

CARACTERIZAÇÃO DE SERPENTINITO ANTES E APÓS CALCINAÇÃO A 1200°C

Leandro Ferreira ¹Paulo Roberto Gomes Brandão ²Ottavio Raul Domenico Riberti Carmignano ³

Resumo

Este trabalho caracterizou uma amostra de serpentinito in natura e após calcinação em forno mufla a 1200°C. Foram utilizadas as técnicas analíticas: análise química, difratometria de raios-X (DRX), microestruturas por MEV e EDS. A DRX confirmou os minerais filossilicatos, lizardita e talco, como os principais constituintes desta amostra, e a magnetita em menor quantidade. Foi feita termogravimetria (TG e DTG) até 1450°C e os resultados mostraram uma perda de massa total de 12,15%, além de dois picos: da lizardita a 645°C e do talco a 729°C. Para analisar as fases ricas em ferro, utilizou-se a espectroscopia Mössbauer, com espectros registrados à temperatura ambiente. Além disso, a amostra calcinada foi também analisada na temperatura muito baixa de 25K. Estes resultados completaram a composição de fases, com a diminuição da quantidade de magnetita e a presença significativa de magnesioferrita. As fases dominantes foram forsterita e enstatita, ambas contendo ferro na composição. Pela análise microestrutural, observou-se a mudança morfológica das partículas, com diminuição expressiva das fibras finas, para formas mais arredondadas de bastonetes indicando o início do processo de sinterização.

Palavras-chave: Microestrutura; Caracterização mineralógica; Serpentinito; Calcinação.

CHARACTERIZATION OF SERPENTINITE BEFORE AND AFTER CALCINATION AT 1200°C

Abstract

This work has characterized an original serpentinite sample and after calcination in a muffle furnace at 1200°C. Analytical techniques were used: chemical analysis, X-ray diffractometry (XRD), microstructures by SEM and EDS. The XRD confirmed the phyllosilicate minerals, lizardite and talc, as the main constituents of this sample, and magnetite in a smaller quantity. Thermogravimetry (TG and DTG) was performed up to 1450°C and the results showed a total mass loss of 12.15%, in addition to two peaks: lizardite at 645°C and talc at 729°C. To analyze the ferrous phases, Mössbauer spectroscopy was used, with spectra recorded at room temperature. In addition, the calcined sample was also analyzed at the very low temperature of 25K. These results have confirmed the phase composition, with the decreasing amount of magnetite and the significant presence of magnesioferrite. The dominant phases were forsterite and enstatite, both containing iron in their composition. By microstructure analysis, the morphological change of the particles was observed, with an expressive decrease of the fine fibers, for more rounded rod-like shapes indicating the beginning of the sintering process.

Keywords: Microstructure; Mineralogical characterization; Serpentinite; Calcination.

I INTRODUÇÃO

O serpentinito é uma rocha que possui aplicações em diversos seguimentos, é utilizada como rocha ornamental [1], fertilizante fonte de MgO na agricultura [2], fonte de MgO no processo siderúrgico [3] e agente *anticlustering* nas

pelotas utilizadas no processo de produção de ferro metálico através de redução direta [4]. Nos dois últimos exemplos o serpentinito passa por processo térmico durante sua utilização e com isso tem sua estrutura cristalina redefinida

¹Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas – PPGEM, Universidade Federal de Minas Gerais – UFGM, Belo Horizonte, MG, Brasil. E-mail: leandrolimeirabh@gmail.com

²Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais – UFGM, Belo Horizonte, MG, Brasil.

³Universidade Federal de Minas Gerais – UFGM, Belo Horizonte, MG, Brasil.



para forsterita e enstatita [5] e algumas de suas propriedades alteradas, como refratariedade.

O serpentinito é composto principalmente por minerais do grupo da serpentina como: antigorita, lizardita, crisotila, além do talco e alguns minerais acessórios como a cromita e magnetita [6]. Existem trabalhos que mostram a recristalização de algumas fases minerais presentes no serpentinito, iniciando a partir de 500°C e finalizando próximo a 1000°C [7].

Estudou-se nesse trabalho uma amostra de serpentinito proveniente da Mina Mostardas do município de Nova Lima/MG antes e após ser calcinado a 1200°C. Este material foi caracterizado in natura e após o tratamento térmico. Para a caracterização, foram utilizadas as técnicas; difração de raios-X, termogravimetria e espectrometria Mössbauer, sendo essa última com o objetivo de verificar o comportamento das fases ricas em Fe, antes e após a calcinação.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A amostra de 25kg de serpentinito foi coletada na Mina Mostardas localizada no interior do município de Nova Lima, região centro-sudeste de Minas Gerais.

A preparação da amostra se deu da seguinte forma; o material foi britado em britador de mandíbulas e quarteado em quarteador tipo jones, reduzindo a amostra para 100g, essa amostra de 100g foi moída em moinho pulverizador de anéis e a partir daí, coletou-se as alíquotas para os ensaios propostos, cerca de 10g por ensaio.

Realizou-se a análise química dos materiais pelo método de espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDS), utilizando-se o equipamento da marca Shimadzu modelo EDX-720.

Os resultados da difração foram obtidos do difratômetro de raios-X (DRX) para amostras pulverizadas, partículas menores que 38 μm , PHILIPS (PANALYTICAL), sistema X'Pert-APD, controlador PW 3710/31, goniômetro PW 3020/00. Tubo de anodo de cobre; comprimento de onda: $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$.

Detector fotomultiplicador (cintilômetro)

Intervalo angular: 3 a 90 graus

Passo angular: 0,02 graus

A calcinação a 1200°C foi realizada em forno mufla com atmosfera oxidante de acordo com a curva de aquecimento apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros utilizados para calcinação em forno mufla

T (°C)	26	600	800	1000	1200	1200
t (min)	0	56	80	135	220	340

Tabela 2. Composição química (% em massa)

	*PPC	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	CaO	MgO
Serpentinito	11,89	37,54	1,65	7,81	0,69	0,15	0,40	39,86

*PPC: Perdas por calcinação.

Realizou-se também análise termogravimétrica em atmosfera inerte (N₂), de acordo com os parâmetros abaixo:

- 30 mg de amostra;
- Temperatura ambiente até 1450°C;
- Taxa de aquecimento 10°C/min.;
- Fluxo de gás (N₂) 50ml/min.

A fim de complementar o estudo sobre a alteração das fases ricas em Fe presentes na amostra, realizou-se análise de espectrometria Mössbauer no material antes e após a calcinação. Realizou-se também a análise microestrutural das amostras como partículas com microscópio eletrônico de varredura com canhão por emissão de efeito de campo (FEG), marca FEI, modelo Dual-FIB Quanta 3D, com espectrômetro de raios-X por dispersão de energia (EDS) marca BRUKER, modelo Nano X Flash Detector 5010. Foram geradas imagens de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises químicas (Tabela 2) confirmaram os óxidos MgO e SiO₂ como os principais componentes, com teores próximos dos 40%; esta amostra também apresentou uma perda ao fogo de 11,89%.

O resultado da difração de raios-X (Tabela 3) indica a grande presença de lizardita e talco, além de magnetita e cromita em menores quantidades na amostra in natura.

Após a calcinação forsterita e enstatita [5], como era de se esperar, aparecem como os principais minerais, acompanhados de hematita.

O resultado da termogravimetria (TG), Figura 1, mostra uma perda de massa inicial de 0,4% próximo de 100°C, que pode ser atribuída à umidade do material. Perto de 500°C, inicia-se uma segunda perda de massa que vai até pouco mais de 800°C com uma passagem intermediária entre 650°C e 700°C, que chega a 10,8%. Ao final da curva de aquecimento, em 1450°C, há uma perda de massa total de 12,15%.

Pela DTG, na faixa de temperatura entre 500°C e 800°C, observam-se dois picos de perda de massa, o primeiro, da lizardita em 645°C e o segundo, do talco a 729°C [8].

A Figura 2 mostra o espectro Mössbauer do serpentinito in natura. Após calcinação a 1200°C, foi necessária a realização do espectro, a baixa temperatura (25K), Figura 3, para interpretação do serpentinito calcinado

Tabela 3. Fases cristalinas presentes nas amostras de serpentinito, determinadas por difração de raios-X

MINERAL	FÓRMULA QUÍMICA	SERPENTINITO IN NATURA	SERPENTINITO 1200°C
Talco	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	médio	
Lizardita	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$	abundante	
Magnetita	$Fe^{3+}_2Fe^{2+}O_4$	baixo	Traço
Cromita	$Fe^{2+}Cr_2O_4$	traço	
Forsterita	Mg_2SiO_4		Abundante
Enstatita	$Mg_2Si_2O_6$		Médio
Hematita	$Fe^{3+}_2O_3$		Baixo
Magnesioferrita	$MgFe^{3+}_2O_4$		Baixo

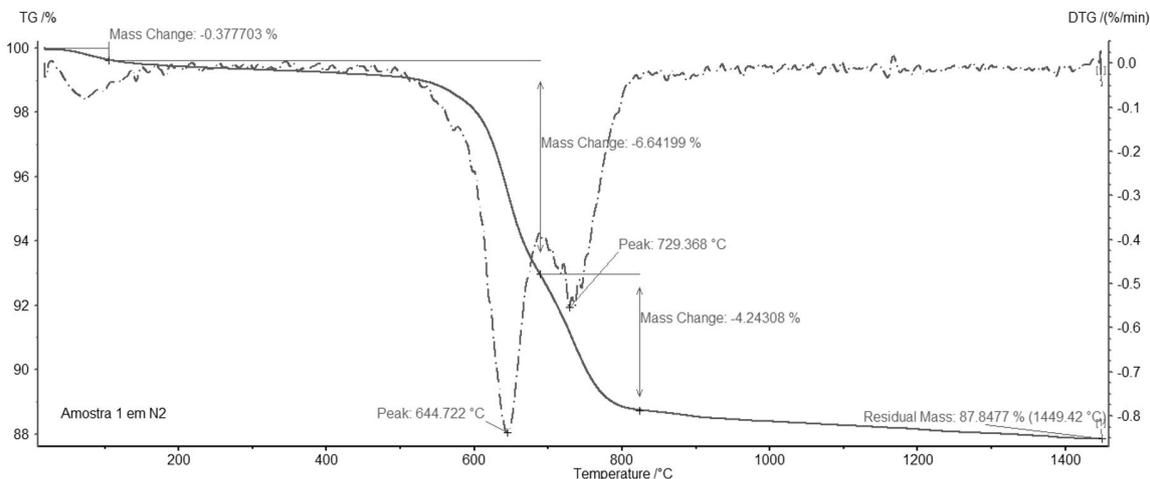


Figura 1. Resultado da análise termogravimétrica TG (linha contínua) e DTG (linha pontilhada).

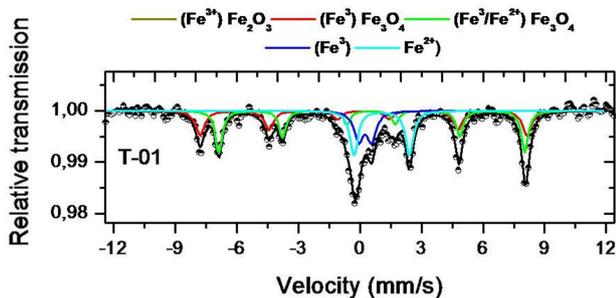


Figura 2. Espectro Mössbauer com a presença de magnetita (vermelho) no serpentinito in natura.

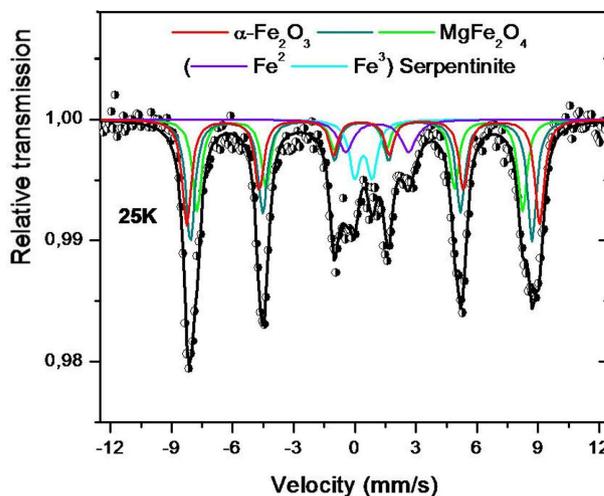


Figura 3. Espectro Mössbauer a 25K do serpentinito calcinado indicando a presença de hematita (vermelho) e magnesioferrita (verde).

devido à dificuldade na interpretação das alterações das fases de Fe pelo tratamento térmico.

O espectro Mössbauer da amostra in natura do serpentinito analisado mostra presença dos íons Fe^{+2} e Fe^{+3} nas serpentinitas; isso pode ser explicado devido à presença destes íons em solução sólida na rede cristalina da lizardita.

Os demais picos dos íons Fe^{+2} e Fe^{+3} neste espectro correspondem à fase magnetita e a traços de cromita.

O resultado do material após o tratamento térmico indicou alterações consideráveis, nas fases magnéticas, que diminuíram em quantidade, se comparadas com a amostra in

natura. Destaca-se a presença de magnesioferrita ($MgFe_2O_4$) após a calcinação, como principal fase magnética, portadora de Fe^{3+} . Há também ocorrência considerável de Fe^{3+} na fase hematita. Ambos Fe^{+2} e Fe^{+3} foram detectados nas redes cristalinas dos silicatos forsterita e enstatita.

A análise microestrutural foi realizada com partículas soltas, onde foi enfatizada a morfologia dos minerais para avaliar suas características, antes e após o tratamento térmico. A identificação das fases foi confirmada pela microanálise por EDS. É possível observar a alteração na morfologia do material após passar pelo processo de calcinação. A Figura 4 apresenta em destaque uma partícula de lizardita, onde é possível observar a presença de fibras nas extremidades e a figura 5 traz o espectro EDS da partícula de lizardita. Já a Figura 6, mostra a partícula central, similar à da Figura 4, sem a presença de fibras. O espectro do EDS da partícula 2 (forsterita) é indicado na figura 7.

A Figura 8, com um aumento original de 20.000x, destaca a grande presença de partículas fibrosas, o que não é observado na Figura 9, com aumento original de

15.000x, onde, inclusive observa-se o início do processo de sinterização em algumas partículas, como naquela no centro desta figura.

A Tabela 4 mostra o resultado da análise composicional por EDS, onde, com o apoio dos resultados da morfologia por MEV, DRX e Mössbauer, é possível identificar as fases presentes nas partículas analisadas.

Os resultados da análise química, difratometria de raios-X (DRX), microestruturas por MEV e EDS auxiliaram na identificação das fases minerais, antes e após a calcinação, a análise termogravimétrica auxiliou na identificação da temperatura em que as mudanças de fase ocorreram. Para identificar as mudanças nas fase ricas em Fe, (cromita, magnetita, hematita e magnesioferrita) utilizou-se a espectroscopia Mössbauer.

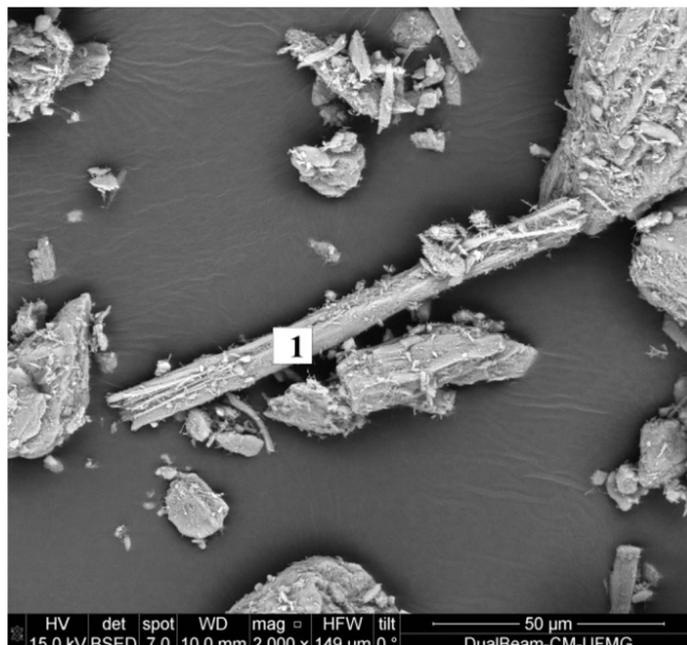


Figura 4. Partícula de lizardita [1], em destaque no centro da imagem. Serpentinó in natura.

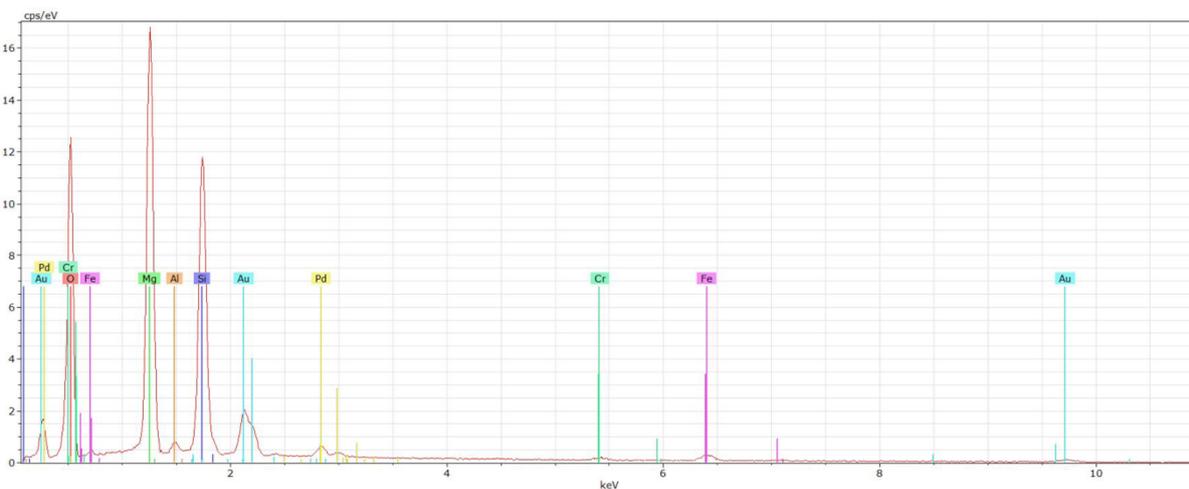


Figura 5. Espectro EDS com os elementos presentes na partícula de lizardita [1].

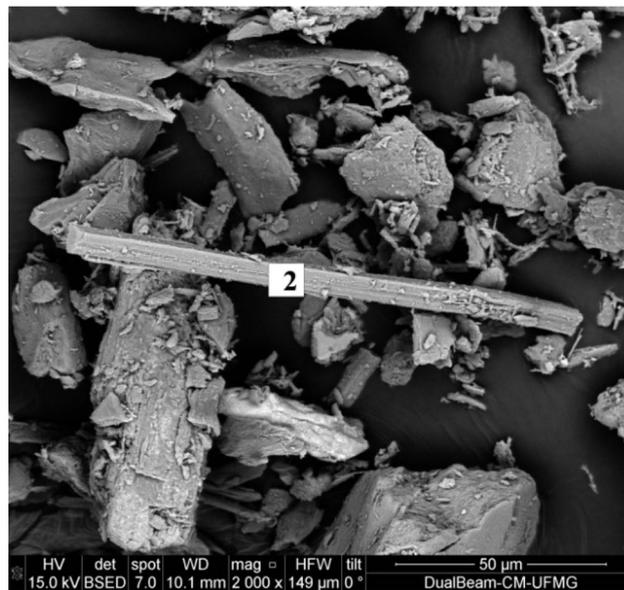


Figura 6. Partícula de forsterita [2] em destaque. Serpentinito calcinado.

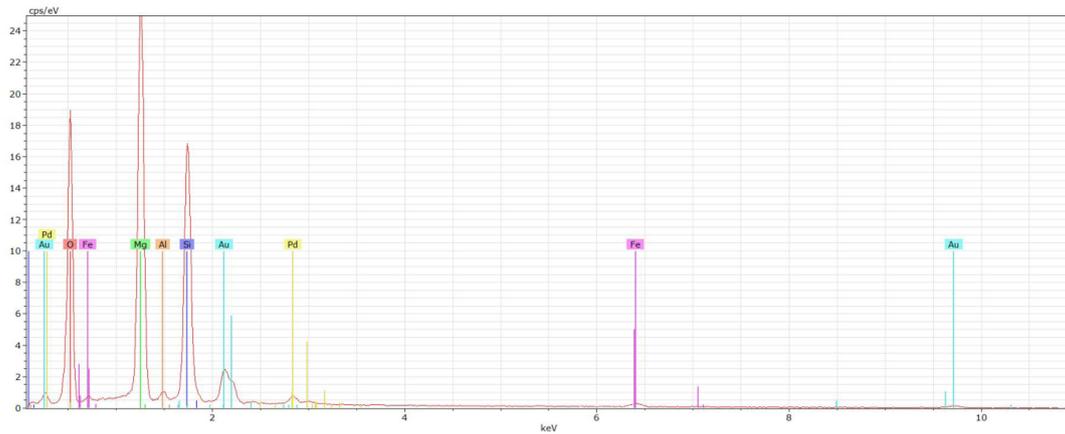


Figura 7. Espectro EDS com os elementos presentes na partícula 2.

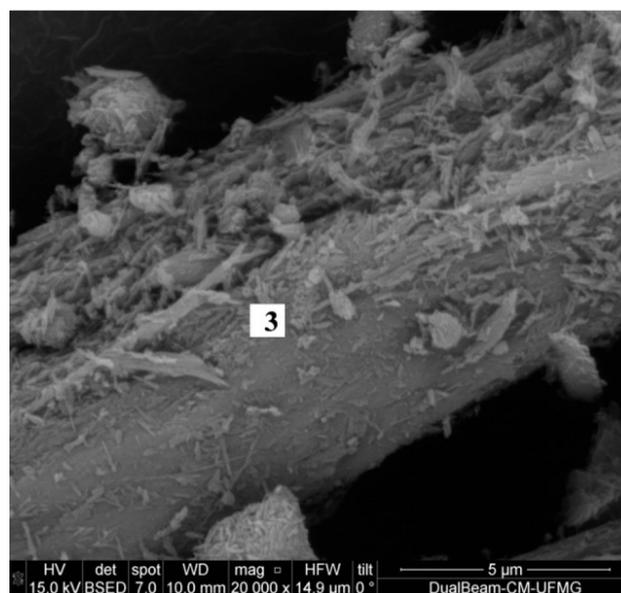


Figura 8. Partícula de lizardita [3] no centro da imagem com aumento de 20.000x, presente na amostra de serpentinito in natura.

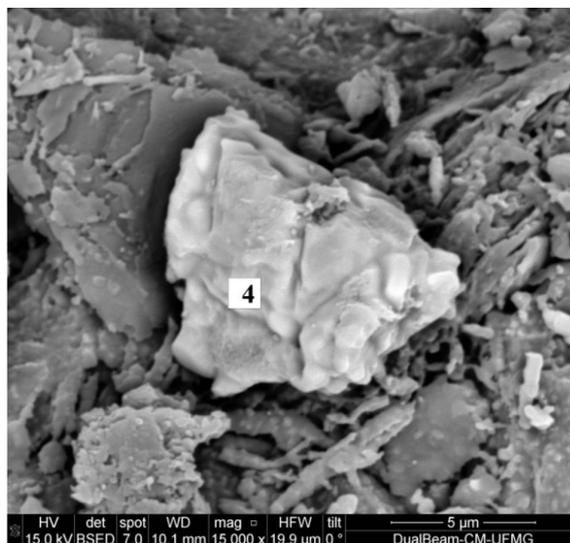


Figura 9. Partícula de magnetita [4] destaca o início do processo de sinterização no material calcinado a 1200°C.

Tabela 4. Análise composicional em peso% determinadas por EDS, e fase mineral resultante

Partícula	%O	%Mg	%Si	%Fe	%Cr	%Al	Fase mineral
1	42,28	28,17	22,98	4,41	1,16	0,99	Lizardita
2	43,36	29,77	22,98	3,00	-	0,87	Forsterita
3	53,60	24,81	19,18	1,53	-	0,87	Lizardita
4	23,87	8,17	1,83	57,89	7,29	0,95	Magnetita

4 CONCLUSÃO

A rocha serpentinito analisada tem composição predominante dos minerais lizardita e talco, e magnetita minoritária no material in natura. A rocha é estável ao aquecimento até a temperatura de 500°C; a partir daí, começa a sofrer alterações. Os dois picos observados na análise termogravimétrica, da lizardita em 645°C e do talco a 729°C, indicam as temperatura sem que estes minerais praticamente desaparecem, sinalizando a mudança de fases para forsterita e enstatita.

Pela análise microestrutural, observou-se a mudança morfológica das partículas, com diminuição expressiva das fibras finas, para formas mais arredondadas de bastonetes. Também se observou o início do processo de sinterização.

Os resultados dos espectros de Mössbauer ajudaram na determinação da composição de fases, principalmente

da amostra calcinada. Foi possível observar a alteração das fases ricas em ferro, como foi o caso da magnetita, que após o tratamento térmico foi quase totalmente substituída por magnetita e hematita, assim, a propriedade magnética foi substancialmente diminuída.

Agradecimentos

Os autores agradecem a todos que colaboraram na realização deste trabalho e à Mineradora Pedras Congonhas Ltda. pelo apoio financeiro e fornecimento das amostras. Também agradecem às instituições UFMG, Escola de Engenharia, PPGEM, CAPE / PROEX, pelo apoio acadêmico e financeiro. P.R.G. Brandão ainda agradece ao CNPq por uma bolsa e recursos de pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 Ismael IS, Hassan MS. Characterizations of some Egyptian serpentinite used as ornamental stones. *Chinese Journal of Geochemistry*. 2007;27(2):140-149.
- 2 Chittenden ET, Stanton DJ, Watson J, Dodson KJ. Serpentine and dunite as magnesium fertiliser. *New Zealand Journal of Agricultural Research*. 1967;10(1):160-171.
- 3 Susaki K. Estudo Prospectivo do Setor Siderúrgico - NT Fundentes e escorificantes – situação atual com tendências 2025. São Paulo: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE)/ABM; 2008. 26 p.
- 4 Pereira JG. Avaliação da utilização de diferentes materiais para diminuição da tendência de colagem de pelotas durante o processo de redução direta [Dissertação]. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2012.

- 5 Cheng TW, Ding YC, Chiu JP. A study of synthetic forsterite refractory materials using waste serpentine cutting. *Minerals Engineering*. 2002;15:271-275.
- 6 Fernandes VMT. Petrogênese e geoquímica de rochas metaltramáficas e máficas do corpo córrego dos boiadeiros, Grupo Nova Lima, Quadrilátero Ferrífero, MG [Dissertação]. Ouro Preto: Departamento de Geologia, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto; 2016.
- 7 Gualtieri AF, Giacobbe C, Viti C. The dehydroxylation of serpentine group minerals. *The American Mineralogist*. 2012;97(4):666-680.
- 8 Deer WA, Howie RA, Zussman J. An introduction to the rock-forming minerals. 2nd ed. Essex, England: Longman Scientific & Technical; 1992. 696 p.

Recebido em: 23 Jun. 2018

Aceito em: 1 Mar. 2019