

DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO SILICATO DE MANGANÊS ESPESSARTITA

TAVARES, J.H.R.¹, REIS, É.L.², LIMA, R.M.F.³, LIMA, M.M.F.⁴

¹Universidade Federal de Ouro Preto. josehamilton.ld@hotmail.com

²Universidade Federal de Ouro Preto. erica@demin.ufop.br

³Universidade Federal de Ouro Preto. rosa@demin.ufop.br

⁴Universidade Federal de Ouro Preto. margarida@em.ufop.br

RESUMO

Minérios de manganês sílico-carbonatado constituem-se numa importante fonte de matéria-prima para insumos de siderurgia. Desse modo, o desenvolvimento de trabalhos de caracterização para melhor compreensão da composição e o comportamento desses minérios é de suma importância. Neste trabalho foi realizada uma investigação preliminar da decomposição térmica da fase mineral espessartita que compõe a assembleia mineralógica da Mina Morro da Mina. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raios-X e análise termogravimétrica (TG-DTA). Com as primeiras informações investigou-se o comportamento desse mineral quando submetido a tratamentos térmicos, ao ar, em temperaturas elevadas. A análise termogravimétrica (TG-DTA) identificou perda de massa que até 50°C foi associada à perda de umidade. Até a temperatura de 1170°C ocorreu ganho de massa de cerca de 2% relacionada à formação da fase mineral jacobsita. Em torno de 1185°C ocorre pequena perda de massa de cerca de 0,8% mas não se observou formação de nova fase mineral, em relação ao ensaio a 1170°C. A partir de 1185°C até 1273°C ocorre novo ganho de massa em torno de 0,9% associada a uma maior formação de quartzo e jacobsita.

PALAVRAS-CHAVE: minério de manganês; decomposição térmica; espessartita.

ABSTRACT

Silicon carbonate manganese ore constitute an important source of raw material for steelmaking inputs. Thus, the development of characterization work to better understand the composition and behavior of these ores is of paramount importance. This work was carried out a preliminary investigation of the thermal decomposition of the mineral phase spessartite composing the mineral assemblage of the Morro da Mina Mine. The samples were characterized by X-ray diffraction and thermogravimetric analysis (TGA-DTA). With this preliminary information was investigated the behavior of this mineral when subjected to isothermal tests in air at high temperatures. Thermogravimetric analysis (TGA-DTA) found that mass loss up to 280°C was associated with moisture loss. Until a temperature of 1170°C there is a mass gain of about 2% related to the formation of the mineral phase jacobsite. Around 1185°C there is a little mass loss of about 0.8% but there was no formation of a new mineral phase in relation to the test at 1170°C. From 1185°C to 1273°C there is an additional gain weight around 0.9% associated with increased formation of quartz and jacobsite.

KEYWORDS: manganese ore; thermal decomposition; spessartite.

1. INTRODUÇÃO

Segundo Olsen (2007), aproximadamente 90% de todo o manganês produzido no mundo está na forma de ferro-ligas de manganês das quais pelo menos 98% são consumidas pela indústria do aço. O manganês, adicionado na forma de ferro-ligas, é um importante elemento de liga do aço, auxiliando no refinamento da estrutura de grãos, aumentando a resistência mecânica e melhorando a temperatura e a ductilidade do aço. Em teores mais altos, o manganês, associado a teores mais elevados de enxofre, facilita a usinagem, melhorando o acabamento superficial dos aços (Chiaverine, 1990 & Chaudhary *et al.*, 2005).

Entre os minérios utilizados na produção de ferro-ligas estão o sílico-carbonatado e a principal mina que explora esse tipo de minério na Brasil e a Mina Morro da Mina, situada no município de Conselheiro Lafaiete, Minas Gerais. Os principais minerais encontrados nesta mineradora são os silicatos de manganês rodonita, espessartita e tefroíta e o carbonato rodocrosita (Gonçalves e Serfaty (1976); Reis, (2005); Reis (2010)).

O processo de decomposição térmica do minério sílico-carbonatado vem sendo estudado por autores como Reis (2010), mas existem algumas lacunas como a decomposição dos silicatos de manganês que compõe este tipo de minério. Observa-se uma escassez de estudos sobre o assunto.

O conhecimento das transformações de fases que podem ocorrer para os minerais de manganês presentes nesse tipo de minério em temperaturas até 1300°C é importante para o melhor entendimento dos processos de pré-redução de minérios de manganês facilitando posteriores estudos de aglomeração destes tipos de minérios.

Neste contexto, de forma a viabilizar melhorias no beneficiamento de alguns minérios de manganês e no processo metalúrgico de fabricação de ferro-ligas de manganês, este trabalho teve como objetivo estudar a decomposição térmica do silicato de manganês espessartita presente em um minério de manganês sílico-carbonatado. Como cada temperatura possui uma determinada composição de equilíbrio, é de se esperar que se ocorrerem transformações de fase durante esses ciclos térmicos, estas sejam acompanhadas de variações na massa da material e estejam associados a transformações das fases minerais identificadas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de espessartita ($Mn_3Al_2(SiO_4)_3$), provenientes da Mineração Morro da Mina/VALE/Manganês, foram inicialmente selecionadas através da identificação visual e catação manual com auxílio de lupa de forma a obter o mineral puro, removendo possíveis contaminações.

Visado à confirmação da pureza da amostra, foi realizada a análise de difratometria de raios X, pelo método do pó total, com identificação das fases minerais mais abundantes, fração maior que 5%. Para isso foi utilizado um difratômetro modelo EMPYREAM, da marca PANalytical. A interpretação dos difratogramas foi feita através do software X'Pert HighScore Plus.

Uma alíquota da amostra de espessartita foi submetida ao ensaio de análise termogravimétrica (TGA). No ensaio a taxa de aquecimento da amostra foi de 5°C/min. com varredura iniciada em 25°C e concluída em 1350°C. As análises foram conduzidas em atmosfera inerte, sendo padrão o fluxo de nitrogênio. O equipamento utilizado foi uma termobalança Shimadzu.

Os ensaios isotérmicos foram realizados em um forno tipo mufla, tubular, modelo AN1530i, da marca ANALÓGICA e com revestimento de mulita (Al_2O_3). Foram feitos ensaios de 1 hora nas

temperaturas 600, 1170, 1185 e 1273°C. As temperaturas foram selecionadas conforme observação de perdas ou ganhos de massa pela análise no TGA ou suspeitas de transformações de fase apontadas por referências bibliográficas.

As amostras resultantes dos ensaios isotérmicos foram levadas à análise de difratometria de raios-X para identificação de possíveis novas fases minerais.

Para a determinação da densidade real ou estrutural da amostra de espessartita e dos ensaios isotérmicos foi utilizando o equipamento Multipicnômetro a hélio da marca Quantachrome instruments, do modelo Ultrapyc 1200e Automatic Density Analyzer.

As análises de superfície específica e de porosidade das amostras foram realizadas pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett and Teller), em um equipamento da marca Quantachrome instruments, modelo Nova 1200e Surface Area & Pore Size Analyzer.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na figura 1 está apresentado o difratograma da amostra de espessartita. Foi identificado na amostra apenas o silicato de manganês espessartita, conforme já era esperado, confirmando a pureza da amostra.

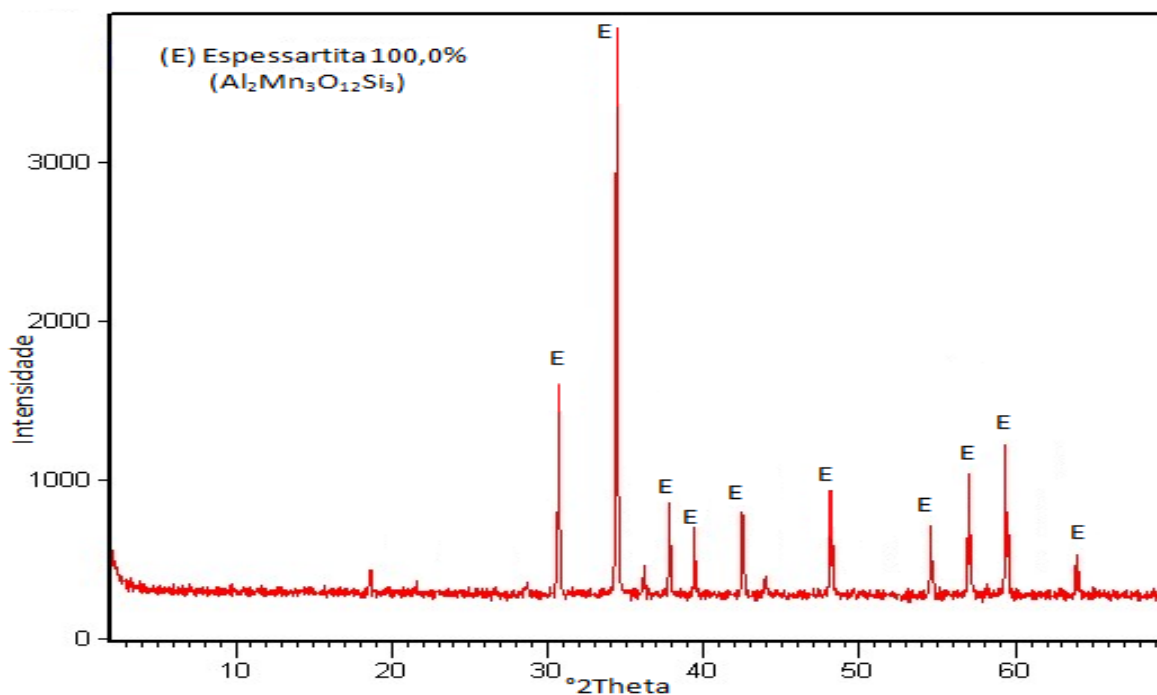


Figura 1. Difratometria da amostra de espessartita.

A figura 2 traz o resultado da análise termogravimétrica da amostra de espessartita, evidenciando as temperaturas onde se observou perdas ou ganhos de massa e a porcentagem relativa dessa variação.

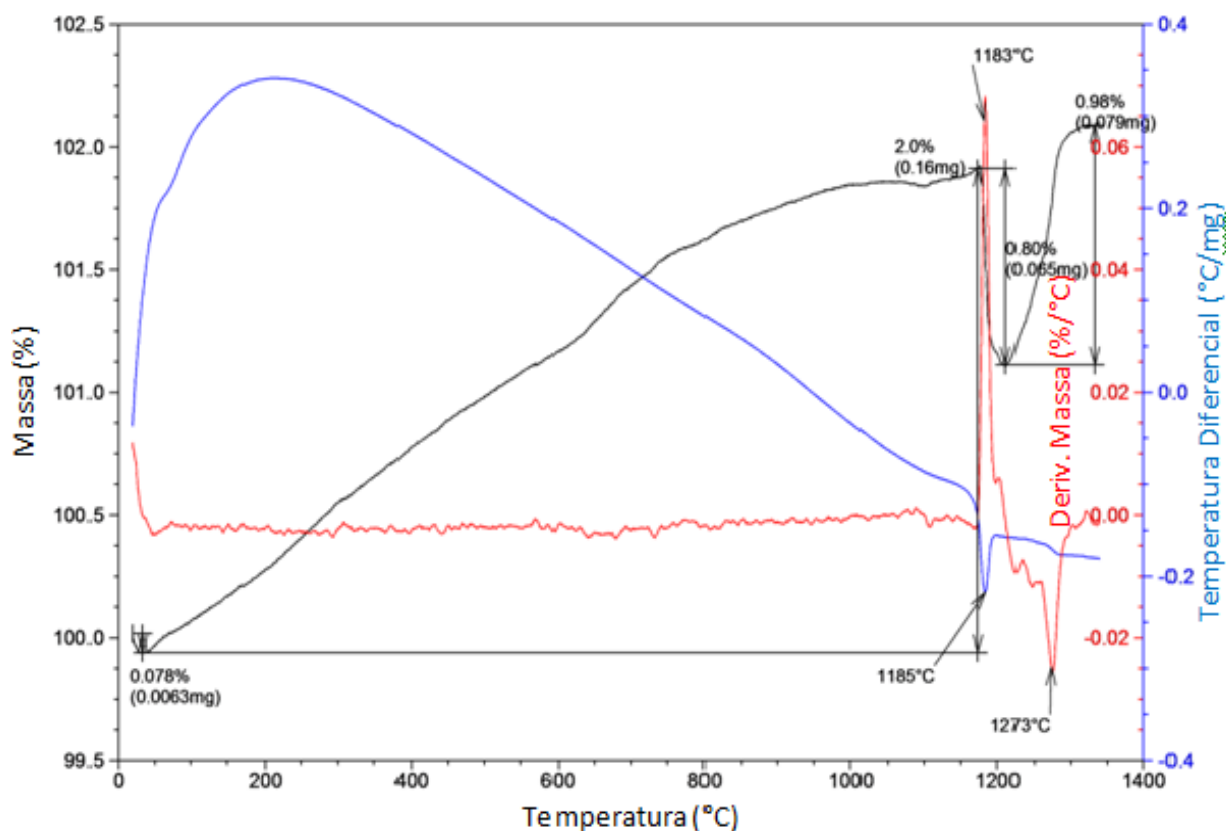


Figura 2. Análise termogravimétrica da amostra de espessartita.

Conforme o termograma observa-se que os principais ganhos de massa ocorrem nas temperaturas de 1170 e 1273°C, além de uma perda relativa em 1185°C. O que pode indicar transformações da espessartita em outras fases minerais.

Frações da amostra de espessartita foram submetidas a ensaios isotérmicos em temperaturas selecionadas conforme observações de perdas ou ganhos de massa no resultado da análise termogravimétrica e em citações bibliográficas. Os ensaios foram realizados nas temperaturas proeminentes, sendo 600, 1170, 1185 e 1273°C. Após os tratamentos isotérmicos, as amostras foram submetidas à análise de difração de raios X.

Com base no resultado da difratometria de raios X, pode-se inferir que não houve transformação de fase da espessartita quando aquecida da temperatura ambiente à temperatura de 600°C.

Para a amostra submetida a 1170°C a análise realizada pelo software X'Pert HighScore Plus identificou as fases espessartita ($\text{Al}_2\text{Mn}_3\text{O}_{12}\text{Si}_3$), jacobsita (Fe_2MnO_4), alumina (Al_2O_3) e quartzo (SiO_2). A variação de massa estaria associada à transformação de parte da espessartita em jacobsita e quartzo. A fração de alumina foi associada à contaminação pelo cadinho utilizado no ensaio isotérmico, já que o mesmo se fundiu com a amostra e era composto por esse material.

Uma observação importante é a presença de ferro na composição da jacobsita apesar dele não estar presente, usualmente, na estrutura da espessartita. Tal fato pode ser explicado pela presença desse elemento como substituição muito comum na estrutura cristalina da espessartita por apresentar raio atômico muito próximo ao do manganês. Outra explicação seria uma possível contaminação pelo elemento Fe presente nos equipamentos utilizados, como o forno tipo mufla, uma vez que com o aumento da temperatura tal elemento ganha mobilidade.

A 1185°C observa-se que é crescente a proporção da espessartita que é decomposta. Como produtos, foram observados os mesmos minerais gerados a 1170°C. Assim como no caso anterior, o software aponta espessartita ($Al_2Mn_3O_{12}Si_3$), jacobsita (Fe_2MnO_4), quartzo (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) como constituintes da amostra.

No ensaio isotérmico da amostra de espessartita a 1273°C, o software infere como resultado: quartzo (SiO_2), jacobsita (Fe_2MnO_4) e espessartita ($Al_2Mn_3O_{12}Si_3$). De forma normalizada foi realizada a análise semi-quantitativa das fases presentes na amostra do ensaio isotérmico em questão e nesta temperatura observou-se o menor teor de espessartita entre os ensaios, o que ocorre devido a uma grande formação de quartzo e jacobsita. Na tabela I estão apresentadas as fases minerais identificadas por difração de raios X nas diferentes temperaturas ensaiadas.

Tabela I. Fases identificadas por difração de raios X nas amostras.

Temperatura	25°C	600°C	1170°C	1185°C	1273°C
Fases presentes	Espessartita	Espessartita	Espessartita Jacobsita Quartzo Alumina	Espessartita Jacobsita Quartzo Alumina	Quartzo Jacobsita Espessartita

A tabela II apresenta uma análise das diferenças de perda e ganho de massas obtidas entre os dados dos ensaios isotérmicos realizados na mufla com os dados gerados pela análise termogravimétrica da amostra. Tais diferenças podem ser devidas a vários fatores, como a diferença de atmosfera, falta de precisão da balança e falhas do operador.

Tabela II. Análise dos ganhos de massa para os diferentes ensaios isotérmicos.

Temperatura	600°C	1170°C	1185°C	1273°C
Ganho (TGA)	1,12%	1,98%	0,78%	1,87%
Ganho (Mufla)	0,00%	1,74%	0,32%	0,00%

A tabela III aborda as relações entre as propriedades das diferentes amostras, obtidas pelo método B.E.T. e em ensaios no Multiplicnômetro.

Tabela III. Determinação da densidade real e análise por BET da amostra de espessartita e amostras dos ensaios isotérmicos.

Amostra	Densidade Real (g/cm^3)	Área Superficial (m^2/g)	Volume dos Microporos (cm^3/kg)	Diâmetro Médio (Å)
Espessartita	4,1123	3,991	1,908	8,828
Espessartita 600°C	4,1873	0,9954	0,4624	8,440
Espessartita 1170°C	3,8691	0,8482	0,3921	8,440
Espessartita 1185°C	3,9259	0,7706	0,3563	8,068
Espessartita 1273°C	3,2725	1,932	0,8803	8,440

Fica evidente a pequena variação da densidade estrutural entre as amostras, com valor médio em torno de 4 g/cm^3 , com exceção da alíquota submetida a 1273°C, que apresentou valor um pouco menor sendo igual a 3,27 g/cm^3 . O diâmetro médio dos poros não variou, tendo como valor médio

8,44 Å. A área superficial do mineral espessartita antes dos ensaios é igual a 3,99m²/g, havendo uma diminuição desses valores até o ensaio a 1185°C seguida por um aumento na amostra submetida a 1273°C (1,93m²/g). Nos ensaios isotérmicos de 600 a 1185°C a amostra parece assumir uma morfologia mais compacta, ou seja, uma diminuição dos parâmetros superficiais que voltam a aumentar um pouco no ensaio a 1273°C. Tal observação é semelhante à feita para o volume dos microporos, uma vez a espessartita à temperatura ambiente apresentou 1,90cm³/kg, havendo uma redução para tais valores até a temperatura 1185°C, quando há um novo aumento para a alíquota a 1273°C, chegando a 0,88cm³/kg.

4. CONCLUSÕES

- Os principais ganhos de massa ocorrem nas temperaturas de 1170 e 1273°C e há uma perda relativa em 1185°C.
- Para a amostra submetida a 1170°C foram identificadas as fases espessartita (Al₂Mn₃O₁₂Si₃), jacobsita (Fe₂MnO₄), alumina (Al₂O₃) e quartzo (SiO₂). A variação de massa estaria associada à transformação de parte da espessartita em jacobsita e quartzo e a fração de alumina foi associada à contaminação.
- A 1185°C é apontado a presença espessartita (Al₂Mn₃O₁₂Si₃), jacobsita (Fe₂MnO₄), quartzo (SiO₂) e alumina (Al₂O₃), novamente associada à contaminação.
- A 1273°C obteve-se como resultado: quartzo (SiO₂), jacobsita (Fe₂MnO₄) e espessartita (Al₂Mn₃O₁₂Si₃).
- A densidade estrutural para todas as amostras teve o valor médio de 4 g/cm³, com exceção da alíquota submetida a 1273°C, que apresentou valor um pouco menor sendo igual a 3,27 g/cm³. O diâmetro médio dos poros não variou, tendo como valor médio 8,44 Å. A área superficial do mineral espessartita antes dos ensaios é igual a 3,99 m²/g, havendo uma diminuição desses valores até o ensaio a 1185°C seguida por um aumento na amostra submetida a 1273°C (1,93m²/g).

5. REFERÊNCIAS

CHAUDHARY, P.N.; GOEL, R.P.; ROY, G.G. Dephosphorization of high carbon ferromanganese using BaCO₃ based fluxes. *Ironmaking and Steelmaking*, 2005. vol. 28, n° 5, p. 396-403.

CHIAVERINI, V. Aços e ferros fundidos. (6ª ed.) São Paulo: ABM, 1990.

GONÇALVES, E.; SERFATY, A. Perfil Analítico do Manganês. Departamento Nacional da Produção Mineral-DNPM, Brasília, DF, 1976. Boletim n° 37, 149 p.

OLSEN, S. E; TANGSTAD, M; LINDSTAD, T. Production of Manganese Ferroalloys. Noruega, Trondheim: Tapir Academic Press, 2007. 247 p.

REIS, É. L. Caracterização de resíduos provenientes da planta de beneficiamento do minério de manganês sílico-carbonatado da RDM-Unidade Morro da Mina. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, Escola de Minas, 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral - PPGEM). 124p.

REIS, É. L. Caracterização e tratamento de alguns minérios de manganês utilizados para produção de ferro-ligas, com ênfase no comportamento do As, Pb, Cd, Hg e Zn. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, Escola de Minas, 2010. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais - REDEMAT). 201p.