



CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE ESCÓRIA DA LIGA METÁLICA FeSiMn

GALVÃO, R.O.¹, BARROS, F.B.M.², SILVA, I.A.³, CÂMARA, P.H.M.⁴, OLIVEIRA, J.B.⁵

¹Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Faculdade de Engenharia de Várzea Grande.
e-mail: engraulim@gmail.com

²Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), PPG em Tecnologias Energéticas e Nucleares
^{3,4,5}Instituto Federal do Rio Grande do Norte (IFRN), Laboratório de Tecnologia Mineral.

RESUMO

A produção de ligas metálicas com manganês é realizada, majoritariamente, com o uso de fornos elétricos a arco submerso, também conhecido como forno elétrico de redução. Embora esse tipo de forno apresente diversas vantagens na redução dos minérios de manganês, esse processo gera grande quantidade de escória com alto teor da liga metálica e do elemento Mn. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é caracterizar escória da liga FeSiMn para determinar a viabilidade econômica desse material para futuro estudo de recuperação da liga por concentradores gravimétricos. Para isso, foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), a espectroscopia de fluorescência de Raios-X (FRX), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e a análise de grau de liberação por lupa binocular. Constatou-se a presença de minerais de Mn (tefroita, vesuvianita e outros) com diferença de densidade significativa da matriz silicática. Além disso, pela análise FRX constatou-se que o teor da liga FeSiMn presente na escória é de ~2,5 %. Também foi observado, qualitativamente, que houve a liberação da liga FeSiMn da matriz silicática. Por essas questões conclui-se que a amostra analisada tem potencial para a concentração empregando métodos gravimétricos, como por exemplo mesa oscilatória e jig.

PALAVRAS-CHAVE: Amostragem; Caracterização; Escória.

ABSTRACT

The production of manganese alloys is mainly made using submerged arc electric furnaces, also known as electric reduction furnaces. Although this type of furnace has several advantages in reducing manganese ores, this process generates a large amount of high alloy and Mn element slag. In this context, the objective of this work is to characterize FeSiMn alloy slag to determine the economic viability of this material for future study of alloy recovery by gravimetric concentrators. For this purpose, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence spectroscopy (FRX), energy dispersive spectroscopy (EDS) and binocular magnifying glass release analysis were used. It was found the presence of Mn minerals (tephroite, vesuvianite and others) with significant density difference of the silicate matrix. In addition, from FRX analysis it was found that the FeSiMn alloy content present in the slag is ~ 2.5%. It was also qualitatively observed that there was the release of FeSiMn alloy from the silicate matrix. Therefore, it is concluded that the analyzed sample has potential for concentration using gravimetric methods, such as oscillatory table and jig.

KEYWORDS: Sampling; Characterization; Slag.

1. INTRODUÇÃO

Um dos elementos químicos que se destacam na indústria metalúrgica de ferroligas é o manganês (ARAÚJO, 1997). Aproximadamente 90 % de todo manganês produzido no mundo está na forma de ferroligas. O consumo dessas ferroligas está relacionada majoritariamente com a indústria do aço. A aplicação como insumo na produção de aço serve para potencializar as propriedades de soldabilidade e de resistência ao desgaste do mesmo (KHODOROVSKY, 1972). As ligas de ferro-manganês são produzidas em fornos elétricos a arco submerso usando o processo de redução carbotérmica de minérios contendo óxidos de manganês e de ferro (OLSEN et.al., 1995). Apesar da vantagem competitiva de redução de minérios de manganês em fornos elétricos a arco submerso em comparação ao alto forno, o processo de redução gera grande quantidade de escória com alta concentração da liga metálica. A carência em implementar medidas sustentáveis para a reciclagem de liga metálica faz com que toneladas de rejeito fique dispostos de forma ambientalmente inadequados acarretando um passivo ambiental de proporções gigantescas (SANTOS, 2015). Nos processos usuais de produção de FeSiMn ocorre a perda de 20% a 40% de Mn distribuídos na forma de óxidos parcialmente reduzidos e de liga metálica, sendo esta última a de maior interesse.

Nesse sentido, fica evidente a importância da recuperar a liga FeSiMn de sua escória. Determinar qual método promoverá a maior eficiência de recuperação passa pela caracterização tecnológica de amostras de escória. Essa caracterização visa determinar a viabilidade econômica da recuperação da escória propondo rotas de processamento do material. Dessa forma, o objetivo deste trabalho foi realizar a caracterização mineralógica e química de escória de liga FeSiMn proveniente da empresa Ferro Ligas Marabá (FERMAR), com o intuito de determinar a viabilidade desse material para futuro estudo de recuperação da liga. Para isso foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), a espectroscopia de fluorescência de Raios-X (FRX) e a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e a avaliação da liberação da liga em relação a sua matriz silicática por lupa binocular.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Amostra: Procedência e Preparação

As amostras para realização deste trabalho foram fornecidas pela Indústria de Ferro Ligas (FERMAR), localizada no município de Marabá, no Estado do Pará. A preparação da amostra foi realizada de acordo com as etapas: britagem, classificação e homogeneização. A escória foi fragmentada em britador de mandíbulas. O material britado foi classificado em peneira de 19,1 mm. O material passante na malha foi homogeneizado, por meio de pilhas cônicas e alongadas. Das pilhas alongadas foram retiradas alíquotas de aproximadamente 1 kg, as quais foram reduzidas em almofariz de porcelana até granulometria inferior a 75 μm . Em seguida, as alíquotas processadas de escória foram submetidas às análises de caracterização tecnológicas.

2.2. Técnicas de caracterização

As amostras foram caracterizadas por Difração de Raios-X, Fluorescência de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura, densidade por picnometria e microscópio digital. Os procedimentos adotados em cada técnica estão detalhados a seguir:

Difração de Raios-X: as análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas pelo método do pó no equipamento *Bruker D2 PHASER*, operando com voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA (P=300 W), radiação Cu-K α = 1,54060 Å e utilizando o detector *Bruker-AXS-Lynxeye*. A faixa de varredura (2 θ) foi de 4° a 80°, com passo do goniômetro de 0,02019°, tempo de contagem por passo de 0,5 s e fenda primária com abertura de 0,4 mm. Foi utilizado um anteparo de 3 mm e rotação constante da amostra de 10 rpm.

Fluorescência de Raios-X: uma porção de cada amostra foi colocada em estufa para secar a 110 °C e então levada a uma mufla, a 1000 °C, por 2 horas, para determinação de perda ao fogo. Foram feitas pérolas fundidas usando tetraborato de lítio como fundente. As pérolas foram analisadas em espectrômetro de fluorescência de raios X *Rigaku* modelo *ZSX Primus II*, equipado com tubo de Rh e 7 cristais analisadores, pelo método de curvas de calibração, que foram construídas com materiais de referências internacionais.

Microscopia Eletrônica de Varredura: as análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Modelo: TM 3000 da fabricante HITACHI acoplado com um sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS) e detectores de elétrons secundários com feixe eletrônico de 15 Kv em modo de alto vácuo foi utilizado para visualizar a distribuição das partículas metálicas, por meio de amostra em grãos em fita de carbono.

Densidade Real: A determinação de densidade real foi feita por picnometria a partir da equação 1, na qual A1 é a massa do picnômetro; A2 a massa do picnômetro + amostra; A3 massa do picnômetro + amostra + água; A4 a massa do picnômetro + água. (Sampaio; 2007).

$$ds = \frac{(A2) - (A1)}{(A4+A2) - (A1+A3)} \quad (1)$$

Lupa Binocular: A lupa binocular BS-80 com aumentos de 2X 4X foi utilizado para determinar indiretamente o grau de liberação das amostras obtidas nas frações granulométricas de 415, 295 e 200 microns.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise de Composição Mineralógica

A Figura 1 apresenta o difratograma característico da liga FeSiMn de forma geral e em detalhes. Como se sabe, a difração é uma técnica qualitativa e seus picos estão relacionados a organização atômica periódica, ou seja, a presença de planos cristalinos na estrutura de um material. Com isso, foi identificado picos característicos associados a fase mineralógica da tefroita, rodonita, vesuvianita e quartzo. A Tabela 1 mostra os minerais identificados, assim como suas respectivas fórmulas químicas e densidade. Observa-se a

presença de minerais de Mn, o que pode viabilizar economicamente etapas de concentração desses minerais. Os minerais de Mn identificados possuem densidade de 30% a 80% maior que o quartzo, o que vislumbra a utilização de processos gravimétricos para realizar a concentração desses bens-minerais. Galvão *et al.* (2017) investigaram o efeito da granulometria de alimentação, inclinação e amplitude da mesa concentradora *Wilfley*, utilizando escória metalúrgica de FeSiMn. Os autores observaram que a mesa ao ser condicionada com os parâmetros adequados (granulometria de <125 um, inclinação de 2° e amplitude de 14 mm) promove a recuperação metalúrgica de 50% da liga. Isso mostra o potencial de recuperação por gravimetria das amostras estudadas neste trabalho.

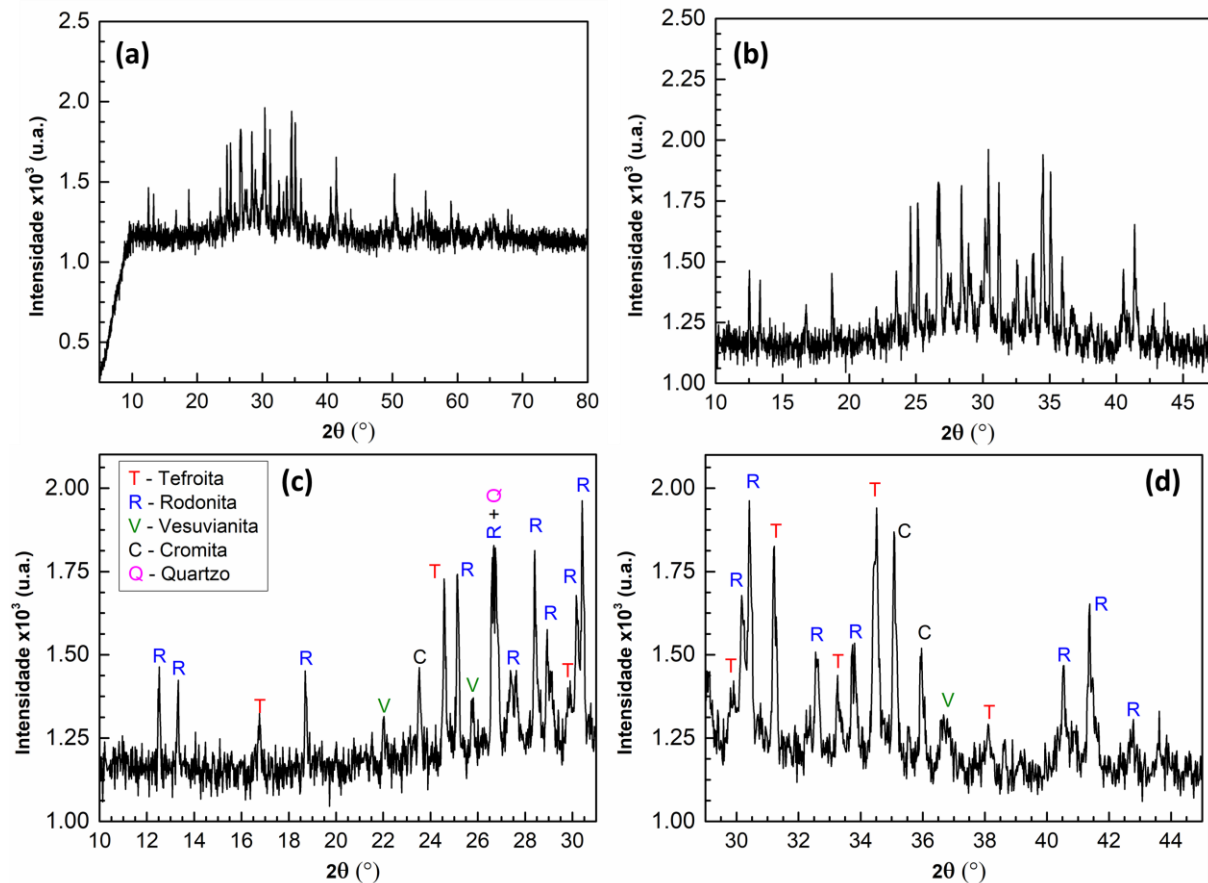


Figura 1 - Difratograma característico da liga FeSiMn completo (a) e em detalhes: 10° - 45° (b); 10° - 30° (c); e 30° - 45° (d).

Tabela 1 - Fases mineralógicas correspondentes na escória

Minerais	Fórmula química	Densidade (g/cm ³)
Tefroita	Mn ₂ SiO ₄	3,8 - 4,2
Rodonita	Mn ²⁺ SiO ₃	3,4 - 3,8
Vesuvianita	Ca ₁₀ Mg ₂ Al ₄ (SiO ₄) ₅ (Si ₂ O ₇) ₂ (OH) ₄	3,3 - 3,4
Cromita	FeCr ₂ O ₄	4,5 - 4,8.
Quartzo	SiO ₂	2,6 - 2,7

3.2 Análise Química

Análises químicas quantitativas foram realizadas no material pulverizado. A Tabela 2 apresenta a composição típica, expressas em termos percentuais na forma de óxidos, da escória do forno elétrico de produção da liga de FeSiMn.

Tabela 2 - Análise química por FRX

Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	BaO
0,07	9,45	22,34	0,02	4,33	1,12	53,05	2,53	5,37

Os dados apresentam teores de Fe e Mn da ordem de 2,53% e 53,05%, respectivamente. Destaca-se que o elevado teor de Mn presente na escória encontra-se tanto na forma de constituintes mineralógicos parcialmente reduzidos como na forma de liga metálica.

A sílica, proveniente da ganga do minério de ferro e do minério de manganês, é considerada um óxido fluxante que possui capacidade de abaixar a temperatura líquida do banho metálico (ANJOS, 2010). Sua temperatura de fusão é mais baixa quando comparada aos outros óxidos (aprox. 1700°C). Embora houve detecção de picos no difratograma correspondente à fase cristalina do quartzo, o teor de 22% de SiO₂ apresentado refere-se principalmente à sílica da fase vítrea, que é o constituinte principal das escórias metalúrgicas e às fases silicatadas de manganês. Outros elementos fluxantes que fazem parte da constituição típica de escórias de FeSiMn são os óxidos de Al₂O₃ e Fe₂O₃ que apresentou teores de 9,45 % e 2,53%. O baixo teor de Fe₂O₃ encontrado na escória reflete a menor estabilidade do elemento químico no processo de redução, possibilitando elevada partição para o banho metálico do elemento adicionado na forma de minério de ferro.

O óxido CaO é adicionado ao forno como calcário para possibilitar efeito fluidificante na viscosidade da escória. Óxidos com esta capacidade são chamados de óxidos refratários. O teor de CaO presente foi de 1,12% e reflete uma parte da CaO que não foi dissolvida presente na forma cristalina Vesuvianita e outra porção associada a silicatos de cálcio (CaO.SiO₂). A amostra analisada apresenta muitos contaminantes, sendo óxido de bário, potássio e fósforo, os únicos presentes em quantidades apreciáveis.

3.3 Análise química por microscopia eletrônica de varredura

A Figura 2 mostra a distribuição morfológica na forma de partículas angulosas e de dimensões variadas obtida nas análises da escória. Nos pontos analisados, os teores de manganês e ferro foram conjuntamente elevados apenas no ponto 1, sendo 62% de Mn e 15% de Fe. Os pontos 2, 3 e 4 apresentaram teor de Mn de 24%, 17% e 33%, respectivamente. Os valores relativamente elevados destes três pontos não tiveram correspondência com o teor de Fe. A análise com o EDX do material no ponto 1 mostrou que a partícula caracterizada se trata provavelmente de uma liga de FeSiMn, já que contém em proporções elevadas os mesmos elementos que compõem a liga metálica. A Tabela 3

sistemiza as espécies químicas compostas encontradas e seus respectivos percentuais para cada ponto de análise.

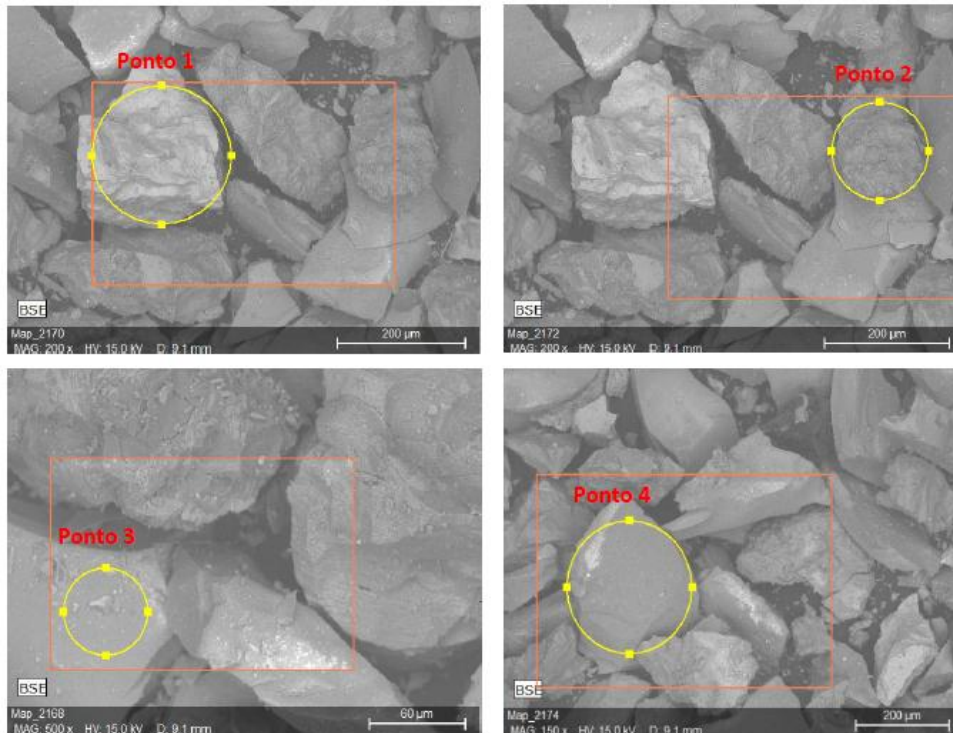


Figura 2 - Análise microscopia Eletrônica de Varredura.

Tabela 3 - Teores elementos análise pontual por EDX

Elemento	Ponto 1 (%wt)	Ponto 2 (%wt)	Ponto 3 (%wt)	Ponto 4 (%wt)
Mn	62.35	24.12	16.97	32.76
Al	4.09	15.57	10.41	10.44
Si	11.85	26.88	19.58	19.67
Fe	15.51	0.08	0.18	0.18

A Figura 3 mostra uma micrografia com partículas distintas. Há predominância de áreas mais claras, em decorrência de elementos de maior peso atômico, correspondendo a uma fase de liga metálica rica em Mn e Fe com teores correspondentes de 47% e 8%, respectivamente. Em outros pontos observa-se a existência de microestruturas de fases escuras associadas, em especial, às fases cristalinas dos óxidos pré reduzidos de manganês e de sílica. De acordo com os resultados obtidos com a FRX e com a DRX, é de se esperar que a fase clara seja rica em liga metálica, uma vez que há uma proporção adequada entre Mn e Fe condizentes com os teores típicos de uma liga e que a fase mais escura também seja rica em Mn na forma de silicatos de manganês com suas principais fases cristalinas identificadas conforme (Tabela 1).

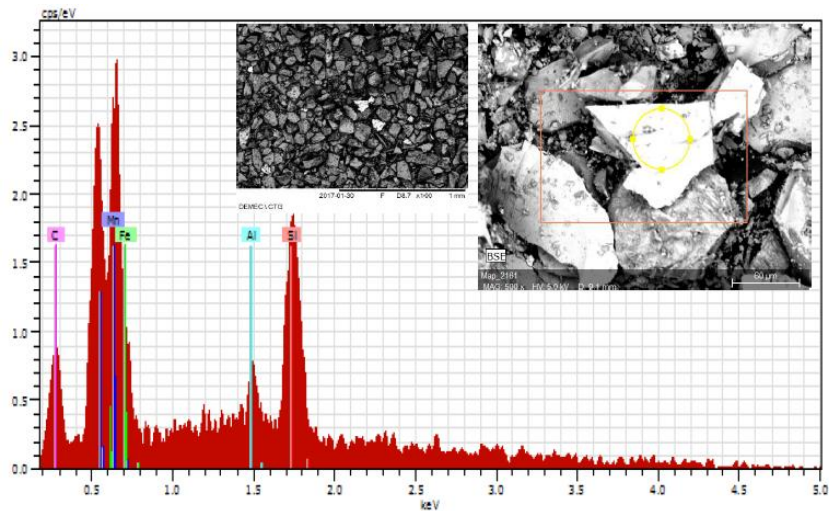


Figura 3 - Análise microscopia Eletrônica de Varredura.

3.4 Análise do grau de liberação por lupa binocular

A análise óptica em lupa binocular buscou observar a distribuição das fases de partículas metálicas presentes na amostra de escória. A Figura 4 mostra imagens da lupa binocular com aumento de 20 vezes. As partículas de liga são facilmente identificadas pelo brilho metálico característico e tonalidade escura, além da forma globular. As partículas de escória apresentam forma bastante irregular e textura porosa, o que facilita na diferenciação dos componentes da amostra. Observa-se que há partículas da liga metálica FeSiMn liberada da matriz silicática desde granulométricas elevadas, $\sim 295 \mu\text{m}$ (Figura 4(a) e (b)). Embora seja observada partículas liberadas, também foi possível notar a presença de partículas do tipo mista (Figura 4(c)) com granulometria de $415 \mu\text{m}$. Com a presença de fases mineralógicas que mostram diferentes densidades entre os materiais metálicos e a matriz que compõem a escoria e o fato da aparente liberação da liga metálica ter ocorrido de sua matriz, pode-se sugerir a utilização de técnicas gravimétricas para concentrar a liga FeSiMn estudada.

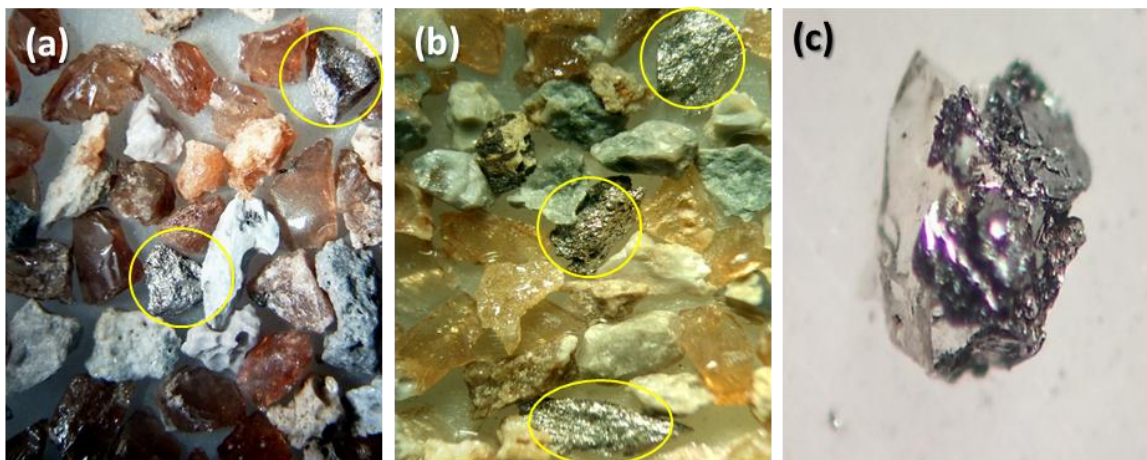


Figura 4: Partículas de liga metálica em granulometria de $295 \mu\text{m}$ (a e b) e $415 \mu\text{m}$ (c)

4. CONCLUSÃO

Por meio da difração de Raios- X foi possível identificar que as principais fases mineralógicas de Mn presentes estão na forma dos silicatos tefroita, rodonita, vesuvianita; com isso, verifica-se uma diferença entre as densidades das fases metálicas e da matriz silicática. A presença de liga metálica FeSiMn foi confirmada com a utilização do MEV/EDS, em que foi possível detectar os teores e proporções característicos entre os elementos Fe (15%) – Si (12%) – Mn (63%). O alto teor de Mn (acima de 50%) na escória indicado pela espectroscopia de FRX não pode ser atribuído integralmente como teor de liga metálica, tendo em vista a presença de outras fases mineralógicas na escória. No entanto, o teor de 2,53% de Fe observado pela técnica pode ser diretamente relacionado com a presença de liga metálica de FeSiMn, já que os minerais óxidos de ferro sofrem completa redução carbotérmica, se comparados aos minerais óxidos de manganês que necessitam maiores energias para sua desestabilização, quando adicionados aos fornos elétricos à arco submerso. Além disso, as informações obtidas de forma qualitativa pela lupa binocular indicaram que houve a aparente liberação da liga FeSiMn de sua matriz em granulometria de ~295 µm. Assim, pode-se sugerir a aplicação de técnicas de concentração gravimétricas para separar da matriz silicática, a liga metálica FeSiMn e os demais minerais metálicos identificados na escória.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Empresa FERMAR (Ferro Ligas Marabá) pela doação da escória para o estudo e ao Laboratório de Tratamento de Minérios da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) pela realização dos ensaios de caracterização. Por fim, os autores agradecem ao Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM) do Instituto Federal do Rio Grande do Norte (IFRN) na pessoa do prof. Yvan Leite (*in Memoriam*) que apoiou incondicionalmente o desenvolvimento deste projeto.

5. REFERÊNCIAS

- ARAUJO, L. A. **MANUAL DE SIDERURGIA – PRODUÇÃO**. Editora Arte & Cultura, São Paulo vol.1. 1997.
- ANJOS, F. W. P. **CARACTERIZAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA ESCÓRIA DE UM FORNO ELÉTRICO A ARCO**. Monografia submetida à Coordenação do Curso de Engenharia Metalúrgica, da Universidade Federal do Ceará, 2010.
- GALVÃO, R. O. et al. **CONCENTRAÇÃO DE ESCÓRIA METALURGICA DA LIGA FeSiMn POR MESA CONCENTRADORA WILFLEY**. HOLOS, [S.l.], v. 6, p. 109-115, dez. 2017. ISSN 1807-1600.
- KHODOROVSKY, Y. A. R.. **PRODUCTION OF FERROALLOYS**, 1972.
- OLSEN, S. E; DING, W., KOSSYREVA, OLGA A., and TANGSTAD, M. **EQUILIBRIUM IN PRODUCTION OF HIGH CARBON FERROMANGANESE**. INFACON7, 591-600, 1995.
- SAMPAIO, J. A. **TRATAMENTO DE MINÉRIOS: PRÁTICAS LABORATORIAIS**. Rio de Janeiro: Cetem, 2007. 557 p.
- SANTOS, M. M. **A CRISE NO SETOR SIDERÚRGICO DO DISTRITO INDUSTRIAL DE MARABÁ E AS ESTRATÉGIAS EMPRESARIAIS**. 2015. 138 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Interdisciplinar, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá, 2015.