

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE MÁRMORE E CAREPA DE AÇO COMO DESFOSFORANTE DE FERRO GUSA¹

*José Roberto de Oliveira²
Jorge Alberto Soares Tenório³
Rafael de Mello Pieslak⁴*

Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar a viabilidade técnica da utilização de resíduos na desfosforação de gusa. Dois tipos de resíduos foram estudados: resíduo proveniente do corte de mármore, e carepas gerada na laminação e lingotamento dos aços. Para a caracterização do resíduo de mármore foi coletada uma amostra de 5kg em uma empresa do setor e realizado análise química e granulométrica. A carepa foi caracterizada somente através de análises químicas. Foi feita a simulação do processo de desfosforação usando-se termodinâmica computacional para se verificar a possibilidade da utilização destes materiais como desfosforantes, na etapa de pré-tratamento de gusa.

Palavras-chave: Carepa; Resíduo de mármore; Desfosforação; Pré-tratamento de gusa.

THE USE OF MARBLE WASTE AND STEEL SCALE IN THE DEPHOSPHORIZATION OF HOT METAL

Abstract

The aim of this work is to study the technique used to hot metal dephosphorization. Two different kinds of wastes were studied: waste from marble cutting and scale. The marble waste was characterized through chemical analysis and size separation. The studied scale was characterized through chemical analysis . A simulation of the process was performed using computational thermodynamics, in order to verify the possibility to use these two wastes as dephosphorization agents, in the pre-treatment of hot metal.

Key words: Scale; Marble waste; Dephosphorization; Hot metal pre-treatment

¹ *Contribuição técnica ao XXXVIII Seminário de Aciaria – Internacional, 20 a 23 de maio de 2007, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Professor Doutor da Coordenadoria de Metalurgia e Materias do CEFET-ES, Vitória, ES*

³ *Professor Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materias da Escola.Politécnica USP;*

⁴ *Engenheiro Metalurgista. Aluno do programa de mestrado do Depto de Eng Metalurgica e de Materiais da Escola.Politécnica da USP*

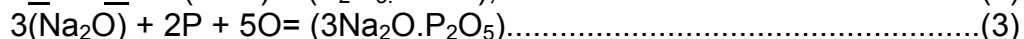
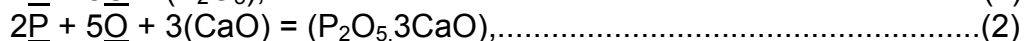
1 INTRODUÇÃO

Os processos de desfosforação do ferro-gusa durante a fabricação de aço, via processos BOF (*Basic Oxigen Furnace*), seguem basicamente duas rotas. Uma delas é a desfosforação realizada juntamente com a dessiliciação e a descarburização no convertedor, como é feito no Brasil; e a outra é a desfosforação sendo realizada como uma etapa à parte do processo, separada da dessiliciação e da descarburização, nas etapas de pré-tratamento de gusa, como é feito no Japão.^(1,2)

Porém, em qualquer uma destas rotas, são usados como desfosforantes, uma fonte de óxido de ferro (FeO) e outra fonte de CaO, além de outros elementos usados para melhorar a eficiência da desfosforação. Outro ponto importante a ressaltar nestas duas rotas, é que a realização da desfosforação no pré-tratamento de gusa gera menos escória que a utilização da outra rota. Este trabalho, portanto, estuda a possibilidade da utilização de resíduo de mármore que possui entre outros elementos, teores de CaO variando de 49,8 a 38% na forma de CaCO₃, e carepa como fonte de FeO.

1.1 Desfosforação na Etapa de Pré-tratamento de Ferro-gusa

As principais reações de desfosforação são:



Porém, a atividade P₂O₅ na reação (1), é sempre maior que sua atividade de equilíbrio (aproximadamente 5.10⁻¹²), o que faz com que a reação não tenha condições termodinâmicas de ocorrer. Por isto é necessário adicionar CaO ou Na₂O que irão formar compostos com P₂O₅, diminuindo sua atividade, e criando condições termodinâmicas para que a desfosforação ocorra.

Portanto, para desfosforar é preciso uma fonte de oxigênio (na forma de gás ou na forma de FeO), para a formação do P₂O₅, e uma fonte de CaO ou Na₂O para fixar o fósforo na escória através da diminuição da atividade do P₂O₅.

O propósito de fazer a desfosforação na etapa de pré-tratamento de gusa, é aproveitar as melhores condições termodinâmicas que esta etapa oferece ao processo, que são:⁽²⁾

- baixas temperaturas do gusa (1.300 a 1.400⁰ C); ao invés de uma temperatura em torno de 1.600⁰ C obtidas nos processo onde a desfosforação (DeP) é feita juntamente com a dessiliciação (DeSi) e a descarburização (DeC), como no caso do Brasil, onde a desfosforação é realizada juntamente com estas operações no convertedor em um única etapa; e
- altos teores de carbono (em torno de 4,2%) no ferro gusa, que aumenta atividade do fósforo, pois o coeficiente de interação do carbono no fósforo varia de 0,126 a 0,275; ocorrendo um aumento no valor do coeficiente à medida que aumenta a temperatura.⁽³⁾ Segundo o autor, para teores de carbono abaixo de 2%, a influência do carbono na atividade do fósforo não é tão acentuada.

Em função destes fatores, a desfosforação quando realizada na etapa de pré-tratamento de gusa, têm uma maior eficiência termodinâmica, permitindo a obtenção de menores teores de fósforo no metal com uma geração de escória menor que quanto feita no aço.

Por estes motivos, várias empresas japonesas⁽¹⁻⁵⁾ (entre elas a Nippon Steel, NKK Corporation, JFE Steel Corporation, Sumitomo Metal) realizam não somente o DeP, mas como também a DeSi, além da DeS na etapa de pré-tratamento de gusa.

O pré-tratamento de gusa da Nippon Steel,⁽²⁾ é feito de três diferentes formas que são descritas a seguir:

1- DeSi no canal de corrida, e ou no próprio carro torpedo onde o Si final é baixado para 0,12%, seguida de desfosforação através da adição de CaO e óxido de ferro no carro torpedo;

2- DeSi no carro torpedo onde o Si final é baixado para 0,12%, seguida de desfosforação através da adição de CaO e óxido de ferro na panela de gusa;

3- DeSi e DeP no convertedor, através da adição de CaO e óxidos de ferro. Pode haver também a injeção de oxigênio, e a utilização de sucata como refrigerante. Para realização da DeC, é usado outro convertedor, ou a eliminação total da escória do processo anterior.

Segundo os autores ocorre a redução de 25% na geração de escória (aproximadamente 80 kg/tonelada de aço), com relação aos processos onde há somente a DeS no gusa.

Porém o pré-tratamento de gusa da Nippon Steel está evoluindo para o processo MURC(MULTIREFINING CONVETER),⁽²⁾ onde a DeSi, desfosforação e DeC são realizados no mesmo convertedor. Neste processo ocorre a imediata remoção de escória após a desfosforação, e a reciclagem da escória formada na DeC no processo de desfosforação. Este procedimento permite a diminuição de 50% do volume de escória gerada se comparado como processo convencional. De acordo com os autores⁽²⁾ não há diminuição na quantidade de sucata carregada no convertedor, deste que isto ocorra antes da desfosforação, e o tempo total do processo é de 35 minutos.

A diminuição do teor de Si no banho, é feito para se ter condições termodinâmicas para a desfosforação. Segundo Fruehan,⁽⁶⁾ a desfosforação só ocorrerá para teores de Si no banho abaixo de 0,15%. A Figura 1 mostra resultados experimentais que confirmam esta relação

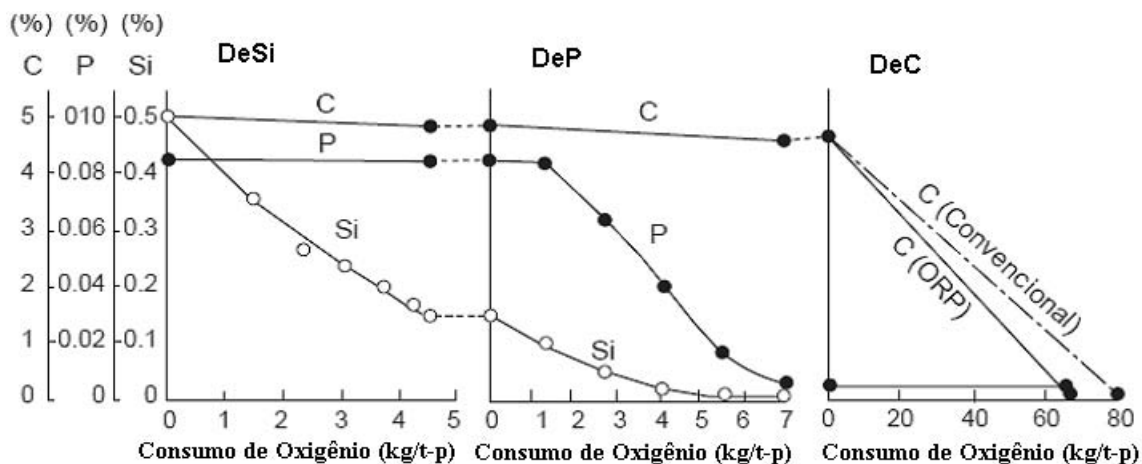


Figura 1. Eliminação de silício, fósforo e carbono do ferro-gusa segundo Fruehan.⁽⁶⁾

Hernandez et al.⁽⁷⁾ estudaram a influência do teor de Si no banho na desfosforação, usando dois teores de Si; 0,6% e 0,16%; e mediram a variação do teor de fósforo no banho com o tempo para ambos os casos.

Além disto, os autores calcularam a variação de energia livre para diferentes reações para o teor de Si = 0,6 e temperatura de 1350^o C, como mostra a Tabela 1, mostrando que o SiO₂ é mais estável termodinamicamente que o P₂O₅ nestas condições.

Tabela 1. Variação de energia livre para formação da SiO₂, MnO e P₂O₅.⁽⁷⁾

Reações	ΔG_{1350°
Si _(liq) + O _{2(g)} = SiO _{2(s)}	- 476.740 kJ/mol
P _(liq) + 5/4 O _{2(g)} = PO _{5/2(s)}	- 301.368 kJ/mol
Mn _(liq) + 1/2 O _{2(g)} = MnO _(s)	- 190.712 kJ/mol

Pelos cálculos da variação de energia livre, e pela análise dos gráficos, segundo os autores,⁽⁷⁾ a DeP só ocorre, para teores de Si abaixo de 0,2. A Figura 3 mostra a variação de Si, Mn e P no banho para um teor de Si inicial = 0,16%.

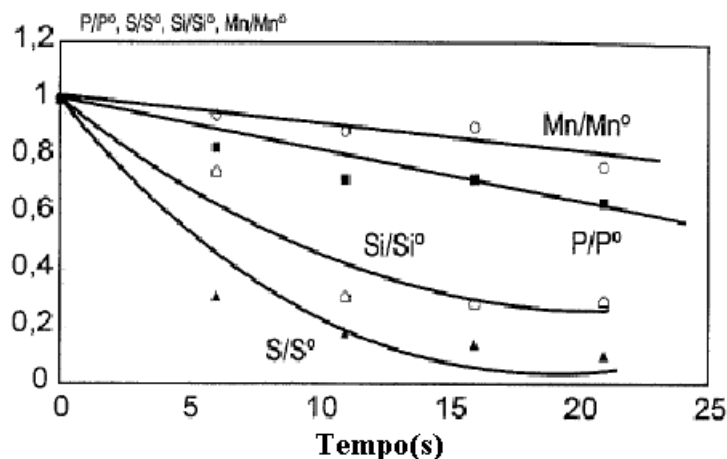


Figura 3. Variação dos teores de Mn, P e Si no metal com o tempo, onde Mn⁰, P⁰ e Si⁰, é o teor inicial.

1.2 Resíduos de Mármore

Mármore são rochas cristalinas carbonatadas, subdivididas em dois tipos; calcíticas (formadas por CaCO₃) e dolomíticas (constituídas por CaCO₃ e MgCO₃), que se diferem da dolomita comum por possuírem estrutura cristalina, quando a última é amorfa.^(8,9) Possuem uma ampla faixa de composição química que varia de acordo com a região de ocorrência e até mesmo do lugar em uma mesma jazida. A Tabela 2 mostra a faixa de composição dos mármore da empresa MARSAL S.A.⁽¹⁰⁾.

Tabela 2 . Faixa de composição química dos mármore da MARSAL S.A.⁽¹⁰⁾

Composição	Peso (%)	Composição	Peso (%)
CaO	49,8 – 38,0	RI	1,5
MgO	3,6 - 13,6	R ₂ O ₅	0,03
SiO ₂	0,2	TiO ₂	0,01
Al ₂ O ₃	0,06	PF	44,6

O resíduo de mármore estudado no presente trabalho, foi gerado durante o corte dos blocos de mármore, numa etapa chamada de desdobramento. Este corte é feito principalmente com fio diamantado, e o resíduo têm praticamente a mesma composição do bloco de mármore. Por ser um processo de corte, a granulometria do resíduo é muito pequena, como será mostrado no item resultados e discussão.

No Brasil, a quantidade estimada da geração conjunta do resíduo do corte de mármore e granito é de 240.000 t/ ano, distribuída entre o Espírito Santo, Bahia, Ceará, Paraíba, Rio de Janeiro e Rio Grande do Norte.⁽¹¹⁾ Admitindo-se que 17% deste total é de resíduos de mármore, chega-se à quantidade de 40.800 toneladas de resíduo de mármore por ano no Brasil.

1.3 Carepa

Carepas são óxidos de ferro (FeO principalmente, Fe₂O₃, e Fe₃O₄) formados pela oxidação da superfície do aço, principalmente durante a laminação e o lingotamento contínuo.

Cunha et al.⁽¹²⁾ caracterizaram a carepa gerada no processo da Siderúrgica Gerdau de Barão de Cocais com relação aos óxidos de ferro e à sua composição química; cujos resultados são apresentados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3. Composição dos óxidos de ferro presentes na carepa gerada na Gerdau unidade Barão de Cocais.⁽¹²⁾

Origem da carepa	FeO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Fe ₃ O ₄ (%)	Fe total (%)
Lingotamento contínuo (pátio)	66,1	2,8	30,3	75,3
Lingotamento contínuo (beneficiada)	62,1	3,4	33,8	75,1
Laminação (pátio)	66,3	2,9	30,1	75,3
Laminação (beneficiada)	60,8	4,4	34,0	74,9

Tabela 4. Composição química elementar da carepa gerada na Gerdau unidade Barão de Cocais.⁽¹²⁾

Origem da carepa	Si (%)	Mn (%)	P (%)	Al (%)	Ti (%)	Ca (%)	Mg (%)
Lingotamento contínuo	0,28	0,49	0,021	0,06	0,002	0,02	0,01
Laminação	0,43	0,49	0,020	0,15	0,003	0,03	0,01

As características químicas e físicas do resíduo de mármore e da carepa sugerem a possibilidade de suas utilizações como desfosforante.

A carepa por possuir altos teores de óxidos de ferro e baixos de contaminantes como mostram as Tabelas 3 e 4 é uma ótima fonte de oxigênio para a formação do P₂O₅.

Devido a seus altos teores de CaO, e sua baixa granulometria como mostrado nas Tabelas 2 e 3, o resíduo de mármore apresenta a princípio, características que permitem sua utilização como desfosforante. Uma possível restrição a esta utilização seria a presença de MgCO₃, e o CaO estar na forma de CaCO₃. Porém no item resultados e discussão que serão apresentados posteriormente, será mostrado que estas características podem ser benéficas ao processo de desfosforação.

2 METODOLOGIA

Para este trabalho foi usada uma amostra de resíduo de mármore, fornecida pela Mineração Capixaba na quantidade de 5 kg, e uma amostra de carepa gerada no processo da Siderúrgica Belgo-Arcelor Brasil, Usina Grande Vitória, na quantidade de 20kg.

O resíduo de mármore foi todo seco em estufa a 100⁰C, quartiado para retirada de amostra para análise química e difração de Raios X, e peneirado para a classificação granulométrica.

A secagem e preparação de amostra foi realizada no CEFETES e as análises químicas no Laboratório CELQA.

Já a carepa foi homogeneizada e quarteada para retirada de 200 gramas de amostra, para a realização de análises químicas, e o restante enviada para a empresa RECICLOS, localizada em Timóteo, para a realização da briquetagem.

Para simular a desfosforação do aço, foi usado o programa THERMOCALC, considerando a adição de CaO puro e FeO, e resíduo contendo CaCO₃ e MgCO₃, com 5% de MgCO₃.

As condições iniciais de cada simulação são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5. Condições iniciais para o cálculo da desfosforação usando o THERMOCALC.

Simulação	T (K)	CaO(g)	FeO(g)	MgO(g)	P(%)	C(%)	Resíduo(g)
1	1873	3375	5781,25	0	0,1	4,2	0
2	1573	3375	5781,25	0	0,1	4,2	0
3	1473	3375	5781,25	0	0,1	4,2	0
4	1873	3375	5781,25	151	0,1	4,2	9197,85
5	1573	3375	5781,25	151	0,1	4,2	9197,85
6	1473	3375	5781,25	151	0,1	4,2	9197,85

As simulações 1, 2 e 3 foram realizadas para verificar a influência da temperatura na desfosforação, considerando que foi usado como fonte de CaO cal pura, e as de 4 a 6 usando resíduo.

Se forem comparadas as simulações de a 1 a 3 com as de 4 a 6, percebe-se a influência da adição do resíduo na desfosforação. Foi suposto um banho de 1000g, e admitido que o resíduo usado possui 5% de MgCO₃.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos materiais

A Tabela 6 mostra o resultado da análise química do resíduo de mármore coletado na MINERAÇÃO CAPIXABA.

Tabela 6. Composição química do resíduo de mármore gerado na MINERAÇÃO CAPIXABA.

Parâmetro analisado	% em massa
Cálcio – Ca	24,3
Carbonato de cálcio- CaCO ₃	59,7
Magnésio- Mg	11,7
Carbonato de magnésio- mgco ₃	37,2
SiO ₂	2,5
Perda ao fogo (1050° C).	43,6

Pela análise da Tabela, nota-se que os dois principais componentes presentes no mármore e conseqüentemente no resíduo proveniente de seu corte, são o CaO na forma de CaCO₃, e o MgO na forma de MgCO₃.

A Tabela 7 mostra a classificação granulométrica do resíduo coletado na MINERAÇÃO CAPIXABA.

Tabela 7. Distribuição granulométrica do resíduo de mármore

Peneiras (mm)	Porcentagem retida(%)
> 1	5,26
0,71	6,91
0,5	5,78
0,25	13,74
0,18	49,44
0,125	16,1
0,075	2,36
0,062	0,28
< 0,062	0,06

Nota-se que a granulometria está compreendida entre 1,0 e 0,062mm, ficando a maior parte na faixa entre 0,25 e 0,18 mm. Isto demonstra que o resíduo está em condições para ser injetado no banho, e que a dissolução do CaO no banho, ocorre totalmente em menos de 60 segundos, para uma temperatura de 1573K, conforme mostra a Figura 4, segundo HAMANO et al.⁽¹³⁾.

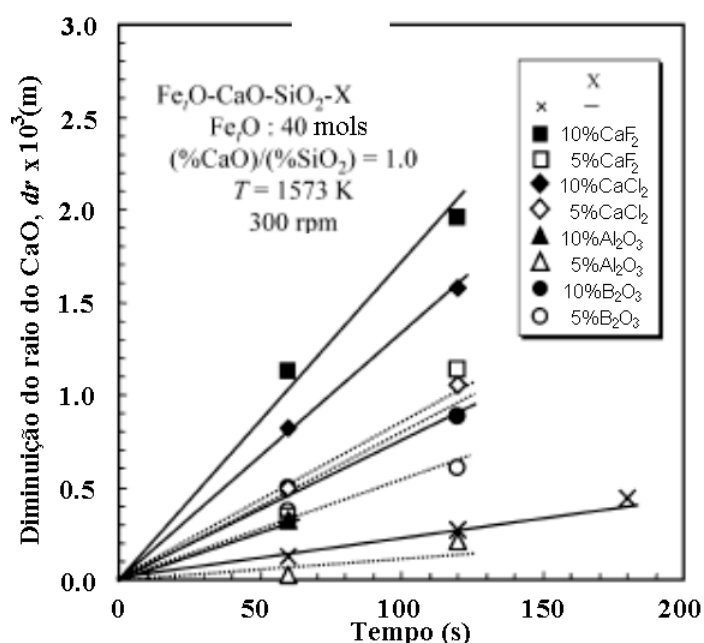


Figura 4. Variação no tempo de dissolução da cal no ferro gusa em função do tamanho das partículas.⁽¹³⁾

A análise química da carepa com relação aos óxidos de ferro e principais elementos são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Análise química, da carepa proveniente da Siderúrgica Belgo-Arcelor Brasil, Usina Grande Vitória.

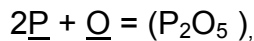
	Parâmetro analisado	% em massa
Fe	Ferro total	69,5
Fe ⁰	Ferro metálico.	0,65
Fe ⁺²	Ferro ferroso.	49,7
Fe ⁺³	Ferro férrico.	17,9
P	Fósforo	0,01
S	Enxofre	0,01
C	Carbono.	0,60

Pela Tabela nota-se que o teor de ferro total é de 69,5%, e que a maior parte deste ferro está na forma de FeO(49,7%). Além disso, a carepa possui baixos teores de fósforo e enxofre, além de não conter sílica ou outro óxido formador de escória além dos óxidos de ferro, principalmente o FeO.

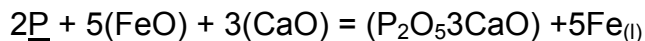
3.2 Utilização do Resíduo de Mármore e da Carepa como Desfosforantes

3.2.1 Utilização da carepa desfosforante

A função da carepa na desfosforação é fornecer oxigênio para a formação do P_2O_5 , segundo a reação (1):



Como o potencial de oxigênio no sistema é determinado pelo FeO, pode-se usar uma fonte de FeO ao invés de do sopro de oxigênio, que irá causar a oxidação do oxigênio do banho, diminuindo o rendimento metálico. Assim a reação de desfosforação será a reação (2):



A composição química da carepa mostrada na Tabela 9 sugere que esta é uma fonte de oxigênio para desfosforação melhor que minério, sinter ou pelota; pois esta não possui nenhum outro óxido formador de escória, além dos óxidos de ferro; e possui baixos teores de enxofre e fósforo.

Porém, pode haver problemas com relação ao seu manuseio e carregamento. Para sanar este problema foram feitos briquetes na empresa RECICLOS, que são mostrados na Figura 5.

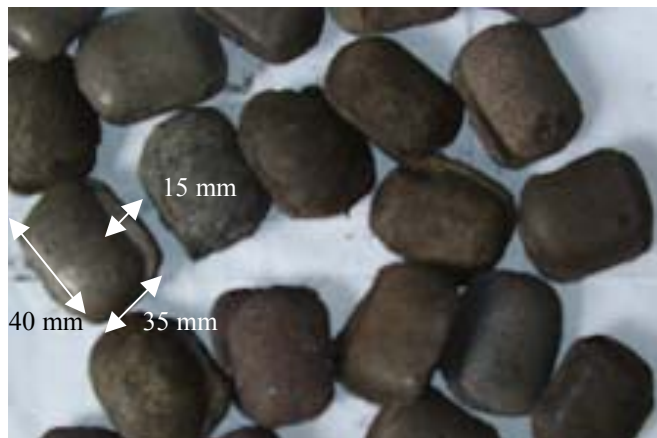


Figura 5. Briquetes feitos utilizando a carepa gerada na Belgo Mineira, pela empresa RECICLOS.

Os briquetes mostrados na Figura acima podem ser manuseados e carregados no carro torpedo, panela ou convertedor, com mais facilidade que a carepa no seu estado original.

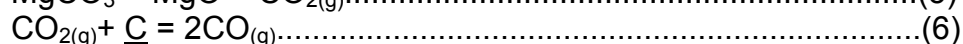
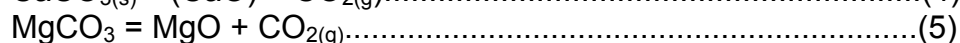
3.2. 2 Utilização do resíduo de mármore como desfosforantes

Os resultados das simulações, indicando o teor de fósforo final no metal, juntamente com as condições iniciais, são apresentadas na Tabela de cada simulação são mostradas na Tabela 9.

Tabela 9. Condições iniciais e o teor de fósforo final.

Simulação	T (K)	CaO(g)	FeO(g)	MgO(g)	Pinicial(%)	Pfinal(%))	C(%)	Resíduo(g)
1	1873	3375	5781,25	0	0,1	$1,99 \cdot 10^{-3}$	4,2	0
2	1573	3375	5781,25	0	0,1	$7,42 \cdot 10^{-4}$	4,2	0
3	1473	3375	5781,25	0	0,1	$3,96 \cdot 10^{-4}$	4,2	0
4	1873	3375	5781,25	151	0,1	$1,96 \cdot 10^{-3}$	4,2	9197,85
5	1573	3375	5781,25	151	0,1	$7,40 \cdot 10^{-4}$	4,2	9197,85
6	1473	3375	5781,25	151	0,1	$3,96 \cdot 10^{-4}$	4,2	9197,85

Analisando a Tabela 9, nota-se que à medida que a temperatura diminui, o teor de fósforo no metal também diminui, tanto com a utilização de cal pura, como com a utilização de resíduo. Estes resultados são coerentes, uma vez que a desfosforação é uma reação exotérmica, e como tal, é favorecida pela diminuição da temperatura. Nota-se também que a presença do MgO proveniente do resíduo, praticamente não altera a desfosforação. Estes fatos são indicativos favoráveis à utilização do resíduo, como desfosforante, pois como o CaO e MgO estão na forma de CaCO_3 e MgCO_3 respectivamente, a adição do resíduo em um banho líquido nas temperaturas utilizadas, que são próximas da temperatura do processo real, causará as seguintes reações:



Estas reações são endotérmicas e diminuem a temperatura do banho, o que favorece termodinamicamente a reação de desfosforação, permitindo alcançar teores de fósforo mais baixos no metal, como mostrados na Tabela 5. O limite é diminuição excessiva da temperatura que pode causar a solidificação da escória.

A diminuição da temperatura, porém, diminui a cinética de desfosforação, uma vez que esta, segundo Mukawa e Mizukami, é controlada pelo transporte de massa das fases envolvidas no metal e na escória. A velocidade deste transporte diminui com a diminuição da temperatura, uma vez que ocorre o aumento da viscosidade do metal e da escória, fazendo com que a reação ocorra mais devagar.

Este fato aponta para mais uma vantagem da utilização do resíduo, pois os gases gerados na decomposição dos carbonatos, aumentam a agitação do sistema, favorecendo o transporte de massa, o que pode compensar a diminuição da velocidade de transporte de massa causada pela diminuição da temperatura.

A presença do MgO no resíduo também é um ponto favorável à sua utilização como desfosforante, pois este diminui o desgaste de refratário durante o processo de desfosforação, que também é à base de MgO. Hernandez⁽⁷⁾ et al estudaram a adição de Na_2O em até 6% em massa no ferro-gusa, e afirmaram que esta adição aumenta a desfosforação, porém aumenta também o desgaste do refratário, pois diminui o ponto de fusão e a viscosidade da escória.

Li et al.⁽¹⁾ estudaram o efeito da adição de até 5% de Na_2O na desfosforação de aços em escória básicas formadas por CaO, FeO e SiO_2 , saturadas em MgO. Segundo os autores adição de Na_2O , diminui o coeficiente de atividade do P_2O_5 , favorecendo a desfosforação. Porém, é preciso saturar a escória em MgO para diminuir o desgaste de refratário provocado pela adição de Na_2O , o que pode ser conseguido com o próprio resíduo

4 CONCLUSÕES

Pelas condições usadas neste trabalho pode-se concluir que:

- 1- A granulometria do resíduo está compreendida entre 1,0 e 0,062mm, ficando a maior parte na faixa entre 0,25 e 0,18 mm, e a dissolução do CaO, presente, no gusa líquido, pode ocorrer em menos de 60 segundos;
- 2- O teor de ferro total na carepa é de 69,5%, e a maior parte deste ferro está na forma de FeO(49,7%); além de possuir baixos teores de fósforo e enxofre, e não conter sílica ou outro óxido formador de escória além dos óxidos de ferro;
- 3- A presença do MgO proveniente do resíduo, para a quantidade usada no presente trabalho, praticamente não altera a desfosforação;
- 4- A adição do resíduo mármore pode melhorar as condições termodinâmicas e cinéticas da desfosforação;
- 5- A adição do resíduo de mármore pode diminuir o desgaste do refratário dos equipamentos usados na desfosforação.

Agradecimentos

Os autores agradecem à RECICLOS pela confecção dos briquetes.

REFERENCIAS

- 1 LI, Guangqiang; HUMANO, Tasuku; TSUKIHASHI, Fumitaka. The Effect of Na₂O and Al₂O₃ on dephosphorization of Molten Steel by Basicity MgO Saturated CaO-FeO_x-SiO₂ Slag. **ISIJ International**, v.45, no.1, p.12-18, 2005.
- 2 KITAMURA, S.Y.; YONEZAWA,K.; SASAKI,N. Improvement of Reaction Efficiency in Hot Metal Dephosphorisation. **Ironmaking and Steelmaking**, v.29, no.2,p.121-124, 2002.
- 3 WEI, Pan; OHYA, Michihiro; HIRASAWA, Masahiro; SANO,Masamichi; MORI,Kazumi. Estimation of Slag-Metal Interfacial Oxygen Potential in Phosphorus Reaction between FetO Containing Slag and Molten Iron of High Carbon Concentration. **ISIJ International**, v. 33, no.8, p.847-854, 1993.
- 4 HINO, Y.; KIKUCHI, N.; NABESHIMA, S.; TAKEUCHI, S. Effect of iron oxide feeding rate and hot metal temperature on dephosphorization rate in torpedo car. **ISIJ Internaciona**l. v. 45, n. 6, p. 827-834, 2005.
- 5 ISHIKAWA, M. Analysis of hot metal desilicization behavior in converter experiments by coupled reaction model. **ISIJ Internaciona**l. v. 44, n. 2, p. 316-325, 2004.
- 6 KOROS,P.J. **The Making,Shaping and Teating of Steel. Steelmaking Refining Volume**. AISE Steel Foundation, ed. 11, cap.7, pag. 416.
- 7 HERNÁNDEZ, Aurelio; ROMERO, Antonio; CHAVEZ, Federico; ANGELES, Miguel; MORALES, R.D. Dephosphorization and Desulfurization Pretreatment of Molten Iron with CaO-SiO₂-CaF₂-FeO-Na₂O Slag. **ISIJ International**, v.38, no. 2, p.126-131, 1998.
- 8 Saboya Jr. F.; Xavier G.C.; Alexandre J. The use of the powder marble by-product to enhance the properties of brick ceramic. **Construction and Building Materials**, 2006.
- 9 VARELA, J.J.; PETTER,C.O.;WOTRUBA,H. Product quality improvement of brazilian impure marble. **Minerals Engineering**, p. 355-363, 2006.
- 10 SAMPAIO, João Alves; WELLANKAMP, Franz Tosef; COSTA, Izabel Lacerda Salviano da. Mármore Salviano. **Comunicações Técnicas/CETEM**, Rio de Janeiro, Dezembro.2002.

- 11 MOURA, W. A.; GONÇALVES, J. P.; LEITE, R. S.. **Utilização do resíduo de corte de mármore e granito em argamassas de revestimento e confecção de lajotas para piso.** Feira de Santana – Bahia, 2002. p. 49-61. Disponível em: <http://www.uefs.br/sitientibus/tecnologia26/utilizaçãodoresiduodecortedemarmor_e.p_df>. Acesso em: 21 dez. 2004.
- 12 CUNHA, Adriano Ferreira da; MOL, Marcos Paulo Gomes; MARTINS, Máximo Eleotério; ASSIS, Paulo Santos. Caracterização, Beneficiamento e Reciclagem de Carepas Geradas em Processos Siderúrgicos. **Metalurgia e Materiais**, pag. 111-116, Ouro Preto, Jan. mar. 2006.
- 13 HUMANO, Tasuku; HORIBE, Masashi; ITO, Kimihisa. The Dissolution Rate of Solid Lime into Molten Slag Used for Hot-Metal Dephosphorization. **ISIJ International**, v.44, no.2, p.263-267,2004.
- 14 MUKAWA, Susumu; MIZUKAMI, Yoshimasa. Effect of Stiring Energy and Rate of Oxigen Supply on the Rate of Hot Metal Dephosphorization. **ISIJ International**, v.35, n.11, p. 1374-1380, 1995.