

CAPÍTULO 5 – ANÁLISE MICROGRANULOMÉTRICA – MALVERN E SEDIGRAPH

Silvia Cristina Alves França

Engenheira Química/UFS, Mestre e Doutora em
Engenharia Química/COPPE/UFRJ
Tecnologista III do CETEM/MCT

Hudson Jean Bianchini Couto

Engenheiro Químico/UFRRJ, Mestre e Doutor em
Engenharia Química/COPPE/UFRJ
Pesquisador do CETEM/MCT

1. INTRODUÇÃO

Tamanho de partícula é uma variável de grande interesse para muitos processos, com impacto direto na qualidade do produto final. Analisadores da distribuição de tamanhos de partículas são empregados para o controle da produção de pós em todas as situações onde o estado da distribuição é determinante para o processamento ou qualidade do produto.

As partículas são estruturas tridimensionais, em sua maioria irregulares, polidispersas (de vários tamanhos) e com diferentes propriedades físico-químicas. No entanto, os métodos correntemente empregados para determinação do tamanho de uma partícula fornecem como resposta um número, com o qual se pretende representar essa grandeza física (Santos *et al.*, 2004). A esfera é a única forma geométrica passível de ser completamente representada por um único número no espaço tridimensional.

Uma dada partícula pode ser representada por diferentes esferas, com base em uma das suas diferentes propriedades, tais como: maior ou menor dimensão, área projetada, área superficial, volume, velocidade de sedimentação, massa, dentre outras. O princípio da esfera equivalente consiste em relacionar alguma dessas propriedades com o diâmetro de uma esfera (Allen, 1997).

Como exemplo (Figura 1), uma esfera de diâmetro igual a $39\ \mu\text{m}$ tem o mesmo volume de uma partícula cilíndrica de diâmetro e comprimento iguais a $20\ \mu\text{m}$ e $100\ \mu\text{m}$, respectivamente.

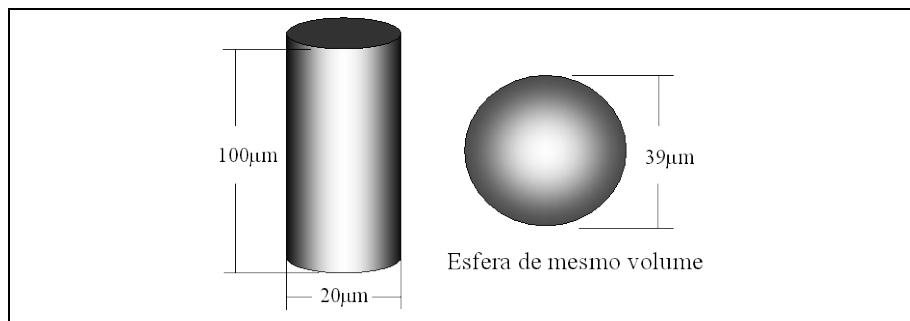


Figura 1 – Princípio da esfera equivalente: esfera de mesmo volume (Rawle, 2002).

Portanto, ao relacionar diferentes propriedades de uma mesma partícula a um diâmetro de esfera equivalente, podem ser obtidos diferentes valores deste parâmetro, como ilustrado na Figura 2.

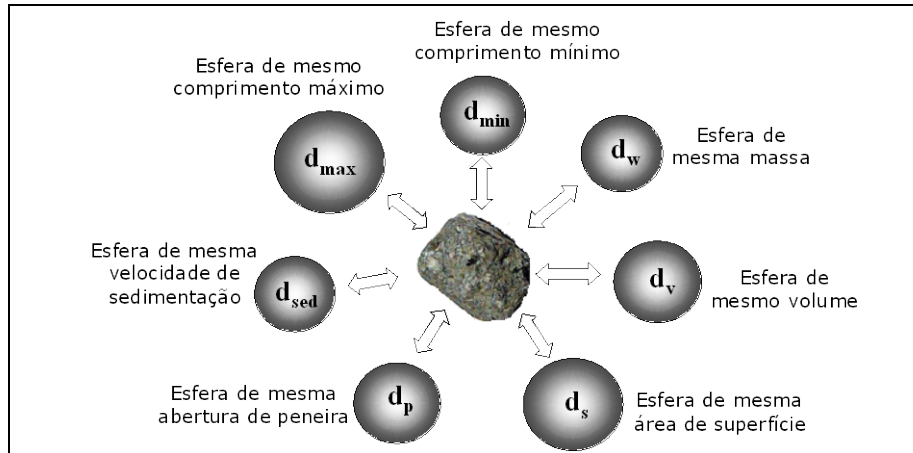


Figura 2 – Diâmetros equivalentes para uma mesma partícula (Rawle, 2002).

A análise granulométrica de um material compreende parte da sua caracterização, por meio da determinação do tamanho de partículas e da frequência com que ocorrem em uma determinada faixa de tamanhos. Na área de tratamento de minérios a sua importância é verificada na determinação do grau de liberação dos minerais de ganga e em outras etapas do beneficiamento como na eficiência de peneiramento, curvas de partição dos classificadores, e ainda, no controle das especificações do produto final (Lima e da Luz, 2001).

Partículas, de um modo geral, podem apresentar diferentes formas e esta característica irá influenciar diretamente algumas das suas propriedades como o empacotamento e a fluidez.

Neste capítulo serão descritos os procedimentos básicos para a determinação de tamanho de partículas, utilizando dois equipamentos: o *Malvern Mastersizer*, que se baseia na técnica de espalhamento de luz e o *Sedigraph*, baseado na sedimentação gravitacional de partículas.

2. DETERMINAÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS UTILIZANDO O EQUIPAMENTO MALVERN

A análise granulométrica realizada no equipamento Malvern, que utiliza a técnica de espalhamento de luz laser de baixo ângulo (LALLS - *Low Angle Laser Light Scattering*), conhecida genericamente por “espalhamento de luz”, surgiu na metade dos anos 70 e sua instrumentação teve grande desenvolvimento nos últimos 20 anos (Rawle, 2002). Este método de análise de tamanho de partículas, também conhecido como difração laser, consiste na medição dos ângulos de difração do raio laser, que são relacionados ao diâmetro da partícula.

Atualmente, é a técnica mais utilizada na determinação do diâmetro de partículas devido à possibilidade de medidas em diversos meios: ar, suspensões, emulsões e aerossóis. Possui amplitude de 0,01 a 3500 μm , dependendo do equipamento, sendo a faixa de aplicação recomendada de 0,1 a 3000 μm (ISO13320, 1999). Permite a reprodutibilidade dos resultados pela integração de várias médias individuais e possibilita a fácil verificação da calibração por meio de materiais padrão.

Como desvantagens, esta técnica recente requer equipamentos de difração laser de custo relativamente alto e possui dificuldade de aplicação para materiais com dimensões superiores a 2 mm, devido aos ângulos de espalhamento serem muito pequenos.

No método de difração laser, as partículas grossas espalham o raio a menores ângulos e vice-versa. É empregado o laser (fonte de luz de comprimento de onda fixo, comumente $\lambda=0,63 \mu\text{m}$) e detectores para espalhamento da luz, que emitem mensagens para um computador que calcula e fornece os resultados. A Figura 3 ilustra o processo de difração laser ocorrido durante a análise do tamanho de partículas.

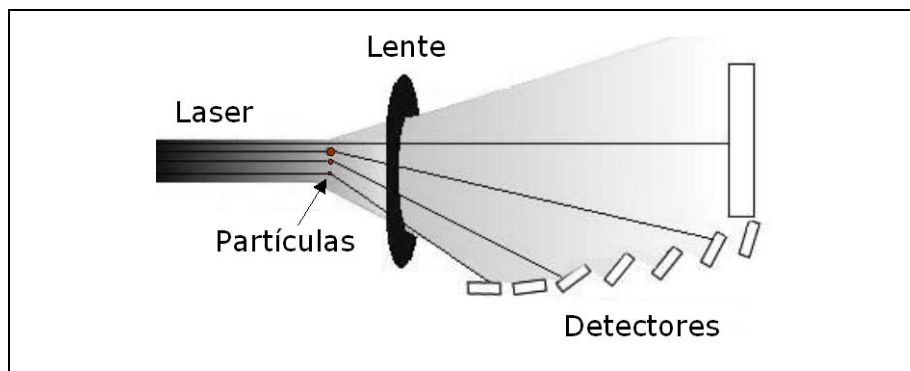


Figura 3 – Representação da difração laser ocorrida durante a análise do tamanho de partículas.

Características do Equipamento

A determinação de tamanho de partículas utilizando o equipamento da Malvern Instruments® será descrita, especificamente, para o modelo Malvern Mastersizer MicroPlus, MAF 5001, que possui faixa de diâmetro de 0,05 a 550 μm . A Figura 4 ilustra uma foto do equipamento Malvern.



Figura 4 – Foto do equipamento Malvern Mastersizer MicroPlus, MAF 5001 (Laboratório de Sistemas Particulados, PEQ/COPPE/UFRJ).

Preparação das Amostras

Deve-se tomar cuidado na amostragem do material a ser analisado, garantindo que a amostra a ser analisada seja representativa. Se a amostra estiver estocada em um frasco ou contêiner qualquer, a recomendação (manual do equipamento: *Getting Started*) é a seguinte: segure o frasco com as mãos na posição horizontal e gire-o continuamente, mudando sua orientação. Esse procedimento irá garantir uma boa mistura da amostra antes da análise.

Escolha do Dispersante (Meio de Suspensão)

A primeira escolha a ser feita antes da análise de uma amostra no Malvern é a do dispersante que será usado. A função do dispersante é promover a separação dos aglomerados de partículas, evitando erros nas medidas de tamanho. O dispersante mais utilizado é a água e será usado sempre que possível, desde que a amostra não seja solúvel nesse dispersante. Caso isso não seja conhecido, um teste pode ser feito adicionando uma pequena quantidade da amostra em um béquer com água. Agite um pouco e observe se houve solubilização: em caso negativo, a água poderá ser utilizada; em caso positivo, deve-se escolher outro dispersante (ex. um álcool) e fazer o teste novamente.

O dispersante pode ser qualquer líquido que seja límpido e opticamente uniforme no comprimento de onda de 633 nm (utilizado na análise), desde que não interaja com a amostra mudando seu tamanho original, como por exemplo, por inchamento. Uma lista contendo informações sobre diversos dispersantes comumente utilizados encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Dispersantes utilizados e seus respectivos índices de refração na ordem decrescente de uso (Malvern, 1996a)

Dispersante	Índice de Refração	Dispersante	Índice de Refração
Água	1,33	Acetona	1,36
Etanol	1,36	Butanona	1,38
Álcoo isopropílico	1,39	Hexano	1,38

Em alguns casos, por exemplo, quando a amostra flutua sobre a superfície do dispersante, dificultando a suspensão do material, é recomendado o uso de surfatantes ou outros aditivos para contornar esse problema. Além disso, pode ser utilizado o ultra-som do equipamento para ajudar a dispersar melhor a amostra, principalmente quando se observa, por inspeção visual, a formação de aglomerados no dispersante. Neste caso, o uso do ultra-som durante dois minutos poderá ser suficiente para promover a dispersão desses aglomerados.


O equipamento Malvern possui um manual de operação (*Sample Dispersion & Refractive Index Guide*) disponível para consulta, contendo uma lista de dispersantes e seus índices de refração, aditivos e tempo de uso do ultra-som (quando necessário) recomendado para diversos materiais.

Procedimento de Análise

Nesta seção será descrito o procedimento de análise para determinação da distribuição de tamanhos de partículas em amostras, de acordo com a seqüência abaixo.

- (i) Ligar o estabilizador, o computador e o equipamento Malvern, nesta seqüência.

No equipamento, pressionar o botão **On/Off** para cima (localizado na parte de trás inferior), e observar que as luzes do painel do equipamento acenderão. O equipamento deverá permanecer ligado por aproximadamente 30 minutos, antes do início das medidas.

- (ii) Na área de trabalho do computador, iniciar o programa de leitura e análise do equipamento Malvern clicando no ícone  Mastersizer Microplus.

- (iii) Abrir o arquivo onde serão armazenados os resultados da análise.

Clicar no ícone Alt+2 no topo da tela do computador ou em **File > Open Sample File and Record**, uma janela se abrirá.

Em **Files**: escolher o arquivo onde será gravada a análise e clicar em **Ok**.

(iv) Identificar a amostra.

Clicar no ícone Alt+3 ou em **Measure > Document**, uma janela se abrirá.

Em **Sample Name** digitar o nome da amostra e, opcionalmente, em **Notes** as condições da análise, como por exemplo, velocidade da bomba, tempo e potência de ultra-som, aditivo usado, etc. e clicar em **Ok**.

(v) Preparar para o alinhamento do aparelho.

Colocar o dispersante no béquer do aparelho (aproximadamente 500 mL).

Baixar a haste de agitação da suspensão até cerca de 1,5 cm entre a ponta da hélice e o fundo do béquer.

Ligar a bomba de circulação (primeiro botão no display do aparelho – **Pump Speed**) em rotação suficiente para manter a amostra em suspensão. Valor normalmente utilizado: 2500 rpm.

(vi) Iniciar o Alinhamento.

Clicar no ícone Alt+4 ou em **Measure > Align**, uma janela se abrirá.

Verificar o nível de potência do equipamento **Laser Power**, que deve estar entre 65 e 85 (a barra no centro da janela deve atingir a cor verde).

Desmarcar a opção **Pause at Each Stage**, caso esteja selecionada, e pressionar a barra de espaço.

Esperar o alinhamento enquanto estiver aparecendo **aligning...** no rodapé da janela.

Se aparecer a mensagem: **The Electrical Background is Invalid**, ignorar e clicar em **Ok** para manter o background anterior (sinal elétrico obtido com o espalhamento de luz no dispersante sem amostra).

Realizar a Análise

- (i) Após o alinhamento, quando aparecer no rodapé da janela o índice de obscuração (**Obscuration**), que deverá estar entre 0 a 0,1% no máximo, adicionar a amostra no béquer pouco a pouco com uma espátula, até que o índice de obscuração fique entre 10 – 30% (a barra ao lado atinge a cor verde), que é a faixa correspondente de concentração de partículas ideal para a análise.
- (ii) Ligar o ultra-som do equipamento (segundo botão no display do aparelho – **Ultrasonic Displacement**), quando necessário, durante o tempo recomendado, geralmente na potência máxima.
- (iii) Pressionar a barra de espaço e pronto, a análise está feita.

Para repetir a análise basta clicar no ícone verde escrito **GO** (A+S+2), no topo da tela do computador, ou ir em **Measure > Sample** e depois clicar em **Ok** após cada leitura (o equipamento está programado para fazer três medidas consecutivas de análise granulométrica).

Obs. O número de leituras pode ser alterado no ícone do lado esquerdo de **GO** (A+S+1) ou em **Setup > Measurements Sequence**.

Para selecionar apenas as análises de interesse e remover do gráfico análises anteriores, clicar novamente no ícone Alt+2, selecionar as análises em **Records**, clicar em **Ok** e, por fim, em **Yes**, na mensagem que aparecerá.

No Quadro 1 são citados alguns procedimentos necessários à boa execução das análises granulométricas, utilizando o equipamento *Particle Sizer* da Malvern.

Quadro 1 – Procedimentos, materiais e equipamentos utilizados em testes de determinação da análise granulométrica utilizando o equipamento Malvern

ITEM	DISCRIMINAÇÃO
1	Proceder à limpeza de toda a área de trabalho, bem como dos equipamentos a serem utilizados nos testes. Ao final de cada teste deixá-los todos limpos e em perfeitas condições operacionais.
2	Lembrar de ligar o equipamento Malvern pelo menos 20–30 minutos antes de realização das análises.
3	Verificar a disponibilidade do dispersante que será utilizado na análise, de acordo com o item 2.2 apresentado anteriormente. Geralmente o dispersante é a água, que deverá ser filtrada.
4	Certificar que durante o alinhamento não haja bolhas no béquer durante a circulação do dispersante. Caso ocorra, recomenda-se a diminuição da velocidade de rotação até a eliminação das bolhas e aumento para o valor original, antes do alinhamento.
5	Entre a análise de uma amostra e outra, fazer a limpeza do interior do sistema de circulação da suspensão (lentes, mangueiras, etc.). Para isso, utilizar um béquer com dispersante puro, deixar circulando no sistema durante aproximadamente 1 minuto e, em seguida, descartar esse líquido.

Informações Úteis

Análise granulométrica de efluentes líquidos e emulsões

O equipamento Malvern permite fazer análise granulométrica de pós já dispersos em um líquido, como é o caso de efluentes líquidos, ou de gotículas de um líquido emulsionadas em outro líquido, por exemplo, emulsões óleo-água. Isto é possível dentro das limitações do equipamento: faixa granulométrica, concentrações de partículas, tipo de efluente ou emulsão, etc.

Para isso, o procedimento de análise é o mesmo apresentado anteriormente no item 2.3, com diferença apenas no item 2.4, que trata da realização da análise, como segue.

- (i) Após o alinhamento, quando aparecer no rodapé da janela o índice de obscuração (**Obscuration**), desligar a bomba de circulação (**Pump Speed**), levantar a haste de agitação e esperar o dispersante (normalmente água) escoar totalmente.
- (ii) Em seguida descartar o dispersante do béquer e substituir pelo efluente ou emulsão, baixar a haste de agitação e ligar a bomba novamente. Verificar se o índice de obscuridade encontra-se entre 10–30%, caso contrário fazer uma diluição suficiente para que esse índice se enquadre nessa faixa.
- (iii) Dar seqüência à análise normalmente a partir do item 2.4 (ii).

Mudança de Valores dos Índices de Refração

Quando a análise granulométrica é realizada com um dispersante diferente da água ou quando a amostra possui quantidade considerável de partículas com tamanho inferior a 10 μm , principalmente inferior a 1 μm , é importante a mudança dos índices de refração da amostra e/ou do dispersante. Em geral, se o índice de refração da amostra dividido pelo índice de refração do dispersante for maior que 1,2 e a partículas possuírem tamanho superior que 10 μm , a mudança dos índices não é importante. Quando essa razão ficar entre 1,1 e 1,2 e as partículas possuírem tamanho inferior a 1 μm , a mudança dos índices é importante e necessária.

O equipamento utiliza automaticamente (*default*) o índice de refração do látex para as amostras (por ser um valor próximo da maioria das partículas) e o da água para o dispersante (por ser o dispersante universal). Uma vez feita a análise com os índices de refração do *default*, quando necessário, a curva de distribuição poderá ser recalculada a qualquer tempo, mudando-se os valores desses índices, de acordo com o procedimento a seguir.

Ir em **Setup > Presentation**, uma janela se abrirá. Do lado esquerdo da janela (**System**) aparecerá a opção marcada **Standard** correspondente aos índices do default: **50HD = 1.5295, 0.1000, 1.3300**, representando respectivamente: índice de refração do látex, índice de absorção do látex e índice de refração da água.

Do lado direito da janela (**Custon**), selecionar o último sistema, por exemplo, **Depha in Water**.

Clicar em **Request** e mudar o nome da partícula, do dispersante (se necessário) e digitar os índices de refração (**Refraction Index**) real das partículas e do dispersante.

Clicar em **Define**, no rodapé direito da janela, e depois em **Accept** para aceitar os valores dos índices mais próximos dos fornecidos.

Clicar em **Done**, depois em **Select** e por fim em **Load** para carregar os novos índices.

Para recalcular os valores da curva de distribuição, clicar no ícone Alt+2 ou ir em **File > Open Sample File and Record**, uma janela se abrirá.

Selecionar as análises que serão corrigidas em **Records** e clicar em **Start Sequence** ao lado.

Limpeza da Lente

Limpar a parte óptica do equipamento, principalmente as lentes de vidro, quando sujas, o que pode ser percebido pelos indicativos de funcionamento do equipamento. Por exemplo, quando na etapa de alinhamento a potência do laser (**Laser Power**) estiver abaixo de 70% ou quando o índice de obscuração possuir valor acima de 0,1%.

Periodicamente, dependendo do uso do equipamento, pode-se limpar o sistema óptico, circulando uma solução de álcool etílico, água e detergente a uma velocidade de rotação alta (~ 3.500 rpm), por aproximadamente 15 min. Após a limpeza deve-se circular no sistema água limpa, até remover toda a espuma.

Recomenda-se também, fazer temporariamente uma inspeção visual da célula óptica do equipamento, localizada na parte lateral do mesmo (ver o manual *Getting Started*, págs 11.3 e 11.4) para verificar se há alguma sujeira acumulada ou presa. Caso necessite de limpeza, poderá ser feita removendo-se a célula, com a bomba de circulação desligada (recomenda-se a leitura do manual do equipamento). Utilizando um chumaço de algodão ou um guardanapo de papel macio umedecido com uma solução de álcool etílico ou

isopropílico 70:30 (álcool:água), fazer a limpeza da lente com movimentos leves e recolocar a célula de volta.

Interpretação da Análise Granulométrica

A Figura 5 ilustra a tela com os resultados de uma análise granulométrica realizada no equipamento Malvern.

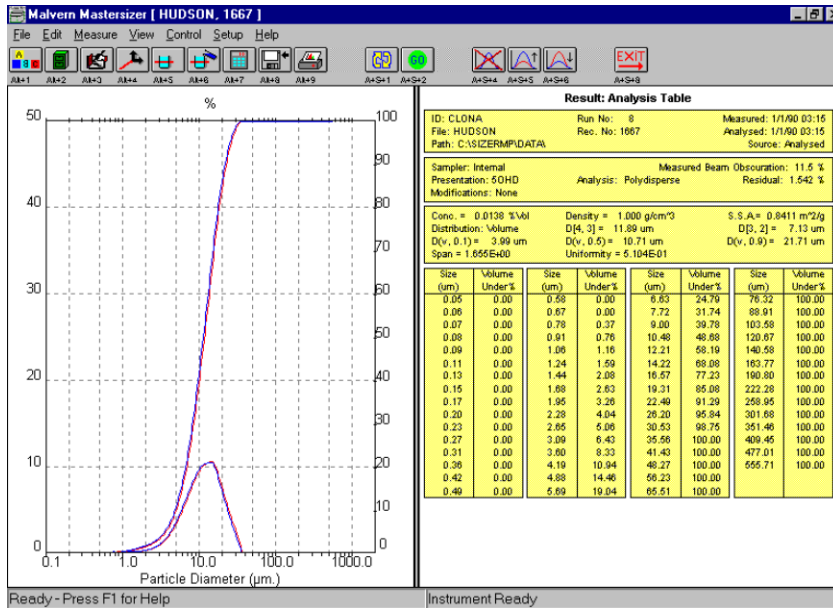


Figura 5 – Exemplo de distribuição de tamanho de partículas de uma argila.

Com base no exemplo serão definidas as curvas de distribuição granulométrica de uma amostra, mostradas no gráfico à esquerda da Figura 5, e alguns valores característicos da distribuição encontrados no terceiro quadro à direita da Figura 5.

A curva acumulativa é a curva em forma de S no gráfico (escala da direita na faixa de 0 a 100%) e corresponde ao resultado acumulado abaixo de um dado diâmetro. Por exemplo, o valor de diâmetro característico $D(v, 0,9)$ é obtido na abscissa diretamente da curva acumulativa para o valor de 90% na ordenada. Interpreta-se, desse modo, que 90% das partículas da amostra possuem diâmetro abaixo desse valor.

A curva de frequência é representada no gráfico pela curva com um pico ou mais (escala da esquerda na faixa de 0 a 50%), sendo obtida por derivação da curva acumulativa. Quando essa curva contém apenas um pico é classificada como unimodal e com mais de um pico é classificada como polimodal (2 picos: bimodal, 3 picos: trimodal, etc.).

Cada pico, neste caso, corresponde a uma população de tamanhos de partículas diferentes. Um pico localizado mais a esquerda do gráfico equivale a uma população de partículas de tamanhos menores e, quando localizado mais a direita do gráfico equivale a uma população de partículas de tamanhos maiores, de acordo com a faixa de diâmetro onde se encontra o pico.

Alguns valores característicos da curva de distribuição granulométrica acumulada estão definidos a seguir.

$D(v, 0,1)$ é igual ao valor do tamanho de partícula abaixo do qual se situam 10% da amostra.

$D(v, 0,5)$ é igual ao valor do tamanho de partícula abaixo do qual se situam 50% da amostra; geralmente considerado como tamanho médio das partículas da amostra.

$D(v, 0,9)$ é igual ao valor do tamanho de partícula abaixo do qual se situam 90% da amostra.

Além dos valores característicos $D(v,0,1)$, $D(v,0,5)$ e $D(v,0,9)$ são definidos outros, de natureza estatística, que o equipamento Malvern fornece para efeito de comparação entre amostras, são eles:

$D[3, 2]$ é igual ao valor do diâmetro médio de área superficial ou diâmetro médio de Sauter, que representa a média dos diâmetros de esferas de área superficial igual a das partículas reais.

$D[4, 3]$ é igual ao valor do diâmetro médio de volume, representa a média dos diâmetros de esferas de volume igual a das partículas reais.

3. DETERMINAÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS UTILIZANDO COMO PRINCÍPIO A LEI DE STOKES

O movimento de uma partícula imersa em um meio fluido (gás ou líquido) ocorre por ação da força gravitacional, entretanto também está sujeito a uma força resistiva, que depende do regime de escoamento vigente, além de aspectos de morfologia dessa partícula. Quando a força gravitacional e a força resistiva entram em equilíbrio, a partícula atinge uma velocidade terminal de queda (sedimentação) e sedimenta a uma taxa constante (Lima e da Luz, 2001; Massarani, 2002).

Esse é o princípio da lei de Stokes, que determina a variação da velocidade de queda de uma partícula em função do seu diâmetro, como mostrado pela Equação 1.

$$v_{t\infty} = \frac{(\rho_s - \rho_f)g D_p}{18\mu}, \quad [1]$$

onde:

$v_{t\infty}$ é a velocidade terminal da partícula;

ρ_s é a massa específica do sólido;

ρ_f a massa específica do fluido;

g é aceleração da gravidade;

μ é a viscosidade do fluido.

Dessa forma a equação de Stokes mostra que a velocidade terminal de uma partícula sedimentando no seio de um fluido é função direta do tamanho dessa partícula e da sua massa específica, porém varia inversamente proporcional à viscosidade do fluido, que oferece resistência ao seu movimento. Assim, esta lei pode ser aplicada para determinar o tamanho de uma partícula, como função do tempo que ele leva para percorrer uma distância conhecida, durante o processo de sedimentação.

O método de determinação de tamanho de partículas pelo Sedigraph é baseado em dois princípios físicos bem conhecidos: a sedimentação

gravitacional e a absorção de raios-X de baixa energia. Além do Sedigraph, outras técnicas de determinação são baseadas na lei de Stokes, como a pipeta de Andreasen, reportada no Capítulo 6 deste livro.

Características do Sedigraph™

O método Sedigraph de determinação de distribuição de tamanho de partículas tem sido empregado em uma vasta gama de aplicações, desde 1967, quando o equipamento começou a ser comercializado. Diversas modificações foram feitas ao longo dos anos, como velocidade e capacidade de amostragem, visando o aperfeiçoamento das medidas (Micrometrics, 2006). Entretanto, o método analítico de determinação manteve-se o mesmo, que é a determinação do tamanho das partículas, por meio da medida da velocidade de sedimentação e determinação da fração mássica por meio da absorção relativa de raios-X de baixa energia (Webb, 2004).

Pela lei de Stokes, quando uma partícula sedimenta, ela desloca um certo volume de líquido e, com isso, estabelece-se um fluxo laminar ao redor dessa partícula. Esta condição é satisfeita quando o número de Reynolds, (Equação 2), é menor do que 0,3, que indica fluxo laminar.

$$Re = \frac{\rho_f v_{\infty} D_p}{\mu} < 0,3. \quad [2]$$

Se o número de Reynolds exceder o valor 0,3, então o escoamento é turbulento e a lei de Stokes já não é mais válida.

Analisando a Equação 2, nota-se que o número de Reynolds pode ter o seu valor mantido na faixa menor do que 0,3 por meio da variação da viscosidade e densidade do fluido no qual a partícula sólida sedimenta. Dessa forma, o equipamento Sedigraph disponibiliza em seu *software* (programas básicos) meios de auxílio para que o usuário possa escolher o meio líquido mais adequado à preparação da amostra a ser analisada (Webb, 2004).

O experimento ilustrado na Figura 6(a) considera o caso de partículas de formato esférico de um mesmo material de densidade conhecida, porém com tamanhos desconhecidos, sedimentando no seio de um líquido com densidade (menor que a da partícula) e viscosidade conhecidas.

Se estas partículas de diferentes tamanhos são introduzidas no seio do líquido simultaneamente, as de tamanho maior atingirão uma determinada altura no recipiente de sedimentação mais rapidamente do que as menores. Isso porque as partículas terão velocidades de sedimentação proporcionais aos seus diâmetros.

Considerando, na Figura 6(b), o caso de uma suspensão homogênea de partículas sedimentando livremente em um recipiente, a velocidade de sedimentação de um determinado grupo de partículas também pode ser determinado pelo cálculo do tempo necessário para que as partículas percorram uma determinada altura (h) no recipiente do experimento. É por meio dessas informações que o Sedigraph resgata as informações do tamanho das partículas analisadas.

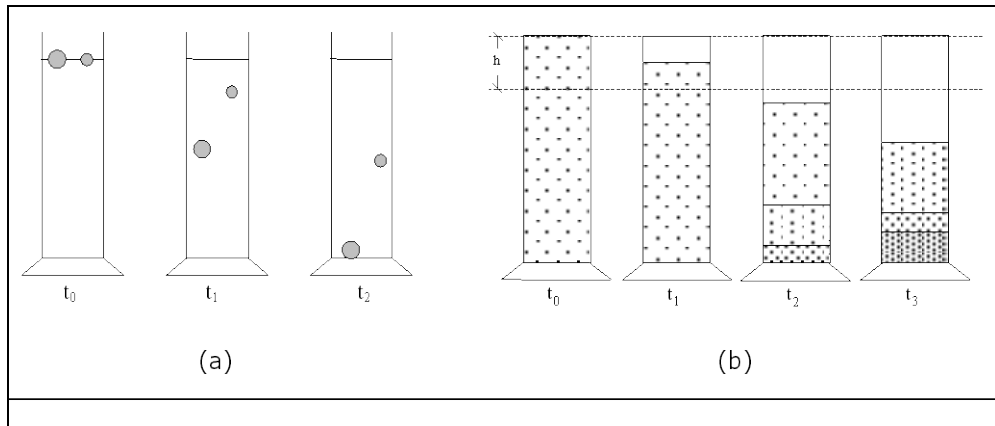


Figura 6 – Esquema de sedimentação de partículas de mesma densidade e diferentes tamanhos: (a) velocidade de sedimentação proporcional ao diâmetro da partícula; (b) etapas do processo de sedimentação de uma suspensão (Webb, 2004).

Analisando as etapas apresentadas na Figura 6(b) observa-se que em t_0 tem-se uma suspensão homogênea de partículas num meio líquido. Em t_1 , todas as partículas de diâmetro maior ou igual a d_1 já sedimentaram e encontram-se abaixo da altura h ; em t_2 , partículas com diâmetro maior ou igual a d_2 já atravessaram a região de altura h , e assim sucessivamente. Se um feixe de raios-X é projetado no recipiente de sedimentação nesse ponto de

altura h , a quantidade de energia transmitida irá aumentar proporcionalmente à diminuição da massa de partículas que atravessam essa seção.

Preparação da Amostra

A amostra deverá estar seca e desagregada. Não há uma preparação propriamente dita da suspensão, pois esta ocorre já durante a operação do equipamento e será detalhada a seguir.

Operação do Equipamento

O Sedigraph e seus acessórios são mostrados na Figura 7. Esse modelo de equipamento tem a capacidade de medir tamanhos de partículas na faixa de 0,1 a 300 μm (diâmetro de esfera equivalente). As medidas devem ser feitas com a suspensão a temperatura ambiente, uma vez que esta variável afeta a energia cinética das partículas e, conseqüentemente, sua velocidade de sedimentação (Micrometrics, 1997).



Figura 7 – Sedigraph e seus acessórios (Laboratório de Caracterização Tecnológica SCT/CETEM).

A medida da concentração mássica de partículas é feita por meio do uso de um feixe colimado de raios-X, que atravessa uma fenda horizontal do equipamento e passa através de uma suspensão contendo a amostra a ser estudada.

Inicialmente preenche-se o recipiente de amostra do Sedigraph com o líquido dispersante da suspensão e liga-se a bomba de circulação de amostra; em seguida, incide-se o feixe de raios-X através desse meio líquido e mede-se a intensidade máxima de transmissão dos raios-X (I_{max}). A amostra líquida continuará circulando no equipamento e, então, adiciona-se lentamente a amostra sólida no recipiente de líquido até formar uma suspensão homogênea. Em seguida, esta suspensão homogênea começa a ser bombeada através da célula de medida de intensidade de luz.

Nota: a concentração de sólido na suspensão varia de acordo com o material a ser analisado, que normalmente possui uma metodologia própria de análise. Para materiais que não possuem metodologia, recomenda-se uma concentração de sólido inicial de 5% em volume (Micromeritics, 1997).

Sabe-se que os raios-X são mais absorvidos pelas partículas sólidas do que pela fase líquida. Dessa forma, à medida que as partículas sólidas vão passando através do feixe de raios-X a sua intensidade vai diminuindo, ou seja, a intensidade de raios-X transmitida é atenuada. Como a suspensão deverá estar homogênea, a intensidade transmitida nesse instante deverá apresentar um valor mínimo e constante (I_{min}). Quando o valor I_{min} é atingido, deve-se parar o bombeamento da suspensão, promovendo a sua sedimentação; a intensidade de raios-X que atravessa a fenda posicionada na altura h (Figura 6b) deverá ser monitorada.

Inicialmente, as partículas de maior diâmetro passarão através do feixe de raios-X, em seguida as de diâmetros menores, até o ponto em que restará apenas o líquido dispersante; esse processo diminui a atenuação do feixe. Assim, a intensidade do feixe aumenta de I_{min} para I_{max} . Os valores de intensidade transmitida do feixe de raios-X (I_t) situados entre os dois extremos (mínimo e máximo) podem ser calculados pela expressão:

$$I_t = I_{max} \cdot 10^{-kM_t} , \quad [3]$$

onde:

M_t é a fração mássica de sólidos que atravessa o feixe de raios-X num tempo;

k é um parâmetro que leva em consideração todas as demais variáveis que afetam a absorção dos raios-X.

Analisando a Equação 3, pode-se notar que quando a fração mássica de partículas que atravessa o feixe é igual a zero (todas as partículas já sedimentaram), tem-se a leitura de intensidade máxima do feixe; no caso de ter a suspensão homogênea atravessando o feixe de raios-X, há um aumento na concentração da amostra, permitindo a medida segura da percentagem mássica de sólidos na faixa de 0-100% (Webb, 2004).

4. DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS DETERMINADO POR DIFERENTES METODOLOGIAS

Nas atividades industriais, as informações sobre distribuição de tamanhos de partículas são geralmente baseadas em ensaios de peneiramento. Entretanto, muitas análises de laboratórios são feitas em equipamentos que reportam seus resultados em tamanhos inferiores aos obtidos por aquele procedimento experimental. Assim, há uma grande necessidade de aplicação de metodologias que permitam a equivalência desses resultados.

O peneiramento é normalmente recomendado para partículas com tamanhos superiores a 45 μm , mas para tamanhos inferiores a energia superficial das partículas torna-se significativa, trazendo problemas como aglomeração e retenção nas peneiras (Schneider *et al.*, 2007).

Nessa seção são citadas duas metodologias de conversão de tamanhos de partículas: Sedigraph *versus* peneiras (Cho *et al.*, 1998) e Malvern Mastersizer *versus* peneiras (Schneider *et al.*, 2007).

Conversão Sedigraph *versus* Peneiras

Cho *et al.*, (1998) apresentam uma técnica de conversão da distribuição do tamanho de partículas obtida pelo *Sedigraph* em tamanho de peneira equivalente. A metodologia proposta pelos autores é determinar, no Sedigraph, a distribuição granulométrica de uma amostra de pó obtida por meio de ensaio de peneiramento a úmido.

De forma simplificada, as etapas de realização desses ensaios são:

- (i) a amostra obtida por peneiramento a úmido deverá ter faixa granulométrica bem determinada, entre 53 e 37 μm ;
- (ii) o resultado da distribuição de tamanhos de partícula gerado pelo Sedigraph deverá ser exposto em forma de gráfico em escala logarítmica ou semi-logarítmica, cujo ajuste dos pontos do gráfico fornecerá os valores de μ e λ , que são valores característicos do material estudado;
- (iii) a obtenção desses parâmetros é baseada no ajuste da equação proposta por diversos autores e apresentada por Cho *et al.* (1998):

$$F(X, x) = \frac{1}{[1 + (X/\mu x)]^{-\lambda}}, \quad x > 0, X > 0, \mu > 0 \text{ e } \lambda > 0. \quad [4]$$

onde:

$F(X, x)$ é a fração mássica acumulativa de partículas com tamanho menor do que X ;

x é o tamanho de abertura de peneiras;

μ e λ são constantes adimensionais.

Conversão Malvern *versus* Peneiras

Schneider *et al.*, (2007) utilizaram a metodologia de transformação da distribuição de tamanho de partícula medida no equipamento Malvern Mastersizer (que utiliza o princípio de esferas equivalentes), para distribuição correspondente em tamanhos de peneiras. As equações de transformação são similares às utilizadas por Cho *et al.*, (1998), na conversão de medidas Sedigraph *versus* peneiras, entretanto com um maior nível de sofisticação.

A metodologia apresentada por Schneider *et al.*, (2007) é baseada na conversão estereológica, com dependência principal na forma das partículas, com base em amostras previamente peneiradas em frações granulométricas estreitas. A metodologia de conversão foi especialmente vantajosa para

distribuição de tamanho de partículas abaixo de 45 μm , faixa em que o peneiramento é menos preciso.

Cho *et al.*, (1998) e Schneider *et al.*, (2007) apresentam em seus trabalhos um embasamento teórico para aplicação das metodologias propostas. Nesta seção o objetivo foi somente descrever as técnicas e mostrar a possibilidade de conversão das medidas de distribuição de tamanho de partículas determinadas por metodologias diferentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Allen, T. Particle size measurement. 5^{ed.}, London, Chapman & Hall, Powder sampling and particle size measurement, v.1, 1997.
- Cho, H., Yldirim, K. e Austin, L.G. The conversion of sedigraph size distributions to equivalent sub-sieve screen size distributions. Powder Technology, v.95, 1998, p. 109-117.
- ISO13320, Particle Size Analysis – Laser Diffraction Methods Part 1: General Principles, ISO Standards Authority, 1999.
- Lima, R.M.F. e da Luz, J.A.M. Análise granulométrica por técnicas que se baseiam na sedimentação gravitacional: lei de Stokes. Rev. Escola de Minas, v. 54, n. 2, Ouro Preto, abr/jun., 2001.
- Malvern Instruments, Getting Started, Manual MAN 0106, Issue 1.0, 1996a.
- Malvern Instruments, Sample Dispersion & Refractive Index Guide, Manual MAN 0079, Version 3.0, 1996b.
- Massarani, G. Fluidodinâmica em Sistemas Particulados, 2^a edição, E-papers, Rio de Janeiro, 2002.
- Micromeritics, Sedigraph 5100, Operator`s Manual V1.02, 511-42802-01, 1997.
- Micromeritics, Sedigraph III 5120 Micromeritics: Description, features and analysis technique. (Home page), 2006.
- Rawle, A. The importance of particle size to the coating industry Part I: Particle size measurement. Advances in colour science and technology, v. 5, n. 1, January, 2002, p. 1-12.

- Santos, H.R., Prado, G.S., Vidal, C.M.S., Moruzzi, R.B. e Campos, J.R. Aplicabilidade das técnicas de determinação de tamanho de partículas em sistemas de tratamento de água e esgoto sanitário. *Eng. Sanit. Ambient.*, v.9, n.4, out/dez, 2004.
- Schneider, C.L., Neumann, R. e Souza, A.S. Determination of the distribution of size of irregularly shaped particles from laser diffractometer measurements. *Int. J. Miner. Process.*, v. 82, 2007, p. 30-40.
- Weeb, P.A. The Perseverance of Sedigraph method in particle sizing. *Micromeritics*, January, 2004.