porosimetry.

¹ Contribuição técnica ao 67^o Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

² Eng. Minas, Doutorado Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Brasil.

³ Eng. Metalurgista, Professor Associado, Depto. de Engenharia Metalúrgica, UFMG, Brasil.

⁴ Eng. Minas, Professor Emérito, Depto. de Engenharia de Minas, UFMG, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

A hematita, óxido de ferro (Fe_2O_3), é o principal mineral-minério de ferro. O Brasil tem grandes jazidas em Minas Gerais (Quadrilátero Ferrífero) e Pará (Serra dos Carajás). Parte das reservas nacionais de minério de ferro apresentam teores elevados de sílica, que concentram-se principalmente nas frações mais finas. O processo de beneficiamento físico de minério de ferro da fração grossa é relativamente simples, constituindo-se basicamente de britagem e classificação para produção de um produto bitolado e de *sinter feed*, com baixos teores de sílica. Os finos oriundos da etapa de classificação apresentam teores elevados de sílica, cuja diminuição é possível através do processo de flotação e/ou separação magnética.

O óxido de ferro, hematita, ocorre sob diferentes formas: hematita compacta, hematita especular, hematita porosa e ainda martita, todas originadas em diferentes gerações e com clara relação com o grau de metamorfismo e deformação sofridos ao longo de sua evolução geológica.^(1,2)

O presente trabalho estuda a composição mineralógica, a área superficial e porosimetria de amostras de hematita com diferentes texturas originárias do quadrilátero ferrífero e da Serra de Carajás.

O objetivo geral deste trabalho foi de estudar e compreender melhor a relação entre a composição mineralógica e a porosidade de hematitas de diferentes feições para melhor compreensão dos processos físico-químicos das etapas de beneficiamento mineral.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

As amostras de hematitas compacta, especular, martítica e mista Carajás foram coletadas em jazida no Quadrilátero Ferrífero e Serra dos Carajás.

2.2 Métodos

A identificação mineralógica foi feita através de difratometria de raios X num difratômetro Philips-PANalytical modelo Empryrean, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ e monocromador. A quantificação das fases foi realizada através do programa de *software* que utiliza o método de Rietveld, GSAS – General Structure Analysis System, desenvolvido por Allen C. Larson e Robert B. Von Dreele no laboratório Nacional de Los Alamos.

As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando o analisador de área superficial de adsorção e distribuição de tamanhos de poros através de adsorção-condensação de gás N_2 marca Quantachrome modelo Autosorb 1C. As amostras foram colocadas em células e submetidas previamente a desgaseificação, posteriormente pesadas e então levadas ao equipamento para a obtenção da área superficial, isotermas de adsorção e dessorção.

A porosimetria de intrusão de mercúrio – PIM – foi realizada num porosímetro de intrusão de mercúrio marca Micromeritics, modelo Autopore II, no Centro de Tecnologia em Ferrosos/Vale.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A principal fase mineral cristalina identificada por DRX nas amostras é a fase hematita. Os difratogramas indexados das amostras hematita compacta, hematita especular, hematita martítica e hematita mista Carajás são mostrados na Figura 1. As fases minerais identificadas por DRX nas amostras são apresentadas na Tabela 1, que também mostra a quantificação das fases pelo método matemático Rietveld. Na Tabela 1 observa-se que a amostra hematita Carajás tem goethita, que também é um mineral útil de ferro, numa concentração relevante 14,8%.

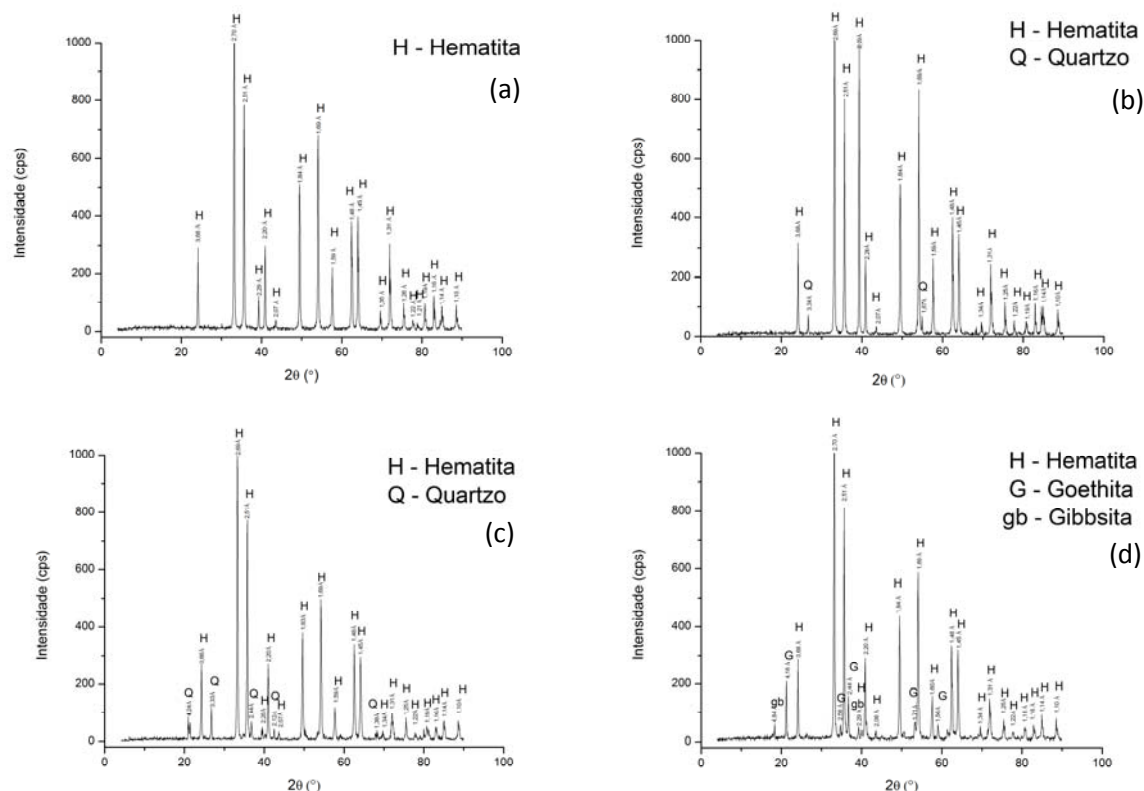


Figura 1. Difratogramas das amostras: (a) hematita compacta; (b) hematita especular; (c) hematita martítica; e (d) hematita mista Carajás. ($\lambda_{K\alpha 1} Cu = 1,54060 \text{ \AA}$).

Tabela 1. Quantificação das fases minerais cristalinas pelo método de Rietveld

Amostra	% fases (massa)			
	hematita	quartzo	goethita	gibbsita
hematita compacta	100,0	-	-	-
hematita especular	97,2	2,8	-	-
hematita martítica	92,0	8,0	-	-
hematita Carajás	81,5	-	14,8	3,7

3.1 Porosimetria de Adsorção/Condensação Gasosa

A Tabela 2 mostra as áreas superficiais específicas determinadas pelo método de BET multipontos na faixa entre 0,05 P/P₀ e 0,35 P/P₀ para as amostras minerais. A hematita mista Carajás apresentou área superficial maior (5,2 m²/g), devido à presença de um volume maior de poros; a área superficial específica da amostra hematita martítica foi de 1,8 m²/g; dentre os valores obtidos foi um valor intermediário. As áreas superficiais medidas das amostras hematita compacta, especular foram mais baixas (0,81 m²/g – hematita compacta; 0,80 m²/g – hematita especular).

As massas específicas foram determinadas através de picnômetro de hélio e deram valores aproximados do valor teórico para as amostras de hematitas compacta, especular e mista Carajás, valor teórico: 5,28 g/cm³. A massa específica da amostra hematita martítica apresentou um valor mais baixo que os teóricos devido ao fato da presença do mineral quartzo (valor teórico: 2,65 g/cm³) em concentrações mais elevadas, como será mostrado na Tabela 1 de quantificação de fases minerais cristalinas pelo método de Rietveld. A amostra hematita mista Carajás tem goethita em sua composição; por isso teve um valor mais baixo de massa específica: 4,74 g/cm³.

Todas as amostras apresentaram diâmetro médio de poros na faixa de 8 nm a 12 nm evidenciando a presença dominante de poros na faixa mesoporosa, conforme a classificação IUPAC.

Tabela 2. Áreas superficiais específicas, massa específica e diâmetro médio dos poros, volume total dos poros por adsorção (condensação) gasosa

Amostra	Área superficial específica (m ² /g)	Massa específica calculada (g/cm ³)	Diâmetro médio dos poros – BJH (nm)	Volume total dos poros – BJH (cm ³ /g)
hematita compacta	0,81	5,16	10,32	0,00209
hematita especular	0,80	5,13	8,61	0,00179
hematita martítica	1,8	4,83	13,68	0,00607
hematita mista Carajás	5,2	4,74	13,19	0,0171

As isotermas obtidas para todas as amostras de hematita em estudo são do tipo II (típica de materiais mesoporosos) (Figura 2). Comparando as curvas obtidas nota-se que algumas curvas exibem a histerese típica de materiais mesoporosos evidenciando o caráter macro e mesoporoso; em algumas amostras nota-se que as isotermas de dessorção são bem próximas das isotermas de adsorção: amostras hematita compacta, hematita especular, hematita martítica (comportamento macroporoso). Entretanto, para a amostra hematita mista Carajás, nota-se a presença de histerese mais acentuada, isto pode ser explicado pela presença do mineral goethita e pelos mais altos volumes totais de poros (1,71 x 10⁻² cm³/g) evidenciando a influência dos poros na faixa mesoporosa.

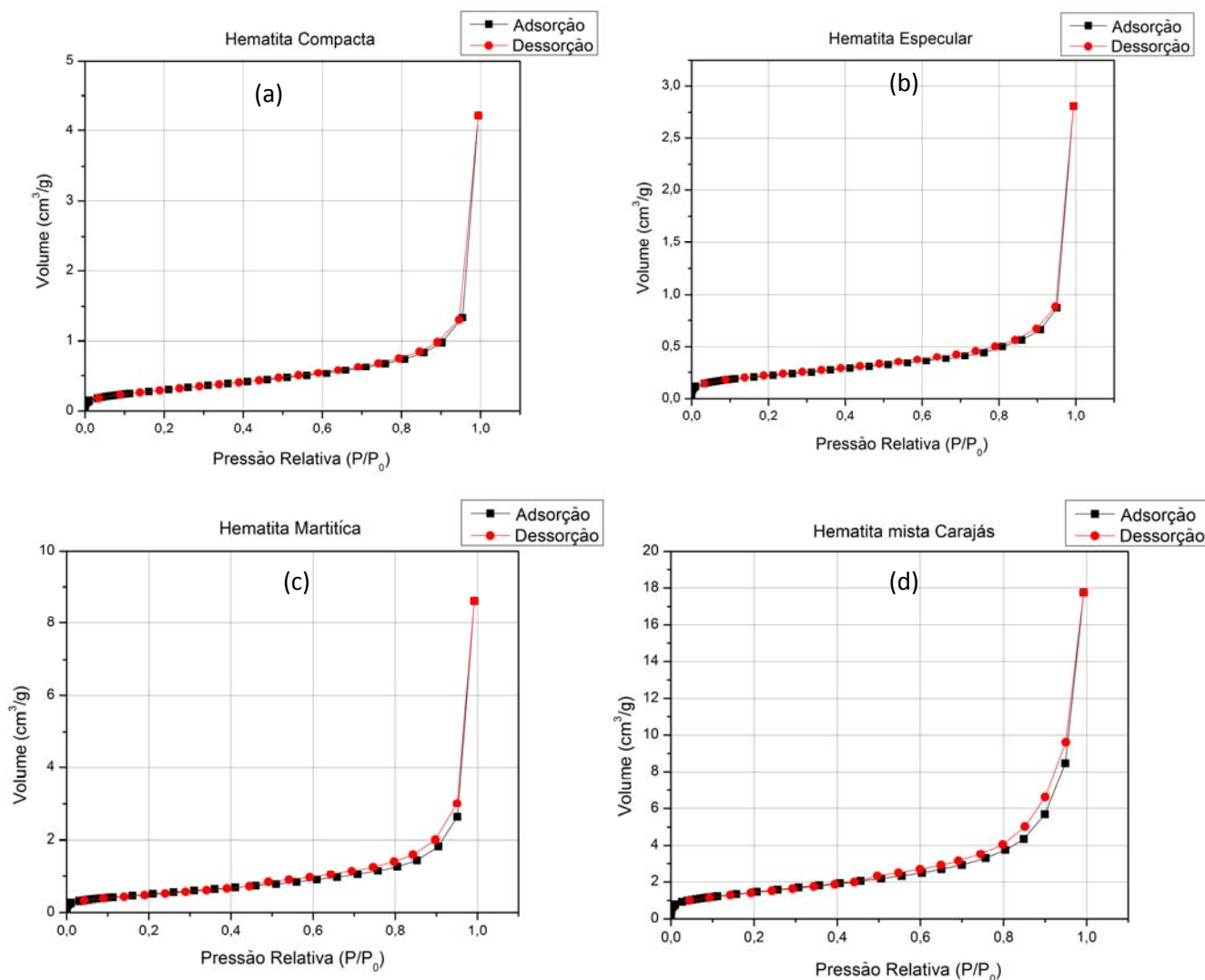


Figura 2. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das amostras de hematitas: (a) hematita compacta; (b) hematita especular; (c) hematita martítica; e (d) hematita mista Carajás.

As curvas de volumes cumulativos de poros versus diâmetro médio de poros obtidas por adsorção-dessorção de nitrogênio (modelo BJH) (Figura 3), exibem perfil semelhante evidenciado pelo aumento rápido do volume a partir de poros com diâmetros superiores a 10 nm. Pode-se observar que todas as amostras apresentam uma fração pequena de poros na faixa mesoporosa (poros com diâmetros maiores que 2 nm e inferiores a 50 nm) e uma fração maior de poros na faixa macroporosa (segundo a classificação IUPAC), sendo que a hematita mista Carajás apresentou maior volume de poros dentre as amostras estudadas, ($1,71 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{g}$). A hematita martítica apresentou volume de poros superior à magnetita, hematita compacta e hematita especular. A Figura 3 mostra as curvas de volumes cumulativos de poros versus diâmetro médio de poros obtidos por adsorção-dessorção gasosa, utilizando nitrogênio, para as amostras. Nas curvas de volumes cumulativos apresentadas pode-se observar que quanto mais gás adsorvido (eixo da ordenada - y) mais porosa é a amostra.

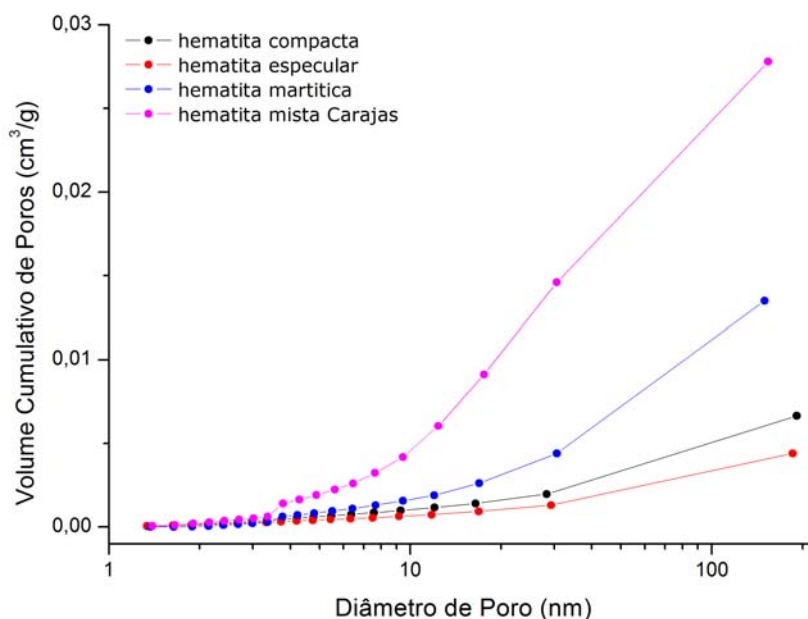


Figura 3. Curvas de volumes cumulativos de poros versus diâmetro de poros obtidas por adsorção-dessorção gasosa para as amostras de hematita, goethita e magnetita.

Em todas as amostras observou-se a presença de material macroporoso evidenciado pelo rápido crescimento do volume de poros acima de 100 nm. Nota-se a ampla faixa de distribuição de tamanho de poros e tendência predominante de poros na faixa meso e macroporosa.

Analisando a Figura 4 observa-se que as amostras exibem poros numa ampla faixa de tamanhos, sendo que a hematita mista Carajás apresentou distribuição numa ampla faixa com um pico em torno de 4 nm. De forma semelhante, a hematita martítica também apresentou um pico em torno de 4 nm. As hematitas especular e compacta apresentaram curvas de distribuição de tamanho de poros muito semelhantes, não havendo diferença significativa entre elas.

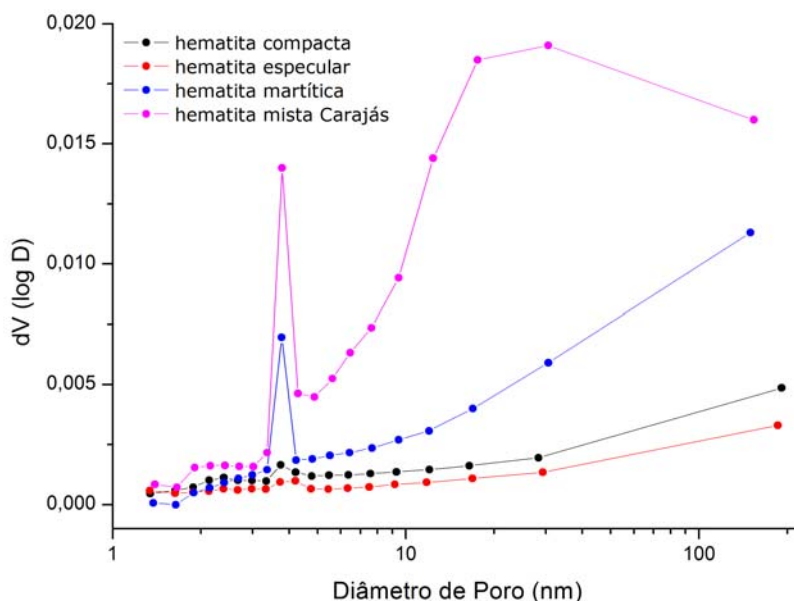


Figura 4. Curvas de distribuição de tamanho de poros segundo o método de BJH: derivada do volume dessorvido versus diâmetro de poros.

3.2 Porosimetria de Intrusão de Mercúrio - PIM

A Figura 5 mostra o volume cumulativo obtido por porosimetria intrusiva de mercúrio para as amostras de hematita compacta, hematita especular, hematita martítica, hematita mista Carajás. A hematita mista Carajás apresentou maior volume cumulativo na faixa de macroporos inferiores a 1 μm . O diâmetro médio dos poros encontrados para a hematita mista Carajás foi $5,48 \times 10^{-2} \mu\text{m}$ (Tabela 3). A hematita especular (diâmetro médio dos poros $1,94 \times 10^{-1} \mu\text{m}$) apresentou maior volume cumulativo que a hematita martítica (diâmetro médio dos poros $1,71 \times 10^{-1} \mu\text{m}$) que, por sua vez, foi superior à hematita compacta (diâmetro médio dos poros $8,32 \times 10^{-2} \mu\text{m}$). Os valores dos diâmetros médios de poros mostram a natureza macroporosa das amostras.

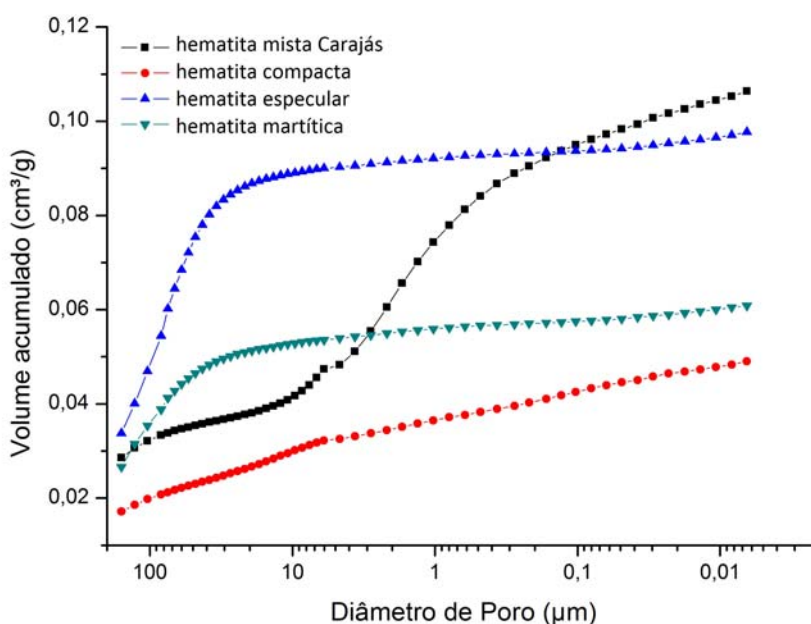


Figura 5. Curvas de volume cumulativo de poros versus diâmetro de poros obtidos por porosimetria intrusiva de mercúrio para as amostras.

Tabela 3. Áreas superficiais específicas, massa específica e diâmetro médio dos poros, volume total dos poros e porosidade por PIM

Amostra	Área total dos poros (m^2/g)	Densidade aparente (g/cm^3)	Diâmetro médio dos poros (μm)	Volume total de intrusão (cm^3/g)
hematita compacta	2,48	5,06	0,083	0,050
hematita especular	2,03	5,33	0,194	0,099
hematita martítica	1,44	5,24	0,171	0,061
hematita mista Carajás	3,90	4,81	0,111	0,108

Quanto maior o volume intrudido significa que mais poros estão presentes nas amostras, sendo assim, a amostra que apresentou maior porosidade na faixa macroporosa foi a hematita mista Carajás. Como pode ser visto na Tabela 3, o volume total de intrusão para a hematita mista Carajás foi de $1,08 \times 10^{-1} \text{cm}^3/\text{g}$. É

relevante ressaltar que na composição da amostra está presente o mineral goethita, com menor porcentagem.

A Figura 6 mostra que a hematita mista Carajás apresentou distribuição bimodal na faixa macroporosa. Mediante a comparação das curvas de distribuição de tamanho de poros, observa-se que a hematita compacta, a hematita martítica e a hematita especular apresentam curvas semelhantes, sendo que a hematita especular apresenta um pico de máximo em torno de 100 μm .

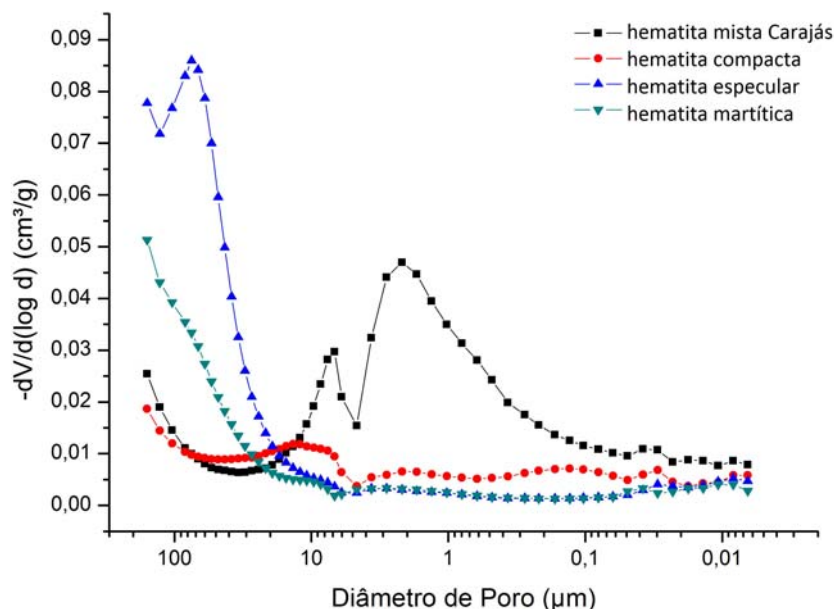


Figura 6. Curvas de distribuição de volume incremental (restrito) de poros versus diâmetro de poros obtidas por porosimetria intrusiva de mercúrio (PIM) para as amostras.

As técnicas de picnometria de mercúrio e de hélio foram utilizadas para obtenção das porosidades totais e das densidades aparentes e verdadeiras das amostras estudadas (Tabela 4). Através das densidades aparentes e verdadeiras calculou-se a porosidade total em porcentagem para as amostras. A amostra hematita mista Carajás apresentou maior porosidade total: 26,31%. As demais amostras apresentaram porosidade total na seguinte ordem decrescente: hematita especular: 13,08%, hematita compacta: 10,25% e hematita martítica: 2,54%.

Tabela 4. Densidades aparentes e verdadeiras

	Densidade aparente (g/cm ³)	Densidade verdadeira (g/cm ³)	Porosidade* (%)
hematita compacta	4,64	5,16	10,25
hematita especular	4,46	5,13	13,08
hematita martítica	4,71	4,83	2,54
hematita mista Carajás	3,50	4,74	26,31

$$\text{Porosidade} = \frac{\rho_{\text{verdadeira}} - \rho_{\text{aparente}}}{\rho_{\text{verdadeira}}} \times 100$$

*

4 CONCLUSÃO

Todas as amostras apresentaram frações de poros significativas nas faixas mesoporosa e macroporosa, sendo que a hematita mista Carajás apresentou maior volume de poros dentre as amostras estudadas, o que pode ser explicado pela presença do mineral goethita na composição da amostra. A hematita martítica apresentou volume de poros superior à hematita compacta e a hematita especular. A hematita mista Carajás apresentou maior volume de poros dentre as amostras estudadas, seguida pela hematita martítica, compacta e especular. A amostra hematita mista Carajás apresentou maior porosidade total: 26,31%.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Samarco, CSN, Vale e ArcelorMittal por cederem as amostras.

Os autores agradecem ao MCT/CT-Mineral/Vale/CNPq.

REFERÊNCIAS

- 1 HENRIQUES, A. B., Caracterização e estudo das propriedades eletrocinéticas de minerais de ferro: hematita, goethita e magnetita. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 208p (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), 2012.
- 2 Klein, C., Mineral Science, 2^a edição, New York, p.380-382, 2001.