

DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE PÓS POR MEIO DE POROSIMETRIA DE MERCÚRIO:
ASPECTOS A CONSIDERAR

CLAUDEMIR JOSÉ PAPINI *
NESTOR FOGAÇA FILHO *
RICARDO MENDES LEAL NETO *

RESUMO

São discutidos aspectos relevantes envolvidos na determinação da densidade de pós por meio da porosimetria de mercúrio.

Os parâmetros associados à amostra, as dificuldades e limitações da técnica em questão são considerados, bem como a descrição do procedimento de ensaio e do equipamento utilizado.

As diferentes densidades obtidas são analisadas tendo em vista as curvas porosimétricas traçadas pelo aparelho.

SOME CONSIDERATIONS ON THE DETERMINATION OF POWDER DENSITY
BY MERCURY POROSIMETRY

ABSTRACT

This work deals with measurements of ceramic powder densities by the mercury porosimetry technique.

Specimen related parameters and difficulties/limitations of the technique are discussed.

The experimental facilities as well as a step-by-step procedure are presented. The different density data are analysed taking into account the registered porosimeter plots.

* Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN/SP)
Cidade Universitária "Armando de Salles Oliveira"
Travessa R, 400 - CEP: 05508 - São Paulo-SP

I- INTRODUÇÃO

A porosimetria de mercúrio tem desempenhado um papel importante como técnica de caracterização de peças porosas ou de pós.

Dentre as várias informações que podem advir da penetração de mercúrio sob pressão, tem-se a determinação da densidade de pós. Outras técnicas, como a picnometria com líquidos de baixa tensão superficial relativamente ao mercúrio (água, tolueno, xilol, etc) ou mesmo com gases (hélio), fornecem resultados limitados quando se tem pós porosos. No caso de líquidos, a densidade medida será bastante dependente da capacidade de penetração, do líquido utilizado, nos poros das partículas do pó. No caso de gases, fica impossível a determinação da densidade quando se deseja considerar o volume de poros abertos. Observa-se, portanto, que as densidades obtidas através dessas técnicas podem diferir bastante entre si, posto que a porosidade das partículas do pó analisado pode ser acessível a um tipo de fluido e não ao outro (hélio e tolueno, por exemplo).

A densidade determinada com o picnômetro de gás é chamada de real (true density)⁽¹⁾. No caso dos pós de U_3O_8 utilizados, no entanto, é importante a medida da densidade aparente das partículas, ou seja, aquela em que o volume de poros abertos e fechados é considerado⁽²⁾. Sob o ponto de vista de retenção de produtos de fissão, área de superfície específica e resistência à fragmentação, deseja-se partículas com densidade aparente elevada. Esta densidade pode ser determinada se for utilizado um líquido de baixa molhabilidade, ou seja, com alta tensão superficial. Tem-se, então, a porosimetria de mercúrio como a técnica mais adequada para a determinação tanto da densidade aparente como da densidade aproximadamente "real" do U_3O_8 (se não existirem poros inacessíveis ao mercúrio, à pressão máxima de intrusão).

Tendo em vista as dificuldades encontradas durante o desenvolvimento realizado no IPEN para a determinação da densidade de pós de U_3O_8 , é o objetivo deste trabalho discorrer sobre aspectos relevantes que devem ser consideradas nesta análise.

II- PROCEDIMENTO DE ENSAIO

O porosímetro utilizado neste trabalho foi o AUTOPORE II-9220 da MICROMERITICS INSTRUMENTS CORPORATION (USA). Esse aparelho está acoplado a um microcomputador do tipo PC (ZENITH) que comanda a sua operação durante o ensaio através de um "software" próprio.

O porosímetro realiza a análise por meio da intrusão de mercúrio na amostra sob pressões crescentes. O aparelho possui dois sistemas para gerar pressões: o de baixa pressão de 0,5 até 30 psia, operado com ar comprimido o onde podem ser conduzidas até quatro análises simultâneas; e um outro sistema para pressões elevadas de até 60.000 psia, que consiste de, em última análise, de uma prensa hidráulica tipo isostática, com capacidade para realizar duas análises simultaneamente.

No estágio de baixa pressão a câmara onde se encontram o porta amostra e o material pode ser colocada sob um vácuo menor que 50 μ m Hg para que o mercúrio seja introduzido. A pressão em que se dá a intrusão do mercúrio nesse sistema, assim como, as pressões a serem geradas em ambos os estágios são pré-estabelecidas e inseridas no programa de comando do microcomputador, que tem capacidade de armazenar até 250 pontos, iniciando com 0,5 psia e terminando com 60.000 psia. A pressão máxima com que o porta-amostra pode ser preenchido é de 10 psia.

O porta-amostra do porosímetro é denominado de penetrômetro. Este é constituído em vidro borossilicatado e consiste de um bulbo, cujo volume é calibrado e de uma haste, dotada de um tubo capilar de precisão, com revestimento metálico externo. Para material na forma de pó emprega-se um penetrômetro dotado de defletor, para evitar que o pó penetre no capilar durante o ensaio. Na montagem o penetrômetro é fechado por meio de uma tampa metálica com garras e mola, sendo empregada uma graxa de vácuo na interface vidro/metal. A haste do penetrômetro tem o tubo capilar preenchido com mercúrio durante o ensaio e funciona como se fosse um capacitor. A quantidade de mercúrio introduzido na amostra, tanto em

baixa como em alta pressão, é determinada pela variação da capacitância elétrica resultante da alteração do volume de mercúrio no capilar do penetrômetro.

O volume do penetrômetro é determinado para cada modelo individualmente através de três operações de calibração nas quais ele é completamente preenchido com mercúrio. Este volume é extremamente importante para a determinação da densidade de sólidos porosos por este método, pois, o volume da amostra é obtido por diferença entre o volume do penetrômetro "vazio" e o seu volume com a amostra. O penetrômetro, portanto, desempenha a mesma função de um picnômetro nas análises de densidade por picnometria.

No caso do AUTOPORE II-9220 a qualidade do vidro e a precisão com que são fabricados o penetrômetro, os transdutores de capacitância elétrica, permitem trabalhar com uma precisão de leitura superior a 1%, desde que seja utilizado no mínimo 25% do volume do capilar durante a intrusão. Isto significa que se pode detectar variações de volume de mercúrio menores que 0,001 ml.

O diâmetro do poro penetrado pelo mercúrio, associado a cada pressão de intrusão, admitindo-se que os poros têm forma cilíndrica, pode ser calculado, de acordo com a expressão de Washburn⁽³⁾, por: $D = - (1/P) 4 \sigma \cos \theta$ onde D é o diâmetro do "cilindro equivalente" preenchido por mercúrio, cuja tensão superficial é σ , sendo θ o ângulo de contacto com o material analisado e P a pressão aplicada.

A partir da computação dos dados referentes às pressões aplicadas e ao volume correspondente de mercúrio intruso, são obtidos dois tipos de curvas de distribuição de tamanho de poros, úteis na análise da densidade: a curva de intrusão acumulada, onde se tem o volume acumulado específico de mercúrio intruso (ml de mercúrio por grama de amostra) em função do diâmetro do poro (μm); e a curva de intrusão incremental, onde se tem o volume incremental específico de mercúrio em função do diâmetro do poro. O volume acumulado de mercúrio é o volume total de intrusão até o ponto (i) de medida. O volume incremental é o volume acumulado até um ponto (i) descontado o volume acumulado até o ponto (i-1)⁽⁴⁾.

III- ASPECTOS PRINCIPAIS DA ANÁLISE

Na análise de pós por porosimetria devem ser considerados vários aspectos no que se refere às características físicas dos mesmos.

O porosímetro requer, para uma maior precisão da análise, que o volume de mercúrio introduzido nos poros do material se situe numa faixa compreendida entre 25 e 90% do volume do capilar. No caso de amostras constituídas por peças sinterizadas, a escolha do penetrômetro é relativamente simples, pois aquela condição pode ser facilmente atendida, podendo ser previamente estimada conhecendo-se a densidade teórica do material e a porosidade aberta aproximada da peça.

No caso da análise de pós a escolha do penetrômetro é semelhante, havendo que se considerar, contudo, o volume de vazios entre as partículas, ou seja, a massa e a distribuição granulométrica do pó analisado. No caso de pós com granulometria fina ($< 44 \mu\text{m}$) a intrusão do mercúrio nos vazios entre partículas somente se completa no meio da análise, quando a pressão já atingiu valores elevados ($> 10 \text{ psia}$). Isto pode acarretar imprecisão na análise, posto que, devido ao elevado volume de vazios, o volume de intrusão pode ir além dos 90% do volume do capilar. Para que o ensaio possa ser realizado, então, é necessário diminuir bastante a massa da amostra, na maioria das vezes abaixo de 5 g, fato que também introduz erros consideráveis na determinação. Geralmente, neste caso, como a densidade solta do pó é muito baixa é necessário que se faça uma pré-compactação, antes da análise. Esta compactação deve ser conduzida sob baixas pressões ($\sim 20 \text{ Kgf/cm}^2$), pois ela serve apenas para diminuir o volume de vazios entre partículas sem alterar o volume de poros abertos do material.

Para o caso de pós com granulometria grosseira ($> 44 \mu\text{m}$) a intrusão do mercúrio nos vazios entre partículas pode ocorrer integralmente, ou em parte, na fase de preenchimento, ou seja, até 10 psia. Isto faz com o tipo de penetrômetro utilizado na análise seja um pouco diferente daquele empregado para pós de granulometria fina, no que diz respeito ao volume do capilar.

As massas utilizadas para cada caso serão, também, totalmente diferentes.

IV- RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 1⁽⁵⁾ e 2 representam as curvas de intrusão acumulada e incremental em função do diâmetro de poro para dois tipos de pós de U_3O_8 (A e B). O primeiro pó, A, ($44 \mu m < \phi < 88 \mu m$) é utilizado, no IPEN, como material fissil de elementos combustíveis do tipo MTR. O seu processamento pode ser verificado na referência 5. O segundo pó, B, ($\phi < 44 \mu m$) foi processado da mesma maneira, representando a porção rejeitada na classificação granulométrica do primeiro pó.

Essas curvas foram traçadas a partir da tabela de pressões e valores de intrusão fornecidos pelo equipamento. Como já foi dito anteriormente, o porosímetro operou com dois sistemas de pressão. As curvas apresentadas são resultados da penetração de mercúrio na amostra, após o preenchimento inicial com uma pressão de 10 psia. Estando-se uma comparação entre as curvas, podem ser observados os seguintes aspectos:

- Nas curvas de intrusão acumulada, a penetração inicial de mercúrio é semelhante, ou seja, há um aumento acumulado do volume intruso para uma pequena variação de pressão. Este aspecto, nas curvas de intrusão incremental, é traduzido pelos picos elevados observados.
- Após essa intrusão inicial há um pequeno patamar nas curvas de intrusão acumulada, associado a intrusão incremental nula.
- Após o patamar, a intrusão de mercúrio é pequena em relação à variação de pressão.

De acordo com Ort⁽⁶⁾ e com o que foi observado com o U_3O_8 , a penetração de mercúrio, na primeira fase, ocorre nos vazios entre as partículas do pó, enquanto que na segunda fase se dá propriamente a intrusão nos poros das partículas. Análises semelhantes são efetuadas por Palmer e Rowe em pós de polímeros⁽⁷⁾, e Henton e colaboradores em pós de UO_2 e Al_2O_3 ⁽⁸⁾. Na primeira fase de penetração, a inclinação da curva de intrusão acumulada, ou o pico da curva de intrusão incremental, serão mais acentuados quanto mais estreita for a distribuição do tamanho de partícula do pó, já que os vazios entre partículas também serão mais uniformes.

Pode-se observar, pela curva de intrusão acumulada, que a quantidade de mercúrio introduzido no estágio anterior ao patamar é muito diferente entre os pós de granulometria grossa ($> 44 \mu m$) e fina ($< 44 \mu m$). Para pós com tamanho médio de partícula $> 44 \mu m$ a intrusão acumulada até o patamar, situa-se na faixa de 0,007 ml/g, enquanto que no caso de granulometria $< 44 \mu m$ ela é da ordem de 0,10 ml/g, ou seja 14 vezes maior. Isto é reflexo da maior dificuldade de intrusão do mercúrio no pó B, na fase de preenchimento até 10 psia, o que será confirmado na análise das densidades.

Foram considerados três tipos de densidade (D_1, D_2, D_3) e a densidade obtida a partir do mercúrio intruso na fase de preenchimento (até 10 psia) podendo ser calculada da por:

$$D_1 = \frac{M_s}{M_{psm} - M_s - M_p} (V_p - \frac{V_m}{Y_m})$$

onde M_s é a massa da amostra; V_p é o volume do penetrômetro; M_{psm} é a massa da amostra, do penetrômetro e do mercúrio intruso até 10 psia; M_p é a massa do penetrômetro e Y_m é a densidade do mercúrio.

" D_2 " é a densidade aparente das partículas de pó, ou seja, a razão entre a massa das partículas e o seu volume, incluindo tanto porosidade aberta quanto fechada. Esta densidade é calculada considerando-se o volume de mercúrio intruso até o início do patamar da curva de intrusão acumulada, correspondendo a intrusão incremental mínima após o pico de intrusão inicial. A expressão para o seu cálculo é a seguinte:

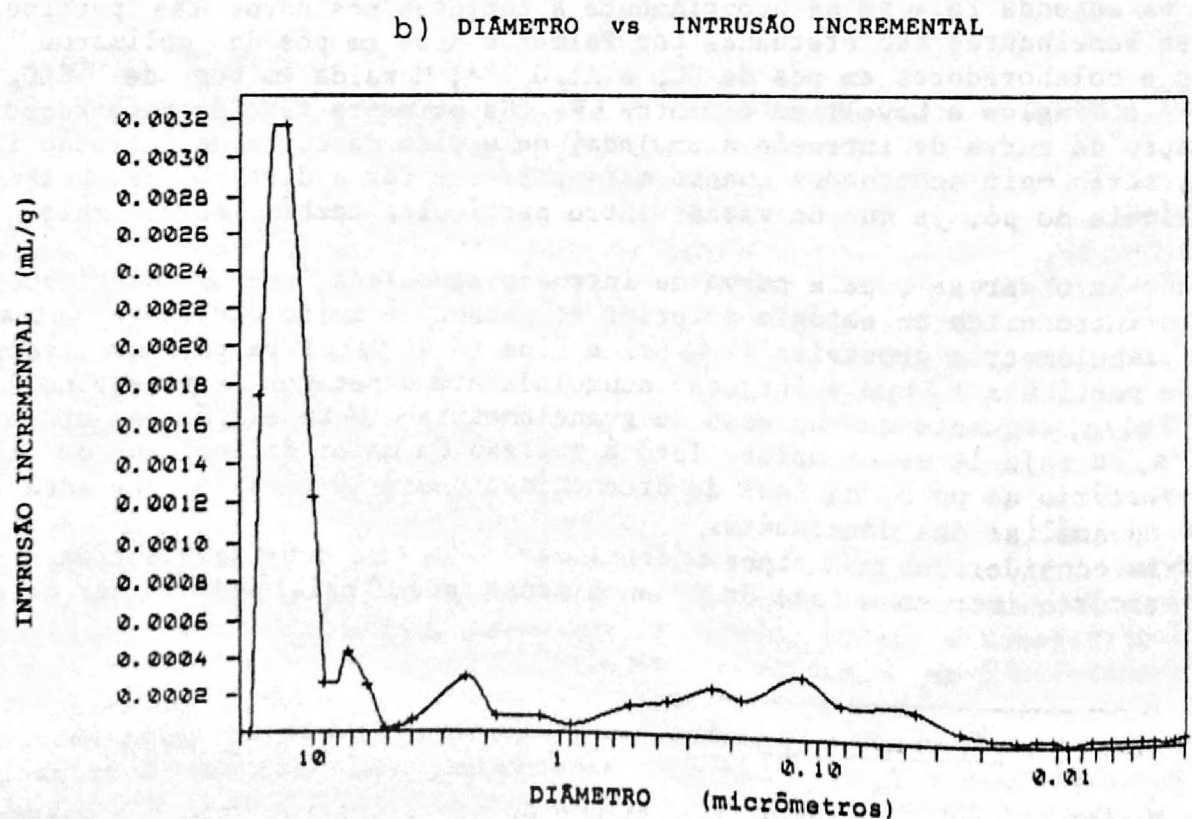
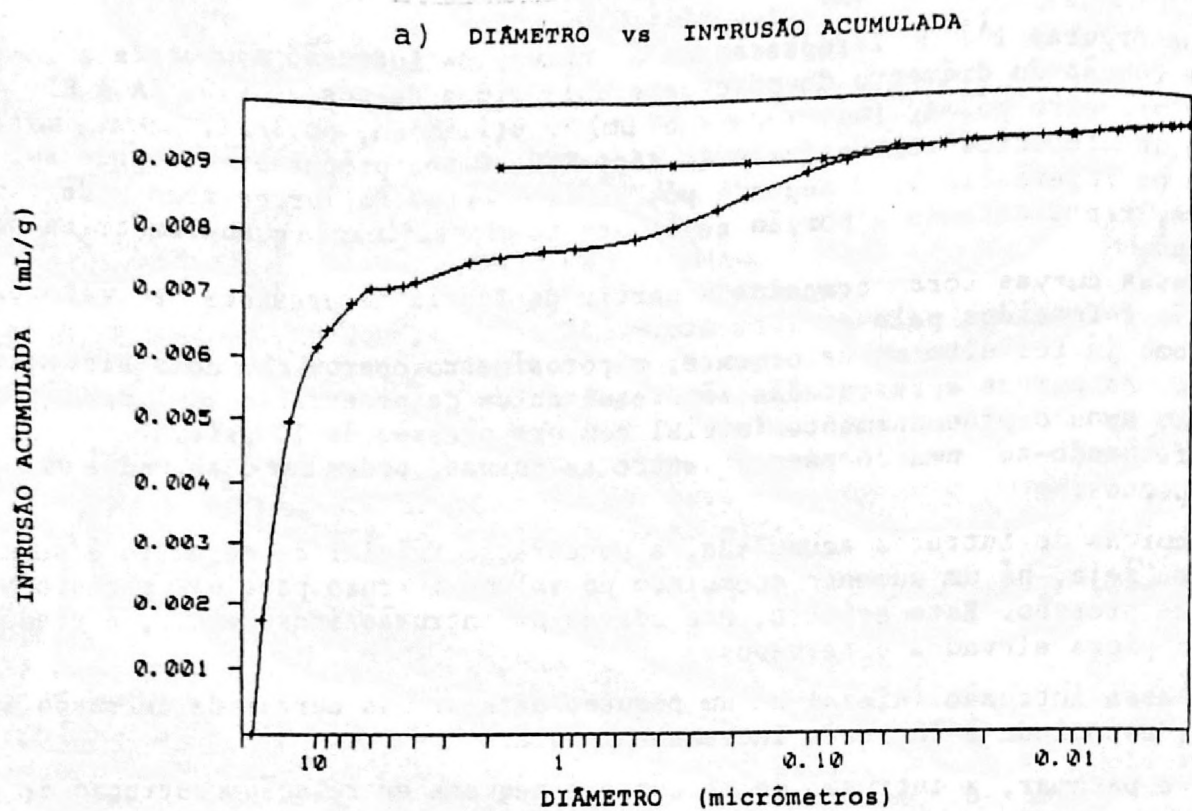


FIGURA 1 - Porosimetria de mercúrio do pó de U_3O_8 tipo A :
a) Curva de intrusão acumulada;
b) Curva de intrusão incremental.

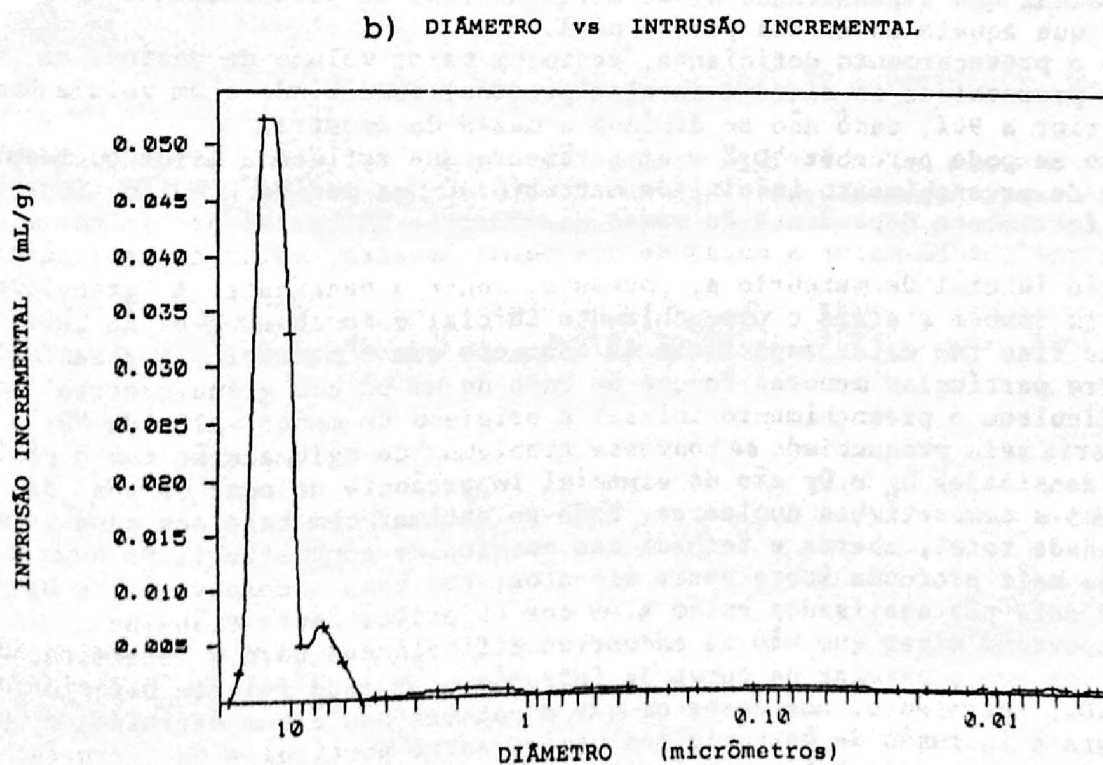
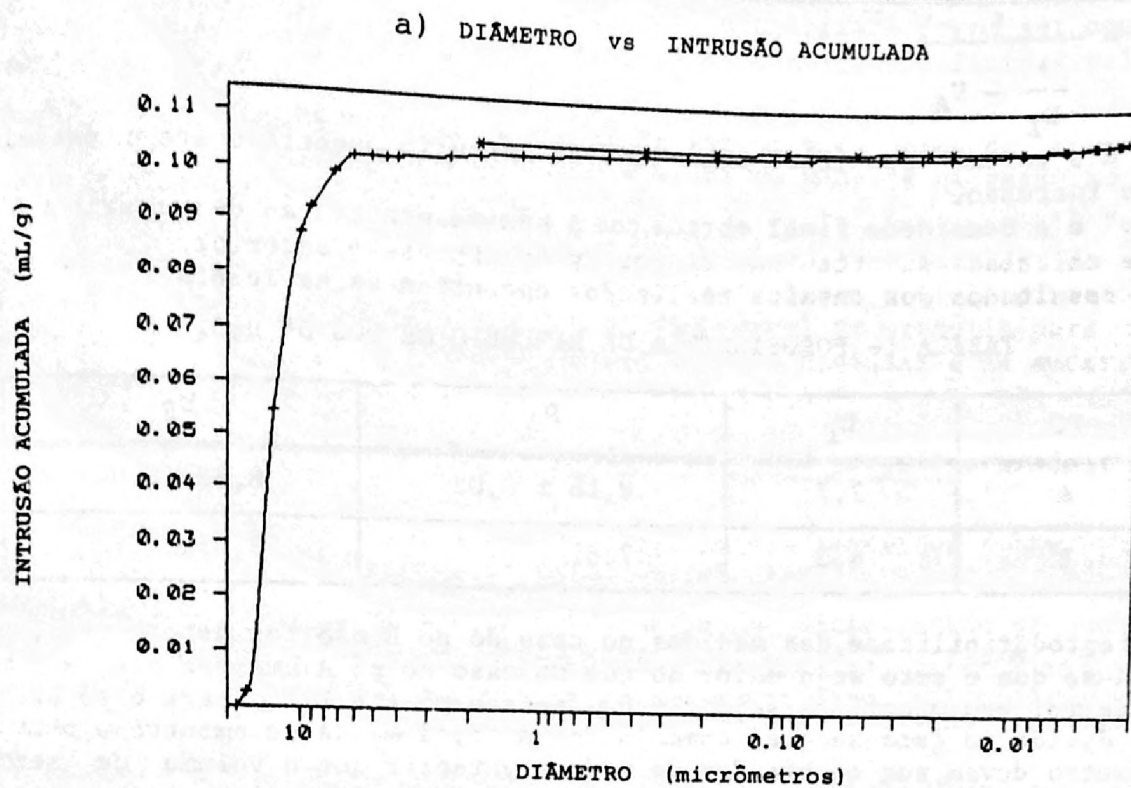


FIGURA 2 - Porosimetria de mercúrio do pó de U_3O_8 tipo B :
a) Curva de intrusão acumulada;
b) Curva de intrusão incremental.

$$D_A = \frac{1}{\frac{1}{D_I} - V_A}$$

onde V_A é o volume específico acumulado de mercúrio penetrado até o patamar da curva de intrusão.

" D_F " é a densidade final obtida com a máxima penetração de mercúrio a 60.000 psia e é calculada substituindo V_A por V_F na expressão anterior.

Os resultados dos ensaios realizados encontram-se na Tabela I.

TABELA I- POROSIMETRIA DE MERCÚRIO DE PÓS DE U_3O_8

PÓ	D_I	D_A	D_F
A	7,7	8,18 ± 0,02	8,33 ± 0,04
B	4,3	7,67	8,03

A reprodutibilidade das medidas no caso do pó B não foi determinada, porém acredita-se que o erro seja maior do que no caso do pó A uma vez que a massa utilizada foi bem menor, ou seja, 14,6 g para o pó A e 2,2 g para o pó B. Isto ocorreu devido ao fato de que, como já foi dito, a massa da amostra e o tipo de penetrômetro devem ser combinados de modo a garantir que o volume de mercúrio intruso esteja entre 25% e 90% do volume do capilar. Determinou-se, previamente, que para amostra do tipo A deveria ser utilizado uma massa de ~ 15 g com penetrômetro de 5 cm³ de capacidade. Esta massa teve que ser reduzida para o caso do pó B, uma vez que a penetração de mercúrio na fase de preenchimento foi muito menor do que aquela observada para o pó A.

Com o preenchimento deficiente, resta um maior volume de vazios, os quais só serão preenchidos no sistema de alta pressão, conduzindo a um volume de mercúrio superior a 90%, caso não se diminua a massa da amostra.

Como se pode perceber " D_I " é um parâmetro que reflete a maior ou menor facilidade de preenchimento inicial de mercúrio. É uma medida muito imprecisa, pois, é fortemente dependente da massa da amostra. Em testes preliminares verificou-se que quanto maior a massa de uma mesma amostra, maior a resistência à penetração inicial de mercúrio e, portanto, menor a densidade. A granulometria da amostra também afetará o preenchimento inicial como observa-se na Tabela I. O pó mais fino tem maior superfície de contacto com o mercúrio, apresentando vazios entre partículas menores do que no caso de um pó com granulometria maior. Isto dificultou o preenchimento inicial e originou um menor valor de " D_I ". Este efeito seria mais pronunciado se houvesse problemas de aglomeração com o pó fino.

As densidades D_A e D_F são de especial importância no caso de pós de U_3O_8 destinados a combustíveis nucleares. Pode-se estimar, com base nos seus valores, a porosidade total, aberta e fechada das partículas combustíveis. No entanto, uma discussão mais profunda sobre esses aspectos, bem como a comparação de D_A e D_F entre os dois pós analisados estão além dos objetivos deste trabalho.

É oportuno dizer que não se encontrou dificuldades para a determinação de D_A , uma vez que o patamar da curva de intrusão acumulada foi bem definido, no caso do U_3O_8 . Entretanto, nos casos em que o patamar não é bem definido, o ponto que separa a intrusão de mercúrio nos vazios entre partículas da intrusão nos poros propriamente ditos tem que ser determinado por meio de cálculos e, inclusive, com o auxílio de outras técnicas de medida⁽⁷⁾.

V- CONCLUSÕES

A determinação da densidade de pós por porosimetria de mercúrio demonstrou-se satisfatória no caso particular deste trabalho. Alguns aspectos de caráter geral e independentes do tipo de pó analisado, devem ser considerados, no entanto:

- a) a massa da amostra e o volume do penetrômetro utilizado devem ser combinados de modo a possibilitar uma análise dentro das condições definidas pelo equipamento utilizado.
- b) uma estimativa inicial do volume total de vazios e de poros da amostra em questão deverá ser feita a fim de que a massa de amostra necessária possa ser melhor determinada.
- c) características intrínsecas da amostra, como granulometria e estado de aglomeração, devem ser apreciados, uma vez que determinam o preenchimento prévio de mercúrio e, conseqüentemente, o volume disponível de mercúrio para a intrusão durante o ensaio propriamente dito, e a massa necessária de amostra.

VI- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LOWELL, S. & SHIELDS, J.E. Powder surface area and porosity. London, Chapman and Hall, 1984.
2. MUKAIDA, K.I. Density measurement of small porous particles by mercury porosimetry. Powder Technol., 29(1):99-107, 1981.
3. WASHBURN, E.W. Note on method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 7:115-6, 1921.
4. MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION. Autopore II 9220 instruction manual. Norcross, Georgia, Micromeritics Instrument Corporation, 1987.
5. LEAL NETO, R.M. Estudo de processos de obtenção de pó de U_3O_8 empregado em elementos combustíveis do tipo MTR. São Paulo, 1989. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
6. ORR JR., C. Application of mercury penetration to material analysis. Powder Technol., 3:117-23, 1969.
7. PALMER, H.K. & ROWE, R.C. The application of mercury porosimetry to porous polymer powders. Powder Technol., 9(2):181-6, 1974.
8. HENRION, P.N.; GEENEN, F.; LEURS, A. Knudsen diffusion in powders. Pt. 2. Effect of pore size distribution on surface areas obtained from diffusion measurements and correlation with mercury porosimetry. Powder Technol., 16(2):167-77, 1977.
9. WINSLOW, D.N. & LOVELL, C.W. measurements of pore size distributions in cements, aggregates and soils. Powder Technol., 29(1):151-65, 1981.