

# UTILIZAÇÃO DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL NO ESTUDO DE PELOTAS DE INTERESSE SIDERÚRGICO PRODUZIDAS A PARTIR DE RESÍDUO DE MÁRMORE<sup>1</sup>

Ivan Galdino da Silva<sup>2</sup>  
Raphael de Alcantara Sampaio<sup>3</sup>  
João Batista Conti de Souza<sup>4</sup>  
José Roberto de Oliveira<sup>4</sup>

## Resumo

As empresas beneficiadoras de rochas geram grande quantidade de resíduos que vem a provocar a poluição do meio ambiente. Estes resíduos possuem elevados teores de calcário e cal hidratada. O presente trabalho visa a utilização destes resíduos para a produção de pelotas de interesse siderúrgico. A fim de identificar a qualidade das pelotas produzidas a partir de resíduos de rochas ornamentais, foram realizados testes de resiliência, resistência à compressão da pelota crua e seca e caracterização das pelotas queimadas. Além disso, foram utilizadas ferramentas de termodinâmica computacional a fim de avaliar a fração de líquido e as fases sólidas formadas nas pelotas. O estudo mostrou que as propriedades mecânicas das pelotas cruas e secas produzidas com CMC e resíduo de mármore foram compatíveis com as propriedades encontradas usualmente, atendendo aos requisitos mínimos.

**Palavras-chave:** Termodinâmica computacional; Pelotas; Resíduo de mármore.

## USE OF THERMODYNAMICS IN COMPUTATIONAL STUDY OF INTEREST STEEL PELLETS PRODUCED FROM WASTE MARBLE

### Abstract

The rock processing companies generate large amounts of waste that is causing the pollution of the environment. These residues have high contents of lime and hydrated lime. This paper aims to use these residues for the production of steel pellets interest. In order to identify the quality of pellets produced from waste of ornamental, tests were performed resiliency, compressive strength and dry raw pellet and characterization of fired pellets. In addition, tools have been used computational thermodynamics to evaluate the fraction of liquid and solid phases formed in the pellets. The study showed that the mechanical properties of the pellets produced with raw and dried residue CMC and marble were consistent with the properties usually found, meeting the minimum requirements.

**Key words:** Computational thermodynamics; Pelotas; Waste marble.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Tecnólogo em Rochas Ornamentais, Mestrando em Engenharia Metalúrgica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PROPEMM), IFES Vitória, ES, Brasil.

<sup>3</sup> Engenheiro Químico, Mestrando em Engenharia Metalúrgica, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PROPEMM), IFES Vitória, ES, Brasil.

<sup>4</sup> Engenheiro Metalúrgico, Prof. Dr., graduação e pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Vitória, ES, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

O mármore e o granito são matérias-primas conhecidas e bem difundidas pelo uso frequente no setor de revestimentos e ornamentação, tendo no Brasil um dos maiores produtores e exportadores de rochas ornamentais do mundo, ficando atrás apenas de China e Itália.

Os resíduos gerados nas indústria de mármore, em sua maior parte, são despejados de forma inadequada em tanques a céu aberto, quando não em terrenos próximos às empresas de beneficiamento de mármore, oferecendo riscos de contaminação ao solo e aos recursos hídricos uma vez que é caracterizado e classificado como resíduo classe II A – Não Inerte, segundo a norma NBR – 10004,<sup>(1)</sup> presença de chumbo, cromo total, ferro e manganês acima dos limites máximos permitidos para o teste de solubilização.<sup>(2)</sup> Durante a produção de rochas ornamentais (mármore), uma grande quantidade de resíduos sólidos, com granulometria inferior a 150µm é gerada. Quanto mais fino o minério maior é a resistência a abrasão e maior é a resistência a compressão de pelotas queimadas.<sup>(3,4)</sup> Tais resíduos possuem teores elevados de calcário dolomítico e calcítico e de cal hidratada, um dos insumos da lama abrasiva e que possuem potencial necessário de serem utilizados na produção de pelotas de interesse siderúrgico.<sup>(5)</sup> Para fabricação de pelotas além do minério de ferro, que é a matéria prima principal, são usados principalmente o calcário, que é formado por  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$  (como fonte de  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ ).

Além disso, o *software* de termodinâmica computacional, *ThermoCalc*, será utilizado no estudo destas pelotas. De acordo com Gaye,<sup>(6)</sup> os *softwares* de termodinâmica computacional mais utilizados são o FactSage, GEMINI2, MPE, MTDATA e o ThermoCalc, os quais apresentam muitas aplicações nas áreas química, metalúrgica e de materiais, com a finalidade de avaliar as fases sólidas formadas, fração de líquido e temperatura de fusão das pelotas. Por fim, os resultados obtidos através da termodinâmica computacional serão comparados com aqueles obtidos mediante os testes físicos e metalúrgicos.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Análise Química das Matérias-Primas

Inicialmente a lama de resíduo de mármore foi adquirida na empresa Mineração Santa Clara, localizada no município de Cachoeiro de Itapemirim - ES. A lama recolhida foi calcinada e homogeneizada e, após isso, a mesma foi enviada ao laboratório Stollberg do Brasil a fim de analisar a composição química do resíduo de mármore. O minério de ferro a ser utilizado para a preparação da mistura foi fornecido pela Samarco, cuja empresa também cedeu a composição química do material. A composição química do resíduo e do minério é mostrada na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição química do resíduo de mármore e do minério de ferro

Material	Análise Química (%)										
	FeT	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>
Resíduo de Mármore	-	2,84	37,04	18,81	0,29	0,01	0,32	0,07	0,09	0,03	43,48
Minério de Ferro	66,6	2,03	0,09	0,01	0,37	-	0,67	0,04	-	-	-

## 2.2 Balanço de Massa

O balanço de massa foi estabelecido com o intuito de substituir totalmente o calcário utilizado como aditivo na fabricação das pelotas pelo resíduo de mármore. Os minérios utilizados nos ensaios foram separados em 3 partes de 5,2 kg cada. A proporção de carvão e carboximetilcelulose (CMC) foram fixadas em 1,27% e 0,05%, respectivamente. A Tabela 2 apresenta as proporções de resíduos de mármore utilizadas em cada amostra.

**Tabela 2.** Identificação das amostras e proporções de resíduos utilizados

Amostra	Adições	Proporção de Adição (em peso)
A1		0,7%
A2	Resíduo de Mármore	1,9%
A3		2,1%

## 2.3 Preparação das Misturas e Produção das Pelotas

As misturas foram preparadas levando-se em consideração o balanço de massa abordado na seção anterior. Entretanto, devido a pequena quantidade de resíduo de mármore, carvão e CMC, estes materiais foram homogeneizados previamente antes de serem adicionados ao minério de ferro. Após isso, a mistura total foi homogeneizada, quarteada e passada por diversas vezes em peneiras de diferentes malhas.

Após a preparação e homogeneização das misturas, as mesmas foram inseridas no disco pelletizador através de um *shut* móvel. A Figura 1 mostra as pelotas produzidas.



Figura 1. Pelotas produzidas no presente trabalho.

## 2.4 Testes Físicos e Metalúrgicos

Depois de produzidas as pelotas, foram realizados ensaios de resistência a compressão das pelotas cruas e secas, ensaio de resiliência e caracterização das pelotas queimadas, de acordo com suas respectivas normas.

A resistência a compressão das pelotas cruas e secas foi realizada através de uma prensa manual. Já nos teste de resiliência, as pelotas cruas úmidas são liberadas, individualmente, de uma altura de 45 cm (altura média entre os pontos de transferência na usina) várias vezes, até que a mesma apresente alguma trinca. O

número de quedas que a pelota suporta sem apresentar trincas é o valor da resiliência. Após os 10 ensaios, reportamos valor médio obtido como resultado. Para a caracterização das pelotas queimadas, inicialmente as mesmas foram aquecidas até a temperatura de 1.300°C a uma taxa de 10°C/min. As pelotas foram mantidas nesta temperatura por 8 minutos e, em seguida, resfriadas lentamente dentro do próprio forno, até a temperatura ambiente. Após esse procedimento, a análise química das pelotas foi realizada via raios-X no laboratório da Vale. A composição química das pelotas queimadas é mostrada na Tabela 3.

**Tabela 3.** Análise química das pelotas queimadas

Identificação	Análise Química (%)								
	FeT	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P	Mn	Basicidade
<b>A1</b>	69,82	2,40	0,41	0,15	0,46	0,04	0,04	0,05	0,17
<b>A2</b>	69,26	2,47	0,94	0,32	0,48	0,04	0,04	0,05	0,38
<b>A3</b>	69,12	2,37	0,84	0,32	0,44	0,04	0,04	0,05	0,35
<b>Comercial</b>	67,26	2,00	0,90	0,10	0,60	0,05	0,05	0,05	0,46

A composição química da amostra comercial foi utilizada como referência no presente trabalho.

É válido ressaltar que o FeT mostrada na tabela acima está na forma de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na pelota.

## 2.5 Utilização da Termodinâmica Computacional

Mediante a composição química das pelotas queimadas apresentadas na Tabela 3, foram realizadas simulações termodinâmicas através do ThermoCalc a fim de identificar as fases sólidas formadas e fração de líquido na temperatura trabalhada com as pelotas, bem como determinar a temperatura de fusão.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 4 ilustra o número médio de quedas (resiliência) que as pelotas secas sofreram sem que houvesse a ruptura ou trinca das mesmas. Também é mostrado o valor médio da resiliência das pelotas comerciais.

**Tabela 4.** Número médio de quedas (Resiliência) das pelotas secas e da comercial

Identificação	Número médio de Quedas
<b>A1</b>	7,0
<b>A2</b>	5,5
<b>A3</b>	8,5
<b>Comercial</b>	5,0

Observa-se que as pelotas produzidas no presente trabalho apresentaram uma resiliência maior do que aquelas utilizadas comercialmente, a qual o resultado é utilizado como referência. Portanto, a partir do teste de resiliência, pode-se inferir que as pelotas produzidas a partir do resíduo de mármore terão melhor eficiência com relação às pelotas comerciais quando submetidas às quedas nas esteiras durante o processo de fabricação.

A Tabela 5 ilustra o valor médio da resistência a compressão obtido para as pelotas cruas, secas e queimadas.

**Tabela 5.** Valor médio da resistência a compressão das pelotas cruas, secas e queimadas

Identificação	Resistência a Compressão (kgf/pelota)		
	Cruas	Secas	Queimadas
A1	1,7	4,5	18,0
A2	2,1	4,6	17,0
A3	1,9	4,8	20,0

A resistência a compressão das pelotas comerciais queimadas é de 27 kgf/pelota. Observa-se a partir da figura acima que as pelotas secas, as quais foram aquecidas a 100°C por 2 h a fim de retirar a umidade, apresentaram uma resistência a compressão maior do que as pelotas cruas, as quais continham alta umidade. Já as pelotas queimadas a 1.300°C apresentaram valores de resistência à compressão ainda maiores que as pelotas cruas e as secas. Entretanto, o valor médio de resistência a compressão destas últimas é menor do que aquele encontrado para as pelotas comerciais. Esta diferença de valores pode estar relacionada ao fato de que as pelotas comerciais são produzidas com bentonita e para a produção das pelotas do presente trabalho foi utilizado resíduo de mármore, o qual apresenta uma maior concentração de CaO do que a bentonita.

Em contrapartida a diminuição da resistência a compressão, as pelotas produzidas a partir do resíduo de mármore apresentam uma maior produtividade, uma vez que as mesmas possuem maior concentração de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conforme mostrado na Tabela 3.

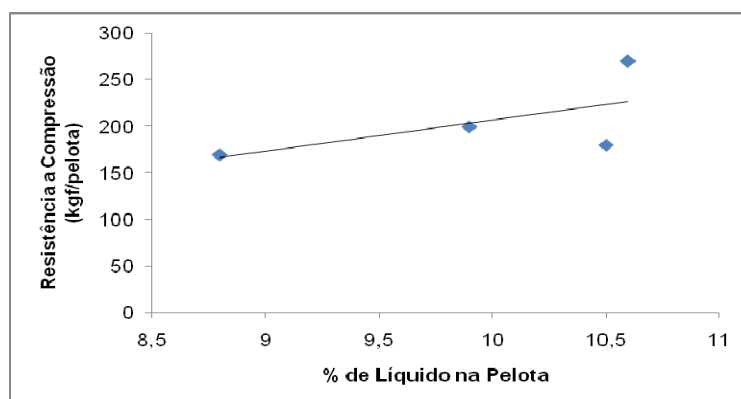
Após analisados os resultados dos testes físicos, a composição química das pelotas foi inserida no ThermoCalc a fim de identificar as fases sólidas formadas e a fração de líquido. A Tabela 6 mostra os resultados obtidos a 1.300°C.

**Tabela 6.** Quantidade de líquido e fases sólidas formadas nas misturas a 1.300°C

Mistura	% Líquido	% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sólido
A1	8,8	91,2
A2	10,5	89,5
A3	9,9	81,1
Comercial	10,6	89,4

Observa-se na tabela acima que com relação a quantidade de líquido e sólido nas pelotas a 1.300°C, a mistura A2 foi a que apresentou resultados mais próximos aqueles encontrados para as pelotas comerciais. Já a quantidade de líquido das pelotas A1 e A3 foi menor com relação as demais.

A quantidade de líquido formado nas pelotas pode ser associada a resistência a compressão das mesmas. Tal relação é mostrada na Figura 2.



**Figura 2.** Relação entre a quantidade de líquido das pelotas e a resistência a compressão.

Observa-se a partir da figura acima que o aumento na quantidade de líquido na pelota influencia diretamente no aumento da resistência a compressão da mesma. Isso ocorre porque ao aquecer a pelota até 1.300°C, ocorre a queima do carvão e essa queima provoca a formação de poros na pelota. Sendo assim, o preenchimento dos poros se dá através da fração de líquidos formados na pelota a 1.300°C. Portanto, como a quantidade de carvão nas pelotas foi constante, quanto maior a quantidade de líquido formado, maior será a penetração desse líquido nos poros, o que acarreta o aumento da resistência a compressão.

#### 4 CONCLUSÃO

Com base nos dados obtidos no presente trabalho pode-se concluir que:

- as pelotas produzidas com resíduo de mármore apresentaram maior resiliência do que as pelotas produzidas comercialmente;
- quanto menor a umidade contida nas pelotas, maior será a resistência a compressão das mesmas;
- a resistência a compressão das pelotas queimadas produzidas com resíduo de mármore foi menor do que aquelas produzidas comercialmente e tal fato está relacionado a utilização de bentonita para a produção das pelotas comerciais;
- apesar de as pelotas produzidas com resíduo de mármore apresentar menor resistência a compressão, as mesmas podem obter maior produtividade, uma vez que a concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nelas é maior do que naquelas de referência;
- por meio da termodinâmica computacional foi possível avaliar a influência da quantidade de líquido nas pelotas sobre a resistência a compressão e, de acordo com os resultados obtidos, quanto maior a quantidade de líquido formado na pelota maior será a sua resistência a compressão, desde que mantenha-se a concentração de carvão constante; e
- a termodinâmica computacional permite avaliar a temperatura de início de fusão das pelotas bem como a quantidade de líquidos e fases sólidas presentes na mesma. Estes resultados podem ser correlacionados com testes físicos e metalúrgicos.

#### Agradecimentos

A Capes pela bolsa de mestrado, a Samarco, a Vale e ao Laboratório Radieng pelo auxílio na realização dos experimentos e concessão do material a ser utilizado nos testes.

#### REFERÊNCIAS

- 1 ABNT. NBR 10.004. Resíduos sólidos: Classificação. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, Brasil, 2004.
- 2 MANHÃES, J. P. V. T.; DE HOLANDA, J. N. F. Caracterização e Classificação de Resíduo Sólido “Pó de Rocha Granítica” Gerado na Indústria de Rochas Ornamentais. Química Nova, n. 6, v. 31, p.1301-1304, 2008.
- 3 COTA, M. F.; NUNES, S. F. Relatório interno – Desagregação da carga circulante do pelotamento através do *rollerpress*. Samarco Mineração, 2003.
- 4 MEYER, K. Pelletizing of Iron Ores. Springer, p. 21-205, Düsseldorf: Germany, 1984

- 5 REIS, W. L.C. Reciclagem da lama fina de aciaria em pelotas metalizadas. XXXVIII Seminário de Aciaria - Internacional, Belo Horizonte - MG, 2007.
- 6 GAYE, H. Computational Thermodynamics as a tool for Clean Steel Making: Some New Developments and a Few Older Ones. International Conference on Clean Steel 7, Hungary, 2007.