



UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO CONTENDO CaO E SiO₂ NA DESSULFURAÇÃO DE FERRO-GUSA¹

Felipe Nylo de Aguiar²
Ranieri Silveira do Rosário³
Jorge Alberto Soares Tenório⁴
José Roberto de Oliveira⁵

Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar a utilização de uma mistura de resíduo de mármore e caulim na dessulfuração de ferro-gusa. Para a realização deste trabalho foram utilizados: resíduo de mármore, caulim, fluorita e ferro-gusa. A princípio foi realizada a caracterização do resíduo de mármore e do caulim através de suas análises químicas e granulométricas. Foram então elaboradas quatro diferentes misturas, que foram adicionadas em um banho de ferro-gusa a 1450°C com composição conhecida, além de um experimento adicional utilizando apenas cal e um outro utilizando apenas carbonato de cálcio. Amostras foram retiradas por meio de amostradores à vácuo e feitas análises da variação de enxofre no banho. Através da análise dos resultados obtidos com as adições, pode-se constatar que o melhor resultado foi obtido quando se utilizou a mistura com resíduo de mármore e fluorita, superando os materiais geralmente utilizados nas empresas siderúrgicas, indicando a viabilidade da utilização do resíduo proposto na dessulfuração do ferro-gusa.

Palavras-chave: Resíduo de mármore; Caulim; Dessulfuração de ferro-gusa.

USE OF WASTE CONTAINING CaO AND SiO₂ IN THE HOT METAL DESULPHURISATION

Abstract

The objective of this study is the analysis of a mixture of marble waste and kaolin in the hot metal desulphurisation. In this work were used: marble waste, kaolin, fluorite and pig iron. First it was done marble waste and kaolin characterization through their chemical analysis and particle size. Then it was elaborated four different mixtures which were added in a bath of pig iron at 1450°C with known composition, besides the utilization of pure lime in an experiment and pure calcium carbonate in other one. Samples were collected by vacuum sampling and made analysis to check the variation of sulfur in the bath. By analyzing the results of the additions, it can be seen that the best result was obtained when using the marble waste mixed with fluorite, surpassing the materials commonly used in steel companies, indicating the feasibility of using marble waste in the hot metal desulphurization.

Key words: Marble waste; Kaolin; Hot metal desulphurization.

¹ Contribuição técnica ao 41º Seminário de Aciaria – Internacional, 23 a 26 de maio de 2010, Resende, RJ, Brasil.

² Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais - IFES

³ Estudante de graduação do curso de Engenharia Metalúrgica - IFES

⁴ Professor Doutor e Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - USP

⁵ Professor Doutor e Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e Materiais - IFES



1 INTRODUÇÃO

O enxofre é considerado um elemento indesejável no aço por ser prejudicial à ductilidade, tenacidade, conformabilidade, soldabilidade e resistência a corrosão, sendo sua presença benéfica somente à usinabilidade.⁽¹⁾

O enxofre presente no ferro-gusa é oriundo principalmente do coque, mas também pode estar presente no minério de ferro na forma de sulfetos como: FeS, MnS e FeS₂. A eliminação do enxofre no Alto Forno é bem expressiva devido ao ambiente redutor, mas apesar da eficiência, os valores obtidos de enxofre no ferro-gusa líquido não conseguem atender as especificações, que hoje praticamente não toleram valores acima de 0,015%, chegando a valores da ordem de 0,001% a 0,003% em aços especiais.⁽²⁾

Muitos materiais têm sido usados no processo de dessulfuração, com destaque para a cal. Este trabalho estuda a possibilidade da reutilização de resíduos do desdobramento do mármore, além de caulim, como materiais dessulfurantes de ferro-gusa, na busca de mais uma opção para este processo de fabricação de aços. Ao mesmo tempo, este estudo contribui para a redução da degradação do meio ambiente, devido à redução da quantidade de resíduo a ser depositada no mesmo, além de gerar valor a este resíduo.

1.1 Resíduo de Mármore

No setor de rochas ornamentais e de revestimento, o termo mármore é utilizado para designar todas as rochas carbonáticas, metamórficas ou não, capazes de receber polimento e lustro.⁽³⁾

As principais rochas carbonáticas abrangem calcários e dolomitos, sendo os mármore os seus correspondentes metamórficos. Os calcários e os dolomitos são rochas sedimentares compostas principalmente de calcita (CaCO₃) e dolomita (CaCO₃.MgCO₃), que nas rochas carbonáticas constituem 50% ou mais dos minerais.⁽³⁾

O resultado da análise química dos mármore Iscehisar-Afyon, um mármore extraído na Turquia em uma região de mesmo nome da rocha, é apresentado na Tabela 1. Porém as composições dos mármore podem variar de acordo com a região de extração ou mesmo sua posição em uma determinada jazida.

Tabela 1. Resultado da análise química dos mármore Iscehisar-Afyon⁽⁴⁾

| | CaO | MgO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Na ₂ O | K ₂ O | SO ₃ | CO ₃ |
|---|-------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|-----------------|-----------------|
| % | 55,00 | 0,62 | 0,36 | 0,28 | 0,04 | - | 0,07 | 0,06 | 43,56 |

No mercado mundial de rochas ornamentais e de revestimento existe atualmente uma produção de mais de 90 milhões de t/ano, sendo os mármore responsáveis por aproximadamente 45% dessa produção mundial. O Brasil se encontra entre os 10 principais países produtores, tendo o Espírito Santo como principal estado produtor.⁽⁵⁾

Porém, com uma grande produção, há também uma grande geração de resíduos. Considerando a produção brasileira 2008 (7,8 milhões de toneladas)⁽⁶⁾ e que os mármore correspondem a 20% dessa produção,⁽⁷⁾ tivemos um total de 1,56 milhões de toneladas de mármore produzidos no Brasil. Considerando ainda que a taxa de geração de resíduos nas instalações de mármore é de cerca de 30%,⁽³⁾ chegamos a uma quantidade de 468 mil toneladas de resíduos de mármore gerados em 2008.



1.2 Caulim

Os caulins são silicatos hidratados de alumínio cuja composição química aproxima-se de $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, contendo outras substâncias sobre a forma de impurezas, como areia, quartzo e óxidos de ferro e titânio. A caulinita é o principal constituinte dos caulins e o termo caulim é usado tanto para denominar a rocha que contém a caulinita, quanto o produto resultante do beneficiamento da mesma.⁽⁸⁾

O caulim possui em sua composição química basicamente alumina (Al_2O_3), em uma faixa de 30% a 60%, e sílica (SiO_2), de 40% a 65%. A Tabela apresenta a composição química de um caulim extraído na região do Rio Capim, PA.

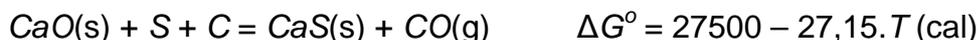
Tabela . Composição química de um caulim da região do Rio Capim⁽⁹⁾

| | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | TiO_2 | H_2O+ | CaO | MgO | Na_2O | K_2O |
|---|---------|-----------|-----------|---------|---------|-------|-------|---------|--------|
| % | 43,16 | 39,03 | 1,29 | 1,26 | 14,41 | <0,01 | 0,01 | 0,13 | 0,01 |

O caulim é um dos mais importantes e provavelmente um dos seis minerais mais abundantes do topo da crosta terrestre (profundidade até 10 metros), tendo o Brasil está entre os quatro principais produtores de caulim no mundo.⁽¹⁰⁾ Este mineral industrial tem aplicações em diversos setores, sendo o seu maior consumidor a indústria de papel, mas também com participação na indústria de cimento e indústria cerâmica.

1.3 Dessulfuração de ferro-gusa

A dessulfuração do ferro-gusa é feita através da utilização de materiais como a barrilha (Na_2CO_3), magnésio (Mg), carbureto de cálcio (CaC_2), cal (CaO), etc. Quando este processo é feito pela utilização da cal, podemos representá-lo pela reação:⁽²⁾



Para esta reação teremos a constante de equilíbrio, como apresentada na Eq.1.

$$K = (a_{CaS} \cdot P_{CO}) / (a_{CaO} \cdot h_s \cdot a_C) \quad [1]$$

Considerando o ferro-gusa saturado em carbono e a cal e o sulfeto de cálcio como sólidos puros, temos $a_C = a_{CaO} = a_{CaS} = 1$. Conhecendo a atividade henriana do enxofre (Equação 2) e seu coeficiente de atividade (Equação 3), podemos calcular a quantidade de enxofre em equilíbrio (Equação 4).

$$h_s = \%S \cdot f_s \quad [2]$$

$$\log f_s = e_s^S \cdot \% + e_s^C \cdot \%C + e_s^{Si} \cdot \%Si + e_s^P \cdot \%P + e_s^{Mn} \cdot \%Mn + e_s^O \cdot \%O \quad [3]$$

$$\%S_{eq} = 1/(K \cdot f_s) \quad [4]$$

2 MATERIAL E MÉTODOS

Para a elaboração deste trabalho foram desenvolvidas as seguintes etapas:

- aquisição de material;



- caracterização dos materiais;
- preparação das misturas; e
- realização dos experimentos.

2.1 Aquisição de Material

Para a realização deste trabalho foram usados os seguintes materiais:

- cadinhos de grafite argila adquiridos na empresa Morganite Brasil Ltda.;
- resíduo de mármore proveniente da empresa Mineração Capixaba;
- mineral caulim fornecido pela empresa Mineração Santa Bárbara do Paraíso;
- fluorita (CaF_2) fornecida pela ArcelorMittal Cariacica; e
- ferro-gusa fornecido pela ArcelorMittal Tubarão, com sua caracterização feita na própria empresa e os dados apenas informados.

2.2 Caracterização dos Materiais

Para a caracterização dos materiais utilizados neste trabalho foram feitas análises granulométrica e química.

O ensaio da determinação da composição granulométrica do resíduo de mármore e caulim seguiu as mesmas etapas. Inicialmente os materiais foram secos em uma estufa. Depois de secos, foram separados 1 kg de cada material, que foram encaminhados a um peneirador para a realização das análises. O tempo de permanência dos materiais no peneirador foi de aproximadamente 20 minutos e as seqüências de peneiras utilizadas para a separação granulométrica foram as seguintes: 1,2 mm; 0,6 mm; 0,3 mm; 0,15 mm e 0,075 mm.

A análise química do resíduo de mármore foi realizada no laboratório de análise química do IFES pelo método de via úmida. Já a análise química do caulim foi fornecida pela empresa Mineração Santa Bárbara do Paraíso, onde foi realizado um ensaio de espectrometria de fluorescência de raios X para a caracterização quantitativa do mineral.

2.3 Preparação das Misturas

Na realização dos experimentos não foi possível a utilização de porções de gusa com a mesma massa. Então, na Tabela 4, é apresentada a massa de gusa utilizada na realização dos experimentos para cada material utilizado.

Os cálculos das misturas utilizadas neste trabalho foram realizados com base em dados fornecidos pela ArcelorMittal Tubarão. A partir desses dados, foi feita uma média das massas dos reagentes, considerando-se o enxofre visado como o menor nível possível, a fim de testar a eficiência do resíduo como dessulfurante. Foram preparadas quatro misturas diferentes, sendo considerado para o caso das misturas contendo CaO e CaF_2 , a proporção de 92% de CaO para 8% de CaF_2 .

Além dessas quatro misturas, foi feito um experimento adicional utilizando apenas CaO e um experimento utilizando apenas carbonato de cálcio (CaCO_3). Todos os materiais utilizados neste trabalho foram adicionados na forma de pó. Efetuados os cálculos necessários, chegou-se às quantidades necessárias de cada material constituinte das misturas, conforme apresentado na Tabela 3.



Tabela 3. Relações mássicas utilizadas (valores em gramas)

| Mistura | Gusa | CaO | CaCO ₃ | CaF ₂ | Resíduo | Caulim | Total |
|---------|--------|------|-------------------|------------------|---------|--------|-------|
| 1 | 377,15 | 3,88 | - | - | - | - | 3,88 |
| 2 | 390,50 | - | 7,18 | - | - | - | 7,18 |
| 3 | 331,00 | 3,13 | - | 0,27 | - | - | 3,40 |
| 4 | 375,00 | - | 6,34 | 0,31 | - | - | 6,65 |
| 5 | 375,95 | - | - | 0,31 | 10,44 | - | 10,76 |
| 6 | 341,00 | - | - | 0,30 | 6,26 | 6,56 | 13,12 |

É importante deixar claro que mesmo através de diferentes misturas, a quantidade de CaO foi sempre proporcional à massa do gusa.

2.4 Realização dos Experimentos

O ferro-gusa foi pesado e distribuído em porções entre 297,80 g e 390,50 g. Os cadinhos contendo as amostras de gusa foram introduzidos em um forno elétrico a resistência, onde alcançaram uma temperatura de 1.450°C. Atingida a temperatura especificada foi iniciada a injeção de argônio, com o objetivo de tornar o ambiente inerte, evitando qualquer oxidação, o que comprometeria a dessulfuração. Após verificada a completa fusão do gusa, foi retirada uma amostra e em seguida adicionadas as misturas dessulfurantes. Foram retiradas amostras após 10 minutos, 20 minutos e 30 minutos de adição. Ao fim da operação, as amostras foram conduzidas ao laboratório para a realização das análises químicas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análises Químicas

A análise química do resíduo de mármore é apresentada na Tabela 4. Através da análise dessa tabela, verifica-se que o resíduo de mármore apresenta CaO e óxido de manganês (MgO) na forma de carbonatos, que ao serem adicionados ao ferro-gusa líquido serão calcinados.

Tabela 4. Análise química do resíduo de mármore da Mineração Capixaba

| | CaCO ₃ | MgCO ₃ | SiO ₂ |
|---|-------------------|-------------------|------------------|
| % | 59,7 | 37,2 | 2,5 |

Após este processo, a distribuição dos elementos constituintes do resíduo de mármore é de 34,02% de CaO, 18,72% de MgO, 2,5% de SiO₂, além de 43,6% correspondente a perda ao fogo ou a massa de CO₂ perdida pelos carbonatos na calcinação. Nos cálculos das misturas dessulfurantes foram usados esses valores. Considerando apenas a massa de resíduo que chega ao banho, ou seja, apenas 56,4% da massa total, a composição do resíduo terá a composição apresentada na Tabela 5.

Tabela 5. Composição química do resíduo que chega ao banho

| | CaO | MgO | SiO ₂ |
|---|------|------|------------------|
| % | 61,6 | 33,9 | 4,5 |

Como já citado anteriormente, o resíduo de mármore apresentou uma quantidade de aproximadamente 19% de MgO na forma de MgCO₃. Este óxido é normalmente



adicionado na escória para reduzir o desgaste do refratário da panela, o que não será necessário caso seja utilizado o resíduo de mármore como dessulfurante.

Tabela 6. Análise química do caulim da Mineração Santa Bárbara do Paraíso

| | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | TiO | H ₂ O+ | K ₂ O | CaO | MnO | P ₂ O ₅ | MgO | Na ₂ O |
|---|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|-------------------|------------------|------|------|-------------------------------|------|-------------------|
| % | 48,66 | 30,66 | 1,20 | 1,12 | 15,11 | 0,09 | 0,08 | 0,04 | 0,03 | 0,01 | 0,01 |

Fonte: Mineração Santa Bárbara do Paraíso.

Já a análise química do caulim, apresentada na Figura 6, revelou um teor de 48,66% de alumina e 30,66% de sílica. Numa escória sintética, o Al₂O₃ favorece a penetração de enxofre na camada contendo os produtos de reação. Testes de imersão conduzidos por Mitsuo et al.⁽¹¹⁾ através do uso de 3CaO.Al₂O₃ mostraram que o enxofre penetrou profundamente na fase citada como resultado do progresso da reação de dessulfuração.

Segundo Niedringhaus e Fruehan,⁽¹²⁾ o nível de SiO₂ no qual se forma a fase sólida silicato tricálcico (Ca₃SiO₅), depende da quantidade de CaF₂ e temperatura. Como a quantidade de SiO₂ é de 30,66%, a mistura contendo caulim pode favorecer a formação de Ca₃SiO₅, prejudicando a dessulfuração.

Além disso, tanto o Al₂O₃ como o SiO₂, aumentam o volume de escória, reduzindo a atividade do CaS formado e, portanto, favorecendo a reação de dessulfuração.

Através das análises químicas do resíduo de mármore e caulim, foi possível conhecer a composição química de cada mistura adicionada durante os experimentos. Estas composições estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Composição química das misturas

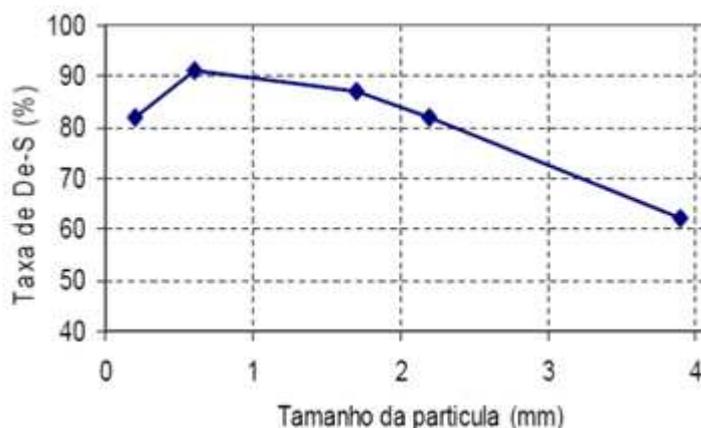
| Mistura | %CaO | %CaF ₂ | %MgO | %SiO ₂ | %Al ₂ O ₃ | %CO ₂ | %Outros |
|---------|--------|-------------------|-------|-------------------|---------------------------------|------------------|---------|
| 1 | 100,00 | - | - | - | - | - | - |
| 2 | 56,00 | - | - | - | - | 44,00 | - |
| 3 | 92,00 | 8,00 | - | - | - | - | - |
| 4 | 53,38 | 4,66 | - | - | - | 41,95 | - |
| 5 | 33,04 | 2,88 | 18,18 | 2,43 | - | 42,34 | 1,13 |
| 6 | 22,29 | 1,71 | 11,29 | 13,76 | 19,54 | 25,35 | 5,36 |

3.2 Análises Granulométricas

Algumas características dos materiais utilizados na dessulfuração devem ser levadas em consideração para maximizar sua eficiência, sendo a granulometria um fator importante, pois influencia na dissolução. A cal não dissolvida, por exemplo, não reage com o banho, reduzindo a eficiência da reação.

Então, quanto menor a partícula, maior sua velocidade de dissolução. Entretanto, deve ser respeitado um limite mínimo, imposto para impedir a perda durante o carregamento.⁽¹³⁾

Kimrse⁽¹⁴⁾ apresenta um gráfico (Figura 1) que mostra a influência do tamanho da partícula de cal sobre a taxa de dessulfuração. Comparando esta figura, com os dados da análise granulométrica do resíduo de mármore apresentados na Tabela 8, podemos notar que o tamanho de 97% das partículas do resíduo de mármore está na faixa de 0,075 mm, o que possibilitará uma rápida dissolução e, conseqüentemente, uma máxima taxa de dessulfuração para este material.



Fonte: Adaptado de Kimrse.

Figura 1. Influência do tamanho da partícula sobre a taxa de dessulfuração.

Tabela 8. Análise Granulométrica do resíduo de mármore

| Peneiras (mm) | Peso (gramas) | Porcentagem (%) |
|-----------------------|---------------|-----------------|
| > 1,2 | - | - |
| 1,2 | 0,5052 | 0,05052 |
| 0,6 | 1,1241 | 0,11241 |
| 0,3 | 4,8273 | 0,48273 |
| 0,15 | 4,5940 | 0,45940 |
| 0,075 | 972,80 | 97,280 |
| Massa total utilizada | 1000 | |
| Perda de material | 1,6 | |

A análise granulométrica do caulim pode ser visualizada na Tabela 9. Para este material percebe-se uma maior variação no tamanho de suas partículas, com 44,87% das partículas na faixa de tamanho de 0,075 mm e com 87,34% delas abaixo de 0,6 mm, o que também promoverá uma rápida dissolução do caulim no ferro-gusa líquido.

Tabela 9. Análise Granulométrica do caulim

| Peneiras (mm) | Peso (gramas) | Porcentagem (%) |
|-----------------------|---------------|-----------------|
| > 1,2 | 53,00 | 5,30 |
| 1,2 | 42,35 | 4,26 |
| 0,6 | 111,70 | 11,17 |
| 0,3 | 150,85 | 15,09 |
| 0,15 | 162,10 | 16,21 |
| 0,075 | 448,71 | 44,87 |
| Massa total utilizada | 1000 | |
| Perda de material | 31,29 | |

3.3 Resultados dos Experimentos

Após realização dos experimentos e análise das amostras, obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 10. Com os dados desta tabela, foi elaborada a Figura 2, que apresenta o nível de remoção de enxofre, ou percentual de dessulfuração, conseguido por cada uma das adições, possibilitando assim, uma melhor análise e comparação dos resultados.



Tabela 10. Percentuais de enxofre após adição das misturas

| Mistura | Enxofre Inicial (%) | Enxofre Final (%) |
|---------|---------------------|-------------------|
| 1 | 0,0310 | 0,0270 |
| 2 | 0,0300 | 0,0261 |
| 3 | 0,0280 | 0,0200 |
| 4 | 0,0300 | 0,0104 |
| 5 | 0,0296 | 0,0069 |
| 6 | 0,0324 | 0,0313 |

Nesta figura não foi considerada a variação do teor de enxofre durante o período de tratamento, mas sim os teores antes do tratamento e após os 30 minutos do mesmo.

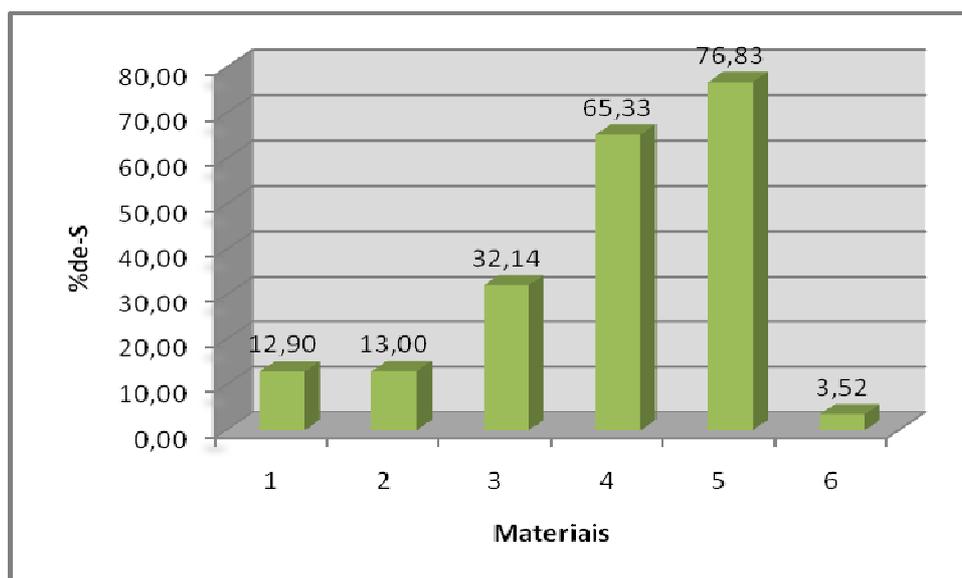


Figura 2. Evolução do teor de enxofre em relação ao tempo de tratamento.

Analisando a Figura 2, podemos observar que o experimento 1, que utilizou apenas CaO, e o experimento 2, que utilizou apenas CaCO₃, obtiveram resultados bastante semelhantes. A razão para essa proximidade de resultados se explica, pois mesmo parte do CaCO₃ não calcinando antes de chegar ao banho, o transporte de massa do enxofre do seio do metal e da camada limite até a partícula de cal, que poderia ser favorecido pela agitação provocada pela calcinação do CaCO₃ no banho, não é a etapa controladora do processo. A etapa que controla a reação no caso da adição do CaO e CaCO₃ é a camada de sulfeto de cálcio (CaS) sólida formada ao redor da partícula de CaO, que não sofre alteração com a agitação provocada pela decomposição do CaCO₃.

Já no caso dos experimentos 3, que utilizou CaO + CaF₂, e o experimento 4, que utilizou CaCO₃ + CaF₂, a agitação provocada pela calcinação do CaCO₃ favorece a dessulfuração, pois com a adição de CaF₂ a camada sólida de CaS não se forma, daí o melhor resultado obtido no experimento 4. Nesse caso, a agitação provocada pela decomposição do CaCO₃, favorece a cinética da dessulfuração.

Porém, como principal resultado deste trabalho, temos a dessulfuração obtida no experimento 5, que utilizou Resíduo + CaF₂, apresentando resultado superior aos materiais geralmente utilizados nas empresas siderúrgicas para o pré-tratamento de ferro-gusa.



Niedringhaus e Fruehan⁽¹²⁾ explicam que este resultado é atingido devido a existência de sílica (SiO_2) no resíduo (2,5%), que juntamente com o CaF_2 , agem no sentido de aumentar a transferência de massa do CaS formado na escória, pois um aumento na adição de CaF_2 aumenta a quantidade de fase líquida, assim como o aumento de SiO_2 também aumenta a quantidade de fase líquida. Este processo facilita então a transferência de massa do CaS formado na escória, favorecendo assim a dessulfuração. Estes autores ainda mostram através de cálculos que 5% de CaF_2 a 1.450°C , forma 20% de fase líquida, que é suficiente para evitar a precipitação de silicato tricálcico (Ca_3SiO_5), que pararia a reação. Além desses fatores, a calcinação do CaCO_3 e MgCO_3 existentes no resíduo de mármore também favorecem a dessulfuração.

O experimento 6, que utilizou Resíduo + Caulim + CaF_2 , apresentou apenas um resultado marginal. Este resultado pode ser atribuído à grande quantidade de SiO_2 presente no caulim, pois segundo Niedringhaus e Fruehan⁽¹²⁾, com o aumento do teor de CaF_2 , a quantidade de líquido presente aumenta; o teor de SiO_2 também leva a um aumento da quantidade de líquido, o que no caso do resíduo ajuda na reação de dessulfuração. Contudo, para variados teores de SiO_2 , eventualmente a fase sólida Ca_3SiO_5 se forma, dependendo da quantidade de CaF_2 e temperatura, o que provavelmente aconteceu com a mistura deste experimento.

4 CONCLUSÕES

Através dos resultados dos experimentos realizados podemos chegar às seguintes conclusões:

- A granulometria encontrada para o resíduo de mármore favorece a cinética da dessulfuração.
- A adição apenas de CaO e CaCO_3 apresentou resultados semelhantes devido a existência da camada sólida de CaS, que age como controladora da reação.
- A adição de CaCO_3 juntamente com CaF_2 apresentou resultados melhores que CaO e CaF_2 devido a agitação provocada pela calcinação do CaCO_3 e a ausência da camada sólida de CaS, que não aparece na presença de CaF_2 .
- A adição de resíduo de mármore e CaF_2 obteve o melhor resultado, devido a formação de fase líquida proveniente da ação do CaF_2 e SiO_2 , além da calcinação do CaCO_3 e MgCO_3 existentes no resíduo. Este resultado indica a viabilidade da utilização do resíduo proposto neste trabalho para a dessulfuração do ferro-gusa, criando-se mais uma opção para este processo de fabricação de aços.
- A adição da mistura resíduo, caulim e CaF_2 mostrou apenas um resultado marginal, devido à grande quantidade de SiO_2 presente no caulim, que favorece a formação da fase sólida Ca_3SiO_5 que para a reação.

Ao analisar os resultados conseguidos nos experimentos, devem ser ainda consideradas as condições em que estes foram realizados, não atingindo as mesmas condições dos processos industriais e, portanto, podendo ser melhorados. Um exemplo disso seriam experimentos utilizando agitação no banho, que favoreceriam a cinética da reação e também promoveriam uma maior homogeneização do banho.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa de mestrado, à ArcelorMittal Cariacica pela doação de fluorita, à empresa Mineração Santa Bárbara do Paraíso pelo caulim



e à ArcelorMittal Tubarão pelos dados fornecidos, pelo ferro-gusa e análises químicas.

REFERÊNCIAS

- 1 TURKDOGAN, E. T. **Fundamentals of Steelmaking**. The Institute of Materials, London, 1996.
- 2 CAMPOS, V.F., et al. **Tecnologia de fabricação do aço líquido**, v.1, 3^a.ed, pp.3-4, Belo Horizonte:UFMG, 1985.
- 3 CHIODI FILHO, Cid. **Aspectos de interesse sobre rochas ornamentais e de revestimento**. Disponível em:
<http://www.abirochas.com.br/rochas_ornamentais_02.php> Acessado em 04/05/2009 às 09:43:32.
- 4 ÇELIK, M.Y.; SABAH, E. **Geological and technical characterisation of Iscehisar (Afyon-Turkey) marble deposits and the impact of marble waste on environmental pollution**. Journal of Environmental Management, 87 (2008) 106-116.
- 5 CESAR, C.; CHIODI FILHO, Cid. **Rochas Ornamentais No século XXI: Bases para uma Política de Desenvolvimento Sustentado das Exportações Brasileiras**. Rio de Janeiro - CETEM / ABIROCHAS, 2001.
- 6 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. Informe nº 03/2009. Balanço das exportações e importações brasileiras de rochas ornamentais em 2008. ABIROCHAS, 2009.
- 7 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. Informe nº 022/2006. Aspectos de interesse sobre o mercado interno de rochas ornamentais e de revestimento. ABIROCHAS, 2006.
- 8 LUZ, A. B. da; DAMASCENO, E. C. **Caulim: Um mineral industrial importante**. CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1993.
- 9 CARNEIRO, B. S.; ANGÉLICA, R. S.; SCHELLER, T.; CASTRO, E. A. S. de; NEVES, R. F. **Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará**. Cerâmica 49, (2003) 237-244.
- 10 SILVA, S. P. da. **Balanço Mineral Brasileiro 2001**. DNPM/DIRIN, Brasília, 2002.
- 11 MITSUO, T.; SHOJI, T.; HATTA, Y.; ONO, H.; MORI, H. e KAI, T. **Improvement of Desulfurization by Addition of Aluminum to Hot Metal in the Lime Injection Process**. Transactions of the Japan Institute of Metals, Vol. 23, No. 12 (1982), pp. 768-779.
- 12 NIEDRINGHAUS, J.C; FRUEHAN, R.J. **Reaction mechanism for the CaO-Al and CaO-CaF₂ desulfurization of carbon-saturated iron**. Metallurgical and Materials Transactions B. Middletown, 1987.
- 13 MUNDIM, M.J. **Tecnologia de Fabricação do Aço Líquido**. Aciaria LD, 2^a Ed. Belo Horizonte, 1983.
- 14 KIMRSE, O.J. **Estudo do comportamento metalúrgico do “Reator Kambara” através de modelagem física**. Dissertação de mestrado. UFOP-CETEC-UEMG. Ouro Preto – MG. 2006.