JORGE LUÍS COLETI

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE MÁRMORE E DE ÓXIDO DE BORO EM ESCÓRIAS SINTÉTICAS DESSULFURANTES PARA AÇOS

São Paulo

2015

JORGE LUÍS COLETI

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE MÁRMORE E DE ÓXIDO DE BORO EM ESCÓRIAS SINTÉTICAS DESSULFURANTES PARA AÇOS

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

São Paulo

2015

JORGE LUÍS COLETI

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO DE MÁRMORE E DE ÓXIDO DE BORO EM ESCÓRIAS SINTÉTICAS DESSULFURANTES PARA AÇOS

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

São Paulo 2015

Este exemplar foi revisado e corrigido em responsabilidade única do autor e com a a	relação à versão original, sob anuência de seu orientador.
São Paulo, de	de
Assinatura do autor:	
Assinatura do orientador:	

Catalogação-na-publicação

Coleti, Jorge Luís Utilização de resíduo de mármore e de óxido de boro em escórias sintéticas dessulfurantes para aços / J. L. Coleti -- versão corr. -- São Paulo, 2015. 115 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Dessulfuração 2.Resíduo de mármore 3.Óxido de boro 4.Termodinâmica computacional I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

A Deus por iluminar o caminho de mais esta etapa.

Ao meu orientador Prof. Jorge Tenório pelo auxílio e conhecimentos compartilhados.

A todo grupo de pesquisa LAREX pela amizade e ajuda durante o trabalho. Especialmente Felipe Grillo, Victor e Marcos.

Aos técnicos e funcionários do PMT e PQI; Rubens, Lívio e Danilo pela sempre disponível ajuda nos experimentos.

A meus pais, Inês e Edivaldo e meu irmão Júlio por me darem apoio e acreditarem em mim desde o princípio.

A Clara pela paciência, incentivo e amor.

A Escola Politécnica pela estrutura disponibilizada.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa de estudos (processo 2014/06916-0)

RESUMO

O mercado atual exige das indústrias siderúrgicas aços de melhor qualidade produzidos por meio de processos que causem menor impacto ao meio ambiente. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo reciclar o resíduo de mármore gerado na indústria de rochas ornamentais, que possui em sua composição óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO). O CaO é suficiente para substituir a cal nas escórias e o MgO contribui para a diminuição do desgaste dos refratários, através do emprego do resíduo no processo produtivo do aço. Além disso, foi realizada a substituição da fluorita por óxido de boro como fluxante na composição de misturas dessulfurantes. O resíduo de mármore foi caracterizado utilizando as seguintes técnicas: análise química via EDXFR, análise granulométrica via espalhamento de luz, área de superfície específica pelo método BET, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de micro-regiões por EDS. Visando verificar a eficiência na dessulfuração, foram formuladas misturas sintéticas utilizando a cal convencional ou resíduo de mármore, e a fluorita ou o óxido de boro. As misturas foram formuladas com o auxílio dos programas de termodinâmica computacional, Thermo-Calc e FactSage. Estas misturas foram adicionadas no aço fundido a temperatura de 1600°C sob atmosfera de argônio e agitadas por meio de um rotor de alumina. Amostras de metal foram retiradas para verificar a variação do teor de enxofre durante o experimento. O resíduo de mármore caracterizado, apresentou em sua composição 40% de CaO e 14% de MgO, na forma dos carbonatos CaCO₃ e MgCO₃. Obteve uma perda de massa de 42,1%, na forma de CO₂ a temperatura de 780°C. Os experimentos mostraram que, as misturas testadas apresentaram, na maioria dos casos, eficiência de dessulfuração acima de 60%.

Palavras chave: Dessulfuração; Resíduo de Mármore; Termodinâmica Computacional; *FactSage*; *Thermo-Calc.*

ABSTRACT

The present market requires from steel industry better quality of steel that was produced by processes that cause less impact to the environment. Thus, this study aims to recycle the marble waste generated from the industry of ornamental rocks, which has in its composition calcium oxide (CaO) and magnesium oxide (MgO). Using this waste in the steel production process, the amount of CaO is enough to replace the lime in the slag whereas the MgO contributes to reduce the wear of the refractory material. Furthermore, it was part of this study to test the replacement of the fluorite by boron oxide as desulfurizing flux into the composition of mixtures. The marble waste was characterized using the following techniques: chemical analysis (EDXFR), particle size analysis with a light scattering method, specific surface area by BET method, Xrays diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), analysis of micro-regions by energy dispersive spectroscopy (EDS) and thermogravimetry analysis (TG) with mass spectrometer coupled (MS). In order to verify the efficiency of desulfurization, mixtures were formulated using conventional lime or marble waste, and fluorite or boron oxide. The blends were prepared using the computational thermodynamics programs, *Thermo-Calc* and *FactSage*. These mixtures were added into the molten steel under an argon atmosphere and the metallic bath stirred by a rotor of alumina at the temperature of 1600°C. Metal Samples were removed periodically in order to verify the variation of sulfur content during the experiments. The characterization of marble waste showed in its composition the amount of 40% CaO and 14% MgO in a CaCO₃ and MgCO₃ carbonates forms. It was also observed a mass loss of 42.1%, in the form of CO₂ at a temperature of 780 ° C. The experiments showed that the tested mixtures desulfurization efficiency was above 60%, in most cases.

Keywords: Desulfurization, Marble waste, Computational thermodynamics, *FactSage*; *Thermo-Calc*.

SUMÁRIO

1	IN	TRO	DUÇÃO	1
2	RE	VIS	ÃO DA LITERATURA	3
	2.1	0 6	efeito do enxofre nos aços	3
	2.2	Eso	córias	4
	2.3	Оp	processo de dessulfuração dos aços	5
	2.3	8.1	Utilização de fluorita como fluidificante em escórias dessulfura	intes6
de	2.3 essulfu	8.2 Irant	Utilização do óxido de boro como fluidificante em	escórias 8
	2.4	Те	rmodinâmica	14
	2.5	Pa	râmetros de controle da escória	
	2.5	5.1	Capacidade sulfeto e Partição de enxofre	
	2.5	5.2	Basicidade	
	2.5	5.3	Basicidade ótica	
	2.5	5.4	Viscosidade	
	26	Re	síduo de mármore	29
	2.6	5 1	Utilização do resíduo de mármore como dessulfurante	33
	2.6	52	Setor das rochas ornamentais	
	2.6	33	Pesquisas relacionadas ao resíduo de mármore	35
3	OF		IVOS	36
4	MA		RIAIS E MÉTODOS	
	4 1	Oh	tenção das matérias primas	
	4.2	Ca	racterizações dos materiais	
	4.2	9 1	Análise granulométrica e análise de superfície específica e po	rosidade
	- τ. Δ			

	4	.2.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de ener	gia
di	spers	siva (E	EDS)	.40
	4	.2.3	Difração de raios-X	.40
	4	.2.4	Análise termogravimétrica (TG) e espectrometria de massa (MS)	.40
	4	.2.5	Composição química	.41
	4.3	Foi	rmulação e análise termodinâmica das escórias	.41
	4.4	Sin	nulação termodinâmica das misturas dessulfurantes	.43
	4.5	Со	mposição química das misturas utilizadas	.45
	4.6	Re	alização dos experimentos de dessulfuração	.50
5	R	RESUL	TADOS E DISCUSSÃO.	.56
	5.1	Са	racterização das matérias primas para as misturas	.56
	5	5.1.1	Análise granulométrica e de superfície específica	.56
	5	5.1.2	Microscopia eletrônica e EDS	.57
	5	5.1.3	Difração de raios-X do resíduo de mármore	.58
	5	5.1.4	Análise termogravimétrica do resíduo de mármore	.59
	5	5.1.5	Composição Química	.62
	5.2	Ex	perimentos de dessulfuração	.63
	5.3	An	álise dos parâmetros termodinâmicos de capacidade sulfeto (Cs)	
ра	artiçã	io de e	enxofre (L _s) e comparação com a eficiência de dessulfuração das	
m	istura	as		.67
	5.4	An	álise dos dados da termodinâmica computacional	.73
e	5 quilíb	5.4.1 orio	Cálculo da composição de equilíbrio metal/escória das escórias	de .73
	. 5	.4.2	Cálculo da composição das fases formadas nas escórias iniciais	.80
	5	.4.3	Cálculo da composição da escória final por balanço de massa	.87

5.5	Análise comparativa entre os resultados experimentais com os dados
termo	dinâmicos95
5.6	Análise comparativa da substituição da fluorita por óxido de boro e da cal
por re	síduo de mármore101
5.7	Análise da viscosidade das misturas104
6 0	CONCLUSÕES108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros de interação para cálculo do coeficiente de atividade21
Tabela 2- Eletronegatividade de Pauling e classificação de basicidade dos principais
cátions encontrados em escórias24
Tabela 3- Basicidade ótica dos principais constituintes das escórias segundo cálculo
de Duffy e Ingram27
Tabela 4- Faixa de composição química do resíduo de mármore 32
Tabela 5. Resultados das análises químicas das matérias primas41
Tabela 6- Modelos termodinâmicos aplicados às misturas dessulfurantes42
Tabela 7- Siglas adotadas para cada grupo de composição das misturas46
Tabela 8- Massa em gramas das matérias primas adicionadas em cada mistura
dessulfurante47
Tabela 9- Composição química de cada mistura testada em porcentagem em massa
dos elementos49
Tabela 10- Passantes acumulados das amostras de resíduo e cal. 57
Tabela 11- Composição química do resíduo de mármore a partir da análise via
EDXRF
Tabela 12- Composição química inicial do aço utilizado nos experimentos63
Tabela 13. Variação do teor de enxofre no aço nos experimentos de dessulfuração
Tabela 14- Dados Termodinâmicos das misturas dessulfurantes. 68
Tabela 15- Dados Termodinâmicos de Cs e Ls.69
Tabela 16- Teores de equilíbrio em porcentagem (%) dos elementos presentes no aço
calculados pelo programa <i>FactSage</i> 74
Tabela 17. Dados de equilíbrio entre metal e escória fornecidos pelo FactSage na
temperatura de 1600°C77
Tabela 18. Dados de equilíbrio entre metal/escória fornecidos pelo Thermo-Calc79
Tabela 19- Fases calculadas pelo programa <i>FactSage</i> para as escórias iniciais81
Tabela 20- Fases calculadas pelo programa Thermo-Calc para as escórias iniciais.

Tabela 21- Composição da escória final obtida por balanço de massa a partir da
eficiência de dessulfuração88
Tabela 22- Composições das escórias finais obtidas por balanço de massa e
simuladas no programa FactSage para verificação das fases presentes
Tabela 23- Porcentagem de CaO na composição inicial e de equilíbrio por meio de
balanço de massa92
Tabela 24- Calculo da viscosidade efetiva das misturas dessulfurantes105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama binário Fe-S 3
Figura 2- Diagrama binário CaO-CaF27
Figura 3- Solubilidade de CaO em função da substituição de SiO2 por Al2O3 a
1600°C
Figura 4- Relação de CaO/Al $_2O_3$ e temperatura de fusão em escórias com 4%
de B ₂ O ₃ e CaF ₂ 9
Figura 5- A- O efeito do B2O3 e do CaF2 na temperatura líquidus das escórias.
B- Efeito da basicidade na temperatura líquidus 10
Figura 6- Quantidade final de enxofre nos ensaios de dessulfuração de Wang et
al 11
Figura 7- Relação entre a temperatura e a viscosidade para escórias com B2O3
e CaF _{2.}
Figura 8- Efeito de diferentes óxidos na fase líquida do sistema CaO-SiO ² a
1600°C
Figura 9. Diagrama de equilíbrio entre o Al e o O no aço líquido com 0,45%C a
1600°C via <i>Thermo-Calc</i>
Figura 10. Desoxidação do aço na temperatura de 1600°C 16
Figura 11- Influência da quantidade de escória adicionada por tonelada de aço
na eficiência de dessulfuração17
Figura 12- Sistema CaO-SiO2-FeO apresentando a área hachurada onde
qualquer composição estará líquida a 1600°C25
Figura 13- Diagrama de isoviscosidade em Poise para o sistema SiO-CaO-Al2O3
a 1450°C
Figura 14- Mina de extração de mármores e granitos
Figura 15- Corte do bloco de mármore. (A) Fio diamantado . (B) Lâmina metálica.
Figura 16- Deposição do resíduo gerado no processo de corte de rochas
ornamentais
Figura 17- Evolução da produção brasileira de rochas ornamentais

Figura 18- Diagrama esquemático das etapas do trabalho que foram realizada	S. 37
Figura 19- Página inicial de simulação do <i>FactSage</i> 6.4 utilizado para avaliar	0
comportamento das misturas dessulfurantes4	13
Figura 20- Página de seleção dos elementos químicos para os compostos e o	lo
banco de dados para cálculos no <i>Thermo-Calc</i> 4	4
Figura 21-Diagrama esquemático dos diferentes equilíbrios termodinâmico)S
calculados pelos softwares de termodinâmica computacional4	ŀ5
Figura 22- Esquema do forno FE50RP utilizado nos ensaios5	50
Figura 23- Cadinho MgO/Carbono utilizado nos experimentos5	51
Figura 24- Tarugos de aço utilizados5	51
Figura 25 - Figura esquemática da câmara de reação do experimento c	le
dessulfuração	52
Figura 26- Amostradores à vácuo utilizados nos ensaios para colher amostra	as
de aço5	53
Figura 27- Rotor de alumina utilizado para agitar experimento5	53
Figura 28- Diagrama esquemático do procedimento físico para os testes o	le
dessulfuração	55
Figura 29- Análise granulométrica do resíduo de mármore e da cal5	56
Figura 30- Imagem obtida no microscópio eletrônico de varredura do resíduo c	le
mármore e análise de micro-regiões por espectroscopia de energia dispersiv	/a
(EDS)	58
Figura 31- Difração de raios-X do resíduo de mármore	59
Figura 32- Análise termogravimétrica do resíduo de mármore6	30
Figura 33- Análise Termogravimétrica diferencial (DTG) do resíduo de mármor	e.
6	30
Figura 34- Análise de espectrometria de massa realizada para o resíduo o	le
mármore6	51
Figura 35- Variação do enxofre em função do tempo de experimentos na	as
escórias industriais a base de CaO/CaF2 e para as escórias com RM/CaF26	5
Figura 36- Variação do enxofre em função do tempo de experimentos na	as
escórias a base de e CaO/B2O3 e RM/B2O36	6

Figura 37- Variação da capacidade sulfeto em função da basicidade ótica 70
Figura 38- Variação da Capacidade Sulfeto em função da basicidade ótica para
o modelo de Young [33]71
Figura 39- Variação da partição de enxofre segundo o modelo de Shankar e o
modelo de Inoue e Suito em função da basicidade ótica
Figura 40- Correlação entre a capacidade de sulfeto e a partição de enxofre com
a eficiência obtida nos experimentos73
Figura 41- Composição de enxofre de equilíbrio calculados no programa
FactSage75
Figura 42- Comparação das fases líquidas calculadas para a fase escória no
equilíbrio metal/escória80
Figura 43- Curvas de equilíbrio das misturas CFs a diferentes temperaturas 84
Figura 44- Curvas de equilíbrio das misturas RFs a diferentes temperaturas 85
Figura 45- Relação entre a concentração de CaO em função da fase líquida
calculada pelos programas Thermo-Calc e FactSage para as misturas CFs 86
Figura 46- Comparação entre a fase líquida inicial das misturas e a fase líquida
obtida no equilíbrio metal escória
Figura 47- Comparação entre as quantidades de fase liquida presente nas
escórias iniciais, finais e de equilíbrio metal/escória CFs e RFs simuladas no
FactSage
Figura 48- Comparação entre as quantidades de fase liquida presente nas
escórias iniciais, finais e de equilíbrio metal/escória CBs e RBs simuladas no
FactSage
Figura 49- Porcentagem de CaO nas misturas iniciais e de equilíbrio por balanço
de massa
Figura 50- Comparação entre a quantidade de CaO dissolvida na fase líquida
das escórias iniciais, finais e de equilíbrio metal/ escória das composições CFs
e RFs
Figura 51- Comparação entre a quantidade de CaO dissolvida na fase líquida
das escórias iniciais, finais e de equilíbrio metal/ escória das composições CBs
e RBs

Figura 52. Relação entre a concentração de CaO na fase líquida em função do
rendimento para as escórias CF7, CF5 e CF395
Figura 53- Porcentagem de fase líquida versus eficiência de dessulfuração para
as escórias CFs
Figura 54- Quantidade de CaO sólido no equilíbrio das misturas iniciais em
função da eficiência de dessulfuração
Figura 55- Influência da fase líquida na eficiência de dessulfuração das escória
de equilíbrio do grupo CBs97
Figura 56- Eficiência de dessulfuração em função da quantidade de CaO
presente na composição da fase líquida das misturas CBs
Figura 57- Quantidade de fase líquida nas misturas RFs em função da eficiência
de dessulfuração
Figura 58- Quantidade de CaO sólido em função da eficiência de dessulfuração
para as misturas CFs
Figura 59- Relação entre a concentração de CaO na fase líquida em função do
rendimento dessulfurante para as escórias RB7, RB5 e RB3 100
Figura 60. Relação entre a atividade do CaO em função do rendimento
dessulfurante para as misturas RB7, RB5 e RB3101
Figura 61. Relação entre a substituição da fluorita por boro em escórias com
resíduo de mármore (RFs e RBs) 102
Figura 62. Relação entre a massa inicial de CaO em função da eficiência de
dessulfuração
dessulfuração
dessulfuração
dessulfuração

1 INTRODUÇÃO

O mercado da indústria siderúrgica demanda cada vez mais aços com menores teores de enxofre. Atualmente a demanda é crescente para aços com menos de 10ppm de enxofre [1,2]. Devido ao atual excesso da oferta de aço no mercado, há a necessidade por parte das empresas de se reduzir custos e otimizar processos.

O refino de aço é um dos setores da siderurgia que necessita de investimento em pesquisa, devido a sua importância no processo siderúrgico. A etapa de dessulfuração é realizada no ferro gusa, produto do alto forno, por meio de escórias a base de cal e fluorita, e em aços, no reator de refino secundário, ou ainda, durante o vazamento do reator de refino primário para a panela de transferência [3].

O mercado mundial de aço bruto produziu em 2014 cerca de 1,6 bilhões de toneladas [4]. Destes, o Brasil contribuiu com 2,1% da produção mundial e com 75% da produção da América do Sul. Enquanto isso, a demanda estimada de aço no mundo em 2014 foi de 1,5 bilhões de toneladas [5], gerando um excedente de 109 milhões de toneladas no mundo.

Ainda com o objetivo de redução de custos, a necessidade de uma produção mais sustentável, faz as empresas buscarem rotas alternativas para seus processos. Com isso, utilizar um resíduo como matéria prima para o processo siderúrgico é uma maneira de eliminar o passivo ambiental do resíduo, que teria de ser descartado em local apropriado. Destes, o resíduo de mármore, considerado segundo a NBR 10004 como um resíduo não perigoso inerte (Classe 2B) é uma opção como componente de escórias dessulfurantes, pois em sua composição existe uma quantidade considerável de cal, o principal agente dessulfurante, e óxido de magnésio (MgO) na forma de carbonatos (CaCO₃ e MgCO₃), além de teores inferiores de sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃).

Outra necessidade da indústria siderúrgica é a substituição da fluorita (CaF₂), o principal fluidificante de escórias, mas um potencial gerador de gases

fluoretados. Estes gases são agressivos ao meio ambiente, e até o momento não existe um substituto a nível industrial. Diversos componentes foram testados em pesquisas e alguns são aplicados na composição das escórias (barrilha, sodalita, carbureto de cálcio). Um composto que vem sendo estudado é o óxido de boro (B₂O₃), apesar de até o momento ele ser aplicado apenas em escala laboratorial.

Neste trabalho objetiva-se caracterizar e comparar o resíduo de mármore como agente dessulfurante em escórias aplicadas durante o vazamento do convertedor para a panela de transferência. Além disso, substituir a fluorita pelo óxido de boro como fluidificante das escórias e utilizar a termodinâmica computacional como ferramenta para elaboração das misturas dessulfurantes.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O efeito do enxofre nos aços.

O enxofre é considerado um elemento deletério de propriedades mecânicas para a maioria das aplicações dos aços. Dentre outros, causa a fragilidade a quente, o aumento da temperatura de transição dúctil frágil e a diminuição da tenacidade a fratura do material. Está presente no metal na forma de sulfetos e a principal fonte de entrada é através da matéria prima siderúrgica utilizada, na maioria das vezes oriundo do coque e/ou do próprio minério de ferro [6].

O sulfeto de ferro (FeS) apresenta-se na forma de inclusões com baixo ponto de fusão (998°C), se liquefazem nos contornos de grão quando o material é trabalhado nesta temperatura, gerando uma descontinuidade na matriz metálica que ocasiona a fragilidade do material [7]. A Figura 1 mostra o diagrama binário Fe-S.



Figura 1- Diagrama binário Fe-S [3].

Para evitar a formação de sulfeto de ferro (FeS), adiciona-se manganês (Mn) a composição dos aços, com o objetivo de formar o sulfeto de manganês (MnS), que possui temperatura de fusão superior ao FeS. Este sulfeto de manganês (MnS) também é prejudicial as propriedades mecânicas dos aços. Uma vez que, sua fração volumétrica, tamanho, forma e distribuição são dependentes do teor de enxofre e de oxigênio. Estas inclusões são prejudiciais as propriedades mecânicas do material, pois são mais plásticas que o aço. Então durante a deformação elas agem como pontos de início de trincas e zonas de fragilidade [2,3].

2.2 Escórias

Define-se escória como sendo uma mistura fundida geralmente de óxidos metálicos e silicatos, mas que em alguns casos, também possui fosfatos, boratos, sulfetos, carbonetos e haletos. As escórias são formadas na fusão de minérios ou no refino de metais primários e obtém esses elementos que não são reduzidos no processo de redução ou ainda são oxidados no refino [8].

Costa e Silva [9] afirma que a formação da escória é controlada e tem o objetivo de reter óxidos e/ou compostos indesejáveis contidos nas matérias primas ou mesmo formados durante o refino, e são separados por imiscibilidade das fases. Além disso, agem como isolante térmico no topo dos reatores e evitam o contato do metal com o ar, reduzindo o contato com hidrogênio (H), nitrogênio (N) e oxigênio (O). Assim como a própria separação da escória do metal, é necessário que propriedades como viscosidade, ponto de fusão, densidade e tensão superficial sejam cuidadosamente controladas. Dessa forma, adições de fundentes e formadores de escória são utilizadas em, essencialmente, todos os processos metalúrgicos [9].

O estudo das escórias possui duas teorias. Uma delas é a teoria molecular, que define a escória líquida sendo constituída por óxidos, fluoretos, etc., como

por exemplo, SiO₂, Al₂O₃, FeO, CaO e CaF₂, que combinam entre si para formar, dentre outros, o CaO.SiO₂ [10].

A outra, a teoria iônica, baseia-se em estudos de condutividade elétrica que mostraram que em escórias líquidas, o mecanismo de condução é predominantemente iônico e as escórias fundidas consistem de: I cátions (Ca²⁺, Fe²⁺ etc); II ânions (O²⁻, F²⁻, S²⁻) e III ânions complexos (SiO⁴⁻, PO₄³⁻, AlO₃³) [10].

2.3 O processo de dessulfuração dos aços

A teoria básica na reação de dessulfuração é a preferência da formação do sulfeto em relação à formação do óxido. O óxido utilizado como agente dessulfurante deve ser instável e o sulfeto formado deve ser estável de maneira a facilitar a remoção do enxofre [11,12].

Segundo Oeters [13], a remoção de enxofre na dessulfuração acontece por meio de um processo de redução, em que o enxofre a ser removido do banho é convertido em sulfeto. Existem vários sulfetos relativamente estáveis tais como o CaS, MgS, Na₂S, CeS, etc., todos eles viáveis de serem formados e se separarem do aço por meio da escória. A escolha do sulfeto dependerá do custo de cada óxido a ser adicionado na composição da escória e também do formato do processo de cada planta siderúrgica.

O principal agente dessulfurante utilizado industrialmente é a cal (CaO). A reação de dessulfuração do aço pode ocorrer de acordo com as Equações 1 e 2 [14].

$$[S] + CaO_{(s)} \leftrightarrow CaS_{(s)} + [O]$$
1

$$\Delta G^0 = 109519 - 30,17 * T (J/mol)$$

Dependendo do teor de carbono e silício contidos no metal, o oxigênio liberado pela reação de dessulfuração reage com estes elementos conforme as

reações descritas nas Equações 3 e 5 com os respectivos ΔG^0 apresentados nas Equações 4 e 6 [6].

$$(CaO)_{(s)} + [S] + [C] \leftrightarrow (CaS)_{(s)} + CO_{(g)}$$

$$3$$

$$\Delta G^{0} = 87550 - 68,50 * T (J/mol)$$
4

$$(CaO)_{(s)} + [S] + \frac{1}{2} [Si] \leftrightarrow (CaS)_{(s)} + \frac{1}{2} (SiO_2)_{(s)}$$
 5

$$\Delta G^0 = 1280543 - 32.4 * T (J/mol)$$
6

Para Takano [15], a reação de dessulfuração é favorecida termodinamicamente pelo baixo teor de oxigênio dissolvido no metal e escórias básicas, saturadas em CaO e com baixo potencial de oxigênio.

Além do oxigênio dissolvido, outros autores [2,3,6,8,9] relatam que também são importantes a área de interface metal/escória, o volume de escória, a temperatura do processo e a agitação do metal.

2.3.1 Utilização de fluorita como fluidificante em escórias dessulfurantes.

A fluorita é o fluxante mais utilizado na indústria siderúrgica, seu consumo é estimado entre 2 a 7kg/t de aço, dependendo do processo adotado. Para a produção de ligas Fe/Cr, Fe/Mn, Fe/Ni e outras, o consumo é maior, estimado em 80kg fluorita/t de liga produzida. A variedade de grau metalúrgico destinada à siderurgia/metalurgia é usada *in natura*, com 6 a 10cm de diâmetro, contendo um mínimo de 58% CaF₂ e máximo de 5% SiO₂ e 0,3% S [16].

Em 2013 a produção brasileira de fluorita foi 27,7 mil ton (25% grau ácido e 70% grau metalúrgico), quantidade insuficiente para suprir a demanda interna e exigindo importação de 13,3 mil ton de fluorita grau metalúrgico [17].

Pretorius [18] cita que a fluorita é adicionada a escória com o objetivo de aumentar a solubilidade de óxidos básicos como o CaO e o MgO. Porém, a quantidade de CaO possível de ser dissolvida é limitada e qualquer quantidade a mais irá aumentar a viscosidade da escória, prejudicando a dessulfuração. No entanto, a não saturação de CaO na composição da escória resulta em escórias 100% líquidas na temperatura de trabalho dos processos, o que contribui para um elevado desgaste no refratário dos reatores. A Figura 2 ilustra o diagrama binário CaO-CaF₂.



Figura 2- Diagrama binário CaO-CaF₂ [19].

É possível observar, baseado na Figura 2, que a fluorita pura está líquida na temperatura de dessulfuração do aço (1600°C). Além disso, observa-se o eutético formado a 1360°C (83% CaO; 17% CaF₂). E também que a solubilidade do CaO na fluorita é de cerca de 26,6% a 1600°C [19].

Em escórias com elevado teor de alumina (>25%) a adição de fluorita não aumenta a solubilidade do CaO na escória, irá apenas aumentar levemente a

fluidez da escória. A adição de Al₂O₃ no sistema CaF₂-CaO resulta em um aumento significante da solubilidade do CaO [19].

Segundo Lopes [20], o aumento da alumina faz com que ocorra o aumento da dissolução da cal. A concentração de Al₂O₃ entre 25-30% é ideal para obter a máxima concentração de CaO na fase líquida. Este comportamento pode ser visualizado na Figura 3, desenvolvida por Pretorius [18].



Figura 3- Solubilidade de CaO em função da substituição de SiO₂ por Al₂O₃ a 1600°C [18].

2.3.2 Utilização do óxido de boro como fluidificante em escórias dessulfurantes.

O óxido de boro é fabricado pela decomposição térmica do ácido bórico, e há a possibilidade de se apresentar na forma cristais ou como pó branco. Seu ponto de fusão é de cerca de 450°C e sua densidade de 2,46 g/cm³ [21].

Este óxido é muito utilizado na indústria do vidro. Na metalurgia, é utilizado em soldas especiais e fluxos para soldagem; em tijolos refratários como estabilizador para dolomita [22].

No aço o boro é responsável pelo aumento da temperabilidade e está presente como elemento intersticial. Entretanto há uma imprecisão na

quantidade ótima de boro que pode ser adicionada ao aço por causa da formação de borocarbonetos [23].

Wang et al. [24,25], em dois trabalhos similares, analisaram o efeito do uso do fluoreto de cálcio e óxido de boro no comportamento da temperatura de fusão de escórias a base de CaO-SiO₂-Fe₂O₃. Segundo os autores, a temperatura de fusão das escórias pode diminuir com o uso do fluoreto de cálcio e óxido de boro, sendo este efeito mais notável com o uso de óxido de boro.

O efeito da adição de óxido de boro ou fluorita na temperatura de fusão das escórias é apresentado na Figura 4.



Figura 4- Relação de CaO/Al₂O₃ e temperatura de fusão em escórias com 4% de B_2O_3 e CaF₂ [25].

A fluorita (CaF₂) e óxido de boro (B₂O₃) formam eutéticos com pontos de fusão próximos a 1300°C para a fluorita e 1200°C para o óxido de boro. Os eutéticos mais comuns para a fluorita são CaF₂-CaO e CaF₂-SiO₂ e para o óxido de boro CaO-B₂O₃ [25].

Na Figura 5, Wang et al. [24], apresentam a influência do aumento da porcentagem de CaF₂ e B₂O₃ na temperatura *líquidus* das misturas. É possível observar que o B₂O₃ promove para todas as composições menores temperaturas *líquidus*. Na Figura 5B observa-se um resultado similar ao da Figura 4 para o aumento da basicidade CaO/SiO₂.



Figura 5- A. O efeito do B₂O₃ e do CaF₂ na temperatura *líquidus* das escórias. B. Efeito da basicidade na temperatura *líquidus* [24].

Os resultados de Wang et al. [25], indicam que a eficiência de dessulfuração das escórias aumenta consideravelmente ao se substituir a mesma porcentagem em massa de fluorita por óxido de boro, como ilustrado na Figura 6.





Para os seus experimentos [25], quando 4% em massa de B₂O₃ é empregado com uma relação de CaO/Al₂O₃ variando de 1,5 a 7,0, a composição de enxofre no metal é inferior a 0,004%.

Ren, S. et al. [26] avaliaram a influência do B₂O₃ na viscosidade de escórias para aços rolamento sob atmosfera de argônio (Ar) e verificaram que o aumento na porcentagem de B₂O₃ na composição da escória leva a uma diminuição da viscosidade da mesma, o que implica no aumento da fluidez, isto devido a mudança da forma da estrutura de tetraedro [BO₄]⁵⁻ para a triangular [BO₃]³⁻ que promove a desintegração da rede da escória. Foi observado também que a

temperatura *líquidus* é diminuída de 1346°C para 1340°C quando se aumenta a porcentagem de B_2O_3 de 0 para 4,1%.

A Figura 7 apresenta os resultados obtidos por Wang et al. [25] em seus experimentos avaliando a viscosidade de escórias contendo B₂O₃ e CaF₂.



Figura 7- Relação entre a temperatura e a viscosidade para escórias com B2O3 e CaF2 [25].

Os resultados obtidos por Wang et al. [25] indicam que o óxido de boro tem um efeito superior ao da fluorita na influência da viscosidade das escórias até 1360°C. Para temperaturas superiores a estas, dentre elas a temperatura de trabalho na dessulfuração de aços, segundo os dados deste autor, os dois componentes comportam-se semelhantemente.

Wang et al. [27] corroboram com a afirmação de que o B₂O₃ é um melhor fluxante do que a fluorita. Em seus experimentos com escórias do sistema CaO-SiO₂-Fe₂O₃ a temperatura de fusão da mistura é de 1300°C com 6% de B₂O₃ na composição. Isto também é mostrado por Pretorius [18] na Figura 8. Pretorius [18] relata ainda que para escórias com sílica a fase Ca₂SiO₄ limita a solubilidade do CaO na escória. Desta forma, a adição de componentes que desestabilizam o Ca₂SiO₄ auxiliam em uma maior dissolução de CaO.



Figura 8- Efeito de diferentes óxidos na fase líquida do sistema CaO-SiO₂ a 1600°C [18].

Baseando-se pela Figura 8 observa-se que o óxido de boro é um fluxante mais poderoso do que a fluorita [18], uma vez que, o campo *líquidus* das misturas a base de B₂O₃ são superiores aos das misturas a base de CaF₂.

Wang et al. [28] utilizou o óxido de boro e também CaF₂ em escórias de refino do reator CAS-OB, na proporção 1:1 (CaO:B₂O₃ ou CaO:CaF₂) com o objetivo de diminuir a viscosidade das mesmas, e obtiveram resultados similares aos anteriores, com redução da temperatura *líquidus* e diminuição da viscosidade.

2.4 Termodinâmica

A termodinâmica é capaz de dizer se uma transformação acontecerá espontaneamente ou não, mas não é capaz de inferir no tempo que isto levará para acontecer. No caso de aços acalmados ao alumínio a reação descrita pela Equação 9 indica o processo de dessulfuração, em que busca-se termodinamicamente a formação de um composto mais estável na escória em detrimento do agente adicionado.

$$CaO + \underline{S} \leftrightarrow CaS_{(s)} + \underline{O}$$
 7

$$2\underline{Al} + 3\underline{O} \leftrightarrow Al_2O_{3(s)}$$

$$3CaO + 3\underline{S} + 2\underline{Al} \leftrightarrow 3CaS_{(s)} + Al_2O_{3(s)}$$

A partir da Equação 7 é possível observar a importância da desoxidação do aço no processo de dessulfuração, pois o equilíbrio é deslocado no sentido dos produtos, quanto menor o teor de oxigênio. Isto se deve ao oxigênio e ao enxofre pertencerem à mesma família na Tabela Periódica, por isso apresentam semelhança em seu comportamento físico-químico e competem entre si por ligantes disponíveis no aço líquido.

Observa-se na Figura 9 que 0,01% de Al reduz o teor de oxigênio para algo em torno de 10ppm a 1600°C [13].



Figura 9- Diagrama de equilíbrio entre o Al e o O no aço líquido com 0,45%C a 1600°C via *Thermo-Calc* [29].

Por outro lado, Turkdogan [29] apresenta que existe um limite no teor de alumínio, que após certo ponto, o oxigênio aumenta à medida que aumenta-se o teor de alumínio. A Figura 10 apresenta um comparativo entre os teores de oxigênio dissolvido no equilíbrio calculados com base nos dados termodinâmicos por Turkdogan [30].



Figura 10- Desoxidação do aço na temperatura de 1600°C [30].

Isto ocorre, segundo Costa e Silva [9], devido aos coeficientes de interação soluto solvente. Particularmente quando o coeficiente de interação possui sinal negativo.

Outra propriedade que favorece termodinamicamente a dessulfuração é a temperatura, quanto maior a temperatura, mais favorecida é a reação de dessulfuração do aço.

Além disso, a quantidade de escória adicionada ao reator é importante no sentido de favorecer termodinamicamente a reação de dessulfuração, como mostra a Figura 11.



Figura 11- Influência da quantidade de escória adicionada por tonelada de aço na eficiência de dessulfuração [2].

2.5 Parâmetros de controle da escória

Diversos são os parâmetros que foram desenvolvidos para controlar a propriedades das escórias. Aqui são citados aqueles que são considerados mais importantes.

2.5.1 Capacidade sulfeto e Partição de enxofre

A Capacidade sulfeto é a propriedade que a escória possui de remover enxofre do seio do aço. Foi definida primeiramente por Fincham e Richardson [31], considerando um equilíbrio escórias-gás de diversos sistemas (CaO-Al₂O₃-SiO₂; CaO-SiO₂; CaO-Al₂O₃; MgO-SiO₂), de acordo com a Equação 10 [32].

$$\frac{1}{2}S_{2(g)} + (O^{2-}) \leftrightarrow \frac{1}{2}O_{2(g)} + S^{2-}$$
 10

Em que a constante de equilíbrio da Equação 11 pode ser escrita como:

$$K_{s} = \frac{h_{S^{2}} - \sqrt{P_{O_{2}}}}{(a_{O^{2}})\sqrt{P_{S_{2}}}}$$
¹¹

E a capacidade sulfeto como:

$$C_{s} = K_{s} \frac{a_{(O^{2-})}}{f_{(S^{2-})}} (\%S) * \left(\frac{P_{O_{2}}}{P_{S_{2}}}\right)^{1/2}$$
12

Onde:

 K_s = Constante de equilíbrio

 $h_{S^{2-}}$ =Atividade henriana do enxofre

- P₀₂=Pressão parcial de O2
- P_{S_2} = Pressão parcial de S₂

 $a_{O^{2-}}$ =atividade do oxigênio na escória

$$C_s$$
 = Capacidade sulfeto

 $f_{(S^{2-})}$ = coeficiente de atividade do enxofre na escória

%*S* = porcentagem em massa de enxofre.

Entretanto devido à dificuldade em se determinar a P_{O_2} , outros modelos foram definidos a partir deste equacionamento, utilizando equilíbrios metal/escória.

Modelos empíricos, como os formulados por: Young et al. [33] e Sosinsky e Sommerville [34] preveem a capacidade sulfeto de escórias de alto forno com precisão nas composições investigadas. Isso também ocorre para Shankar [35] que estudou escórias do sistema CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃ e CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-TiO₂ na faixa de temperatura de 1500 a 1600°C.

Sosinky e Sommerville [34] foram precursores na elaboração da capacidade sulfeto (C_s) com o modelo descrito na Equação 13.

$$\log C_S = \left(\frac{22690 - 54640\Lambda}{T}\right) + 43,6\Lambda - 25,2$$
13

Onde: C_S é a capacidade sulfeto da escória; T é a temperatura; Λ a basicidade ótica.

O modelo de Young et al. [33] utiliza a basicidade ótica em seu equacionamento, indicado pelas Equações 14 e 15.

Se $\Lambda < 0,8$

$$\log C_s = -13,913 + 42,84\Lambda - 23,84\Lambda^2 - \left(\frac{11710}{T}\right) - 0,02223\% SiO_2$$
 14
- 0,02275\%Al_2O_3

Onde: C_s é a capacidade sulfeto da escória; T é a temperatura; Λ a basicidade ótica e %FeO, %SiO₂ e %Al₂O₃ são respectivamente as porcentagens de FeO, SiO₂ e Al₂O₃ na escória.

Se $\Lambda \ge 0.8$

$$C_{S} = -0.6261 + 0.4808\Lambda + 0.7197\Lambda^{2} + \left(\frac{1697}{T}\right) - \left(\frac{2587\Lambda}{T}\right) + 0.0005144\% FeO$$
15

Onde: C_S é a capacidade sulfeto da escória; T é a temperatura; Λ a basicidade ótica e %FeO é a porcentagem de FeO na escória.

Shankar [35] desenvolveu um modelo para escórias com teores de alumina acima de 25%, segundo a Equação 16.

$$C_{S} = 9,852 * 10^{-6} (\% A l_{2} O_{3}) + 0,010574\Lambda - 16,2933 \frac{1}{T} + 0,002401$$
 16

Onde: C_S é a capacidade sulfeto da escória; T é a temperatura; Λ a basicidade ótica e %Al₂O₃ é a porcentagem de Al₂O₃ na escória.

Assim como a capacidade sulfeto, a partição de enxofre é um parâmetro termodinâmico que mede a razão entre o enxofre de equilíbrio na escória e no aço. Da mesma forma, diversos autores utilizaram como base para elaboração de seus modelos [36–38].

O modelo de Shankar é um destes. A Equação 17, ilustra este modelo.

$$\log L_s = \log C_s - \frac{935}{T} + 1,375 + \log f_s - \log h_0$$
 17
Onde: L_s é a partição de enxofre da escória, C_s é a capacidade sulfeto da escória; T é a temperatura e f_s é o coeficiente de atividade henriana para o enxofre e h_o é a atividade henriana do oxginênio.

 f_s é calculado utilizando se a Equação 18.

$$\log f_{s} = \% S. e_{s}^{s} + \% C. e_{s}^{C} + \% Si. e_{s}^{C} + \% Mn. e_{s}^{Mn} + \% P. e_{s}^{P} + \% O *. e_{s}^{O}$$
18

Sendo, e_X^Y os parâmetros de interação. Tabelados segundo a Tabela 1.

Tab	ela 1- Parâmet	ros de interação para	a cálculo do coeficiente	de atividade [1	1]
	e_s^s	-0,028	e_s^{Mn}	-0,026	
	e_s^C	0,11	e_s^P	0,029	
	e_s^{Si}	0,063	e_s^O	-0,27	

 h_0 é calculado de acordo com as Equações 19 e 20.

$$h_0 = \%0 * f_0$$
 19
 $\log(f_0) = 3.9 * [Al] [11]$ 20

Inoue e suito [38] formularam um outro modelo de partição de enxofre, apresentado segundo a Equação 21.

$$\log L_s = \log C_s - \frac{1053}{T} + 5,73 + \log f_s$$
 21

Onde: L_s é a partição de enxofre da escória, C_s é a capacidade sulfeto da escória; T é a temperatura e f_s é o coeficiente de atividade henriana.

Desde o início quando foi lançada a ideia de basicidade ótica, de capacidade sulfeto e de partição de enxofre, muitos modelos termodinâmicos foram criados com o objetivo de predizer o comportamento das escórias empregadas nos processos. Entretanto, muitos destes modelos são limitados a uma estreita faixa de composição química e temperatura que foram ensaiados, não podendo ser aplicados para uma outra classe de escórias.

Existem modelos termodinâmicos presentes na literatura [33–36,38] que permitem estimar as condições de equilíbrio de um determinado elemento do metal líquido bem como avaliar a melhor mistura a ser aplicada em determinado processo de pré-tratamento de ferro-gusa e/ou aço. Entretanto, em algumas situações, os modelos termodinâmicos apresentam certa imprecisão em seus resultados, podendo acarretar conclusões erradas com relação a avaliação das misturas a serem empregadas em determinado processo.

Para que seja evitado este tipo de erro, foram desenvolvidos diversos programas termodinâmicos, que têm sido empregados na avaliação de fenômenos que ocorrem nas interfaces metal líquido-escória, metal líquido-inclusões e escória-inclusões no processo de refino do aço. Além disso auxiliam tanto no modelamento e otimização de processos quanto na simulação de novos processos e desenvolvimento de novas ligas [39].

Dentre os programas, os mais utilizados são o *FactSage*, GEMINI2, MPE, MTDATA e o *Thermo-Calc*, que apresentam aplicações nas áreas química, metalúrgica e de materiais [40].

O *Thermo-Calc* é um dos programas mais comuns no campo da termodinâmica computacional, pode calcular equilíbrios de fase heterogêneos e também diagramas de fase e propriedades para muitos tipos de materiais [41].

2.5.2 Basicidade

A basicidade é uma medida da relação de óxidos ácidos e básicos presentes na composição da escória. Escórias com maiores quantidades de cal são chamadas de básicas e aquelas com maiores quantidades de sílica chamadas de ácidas. [8]

Diversos são os índices de basicidade utilizados, dependendo da etapa de refino e do que se objetiva medir com a basicidade, como ilustrado nas Equações 22, 23 e 24.

Basicidade Binária
$$B2 = \frac{\% CaO}{\% SiO2}$$
 22

Basicidade Ternária
$$B3 = \frac{\% CaO + \% MgO}{\% SiO2}$$
 23

Basicidade Quaternária
$$B4 = \frac{\% CaO + \% MgO}{\% SiO2 + \% Al2O3}$$
 24

Os óxidos que são doadores de oxigênio são considerados básicos, por exemplo, o CaO e os óxidos receptores de oxigênio são considerados ácidos, por exemplo, o SiO₂. Dessa forma, classifica-se os óxidos entre doadores e receptores de íons O²⁻ por meio da eletronegatividade do cátion. A Tabela 2 ilustra esta classificação.

Classificação do óxido	Óxido	Eletronegatividade do
	OXIGO	cátion
	Na ₂ O	0,9
Básicos	BaO	0,9
	CaO	1,0
	MnO	1,4
	FeO	1,7
	ZnO	1,5
Intermediários	MgO	1,2
	Cr ₂ O ₃	1,6
	Al ₂ O ₃	1,5
	Fe ₂ O ₃	1,8
	TiO ₂	1,6
Ácidos	B ₂ O ₃	2,0
/101000	SiO ₂	1,8
	P ₂ O ₅	2,1

Tabela 2- Eletronegatividade de Pauling e classificação de basicidade dos principais cátions encontrados em escórias [9].

Os óxidos intermediários apresentados na Tabela 2 são aqueles que dependem da atividade do íon O2- na mistura para se determinar se são doadores ou receptores de oxigênio. Por exemplo, segundo Costa e Silva [9], para o Al₂O₃ as reações das Equações 25, 26 e 27 podem ocorrer.

$Al_2O_3 \leftrightarrow 2Al^{3+} + 3O^{2-}$	25

$Al_2O_3 + 5O^{2-} \leftrightarrow 2AlO_4^{5-}$	26
$Al^{3+} + 4O^{2-} \leftrightarrow AlO_{4}^{5-}$	27

Esta indefinição a respeito do real potencial de oxigênio dificulta a definição sobre qual reação ocorre, disto provém a falha neste método de basicidade.

Outros autores [1,18,19] ainda destacam a importância do conhecimento da quantidade, proporção e composição da fase líquida que a escória possui. Pois

26

a basicidade real da escória é função desta composição da fase líquida da escória e que realmente vai atuar quimicamente. É o que acontece, por exemplo, na

Figura 12, na qual qualquer escória localizada fora da área hachurada terá duas basicidades, pois as escórias não serão totalmente líquidas a 1600°C [6].



Figura 12- Sistema CaO-SiO₂-FeO apresentando a área hachurada onde qualquer composição estará líquida a 1600°C [6].

O principal problema associado com estas expressões de basicidade é que elas envolvem uma decisão arbitrária quanto ao fato de um componente de escória ser ácido ou básico, especialmente com óxidos anfóteros (Al₂O₃,TiO₂). Atribuindo o mesmo ao numerador ou ao denominador de uma relação de basicidade. Outro problema associado com a relação a basicidade é que se torna impossível atribuir um valor de basicidade a escórias que não contêm um componente reconhecidamente ácido [42].

2.5.3 Basicidade ótica

Na tentativa de ponderar esta dificuldade em dizer se determinado óxido tem comportamento ácido ou básico no sistema, foi desenvolvida a basicidade ótica por Duffy e Ingram [43], que compara a capacidade de doação de elétrons de um certo óxido em relação ao CaO. Basicamente, um íon traçador é introduzido na estrutura do óxido, produzindo um desvio na frequência da banda de absorção ultravioleta [10].

Nolasco [44] cita que a basicidade ótica é focada em termos de doação de elétrons e que a palavra ótica decorre da possibilidade de medir a basicidade espectroscopicamente.

Desenvolvido para a indústria do vidro, o caráter básico de um óxido vítreo pode ser medido experimentalmente a partir da inserção de íons de prova, como por exemplo, Pb²⁺, que provocam uma mudança de frequências no espectro ultravioleta, devido à redução no *gap* de energia dos subníveis 6s-6p [43].

Esta mudança na frequência é considerada como uma razão do poder de doação de elétrons, e é expressa em termos de basicidade ótica, segundo a Equação 28.

$$\Lambda = \frac{poder \ de \ doação \ de \ elétrons \ na \ escória}{poder \ de \ doação \ de \ elétrons \ pelo \ CaO}$$
28

Obtendo desta forma a Equação 29.

$$\Lambda = \frac{\nu_l - \nu_{am}}{\nu_l - \nu_{CaO}}$$
²⁹

Onde v_l , v_{am} e v_{Ca0} são, respectivamente, os picos de frequência do Pb²⁺ livre, do Pb²⁺ na amostra e do Pb²⁺ no CaO.

Por definição, $\Lambda_{Ca0} = 1$, e para os demais óxidos a Tabela 3, apresenta os valores de basicidade ótica, segudo o modelo desenvolvido por Duffy e Ingram [43], apresentado na Equação 30.

$$\frac{1}{\Lambda_i} = 1,35(\alpha_i - 0,26) \tag{30}$$

Onde, α_i é eletronegatividade de Pauling.

Classificação do óxido	Óxido/Composto	Λ_i
	Na ₂ O	1,11
Básicos	BaO	1,08
	CaO	1,0
	MnO	0,95
	FeP	0,94
	ZnO	0,91
Intermediários	MgO	0,92
	Cr ₂ O ₃	0,77
	Al ₂ O ₃	0,66
	Fe ₂ O ₃	0,72
	TiO ₂	0,65
Ácidos	B2O3	0,42
	SiO ₂	0,47
	P ₂ O ₅	0,38
	CaF ₂	0,67
Fluoretos	MgF ₂	0,51
	BaF ₂	0,78

Tabela 3- Basicidade ótica dos principais constituintes das escórias segundo cálculo de Duffy e Ingram [43].

No caso de uma escória, diversos óxidos estão envolvidos, logo uma ponderação da fração em massa dos componentes é realizada, de acordo com a Equação 31.

$$\Lambda = \sum X'_i \Lambda_i$$

31

2.5.4 Viscosidade

A viscosidade é definida como a resistência que o líquido impõe ao deslocamento de uma camada de líquido adjacente que se move. Esta propriedade pode ser representada pela Equação 32 [6].

$$\mu = -\tau \left(\frac{dv}{dy}\right)^{-1}$$
 32

Onde: $\tau = \frac{g}{cm.s}$ $v = \frac{cm}{s}$ y = cm $\mu = poise$.

Uma maior viscosidade implica em uma maior resistência ao movimento, portanto, menor é sua facilidade em fluir. No caso das escórias siderúrgicas, é uma propriedade de extrema importância, pois é limitante no processo difusional de remoção de impurezas no metal, dentre elas o enxofre, as escórias são tratadas como fluidos newtonianos [8].

A viscosidade de escórias já foi medida por pesquisadores que determinaram diversos diagramas de isoviscosidade. Dentre eles, o sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ que é mostrado na Figura 13.



Figura 13- Diagrama de isoviscosidade em Poise para o sistema SiO-CaO-Al2O3 a 1450°C [8].

É possível observar que a viscosidade diminui com o aumento da cal e aumenta com o aumento da sílica e da alumina. Rosenqvist, afirma que se a cal for substituída por outros óxidos básicos (MnO, MgO ou FeO) a viscosidade não é muito afetada, enquanto que para outros óxidos a viscosidade é diminuída. Portanto, conclui-se que a viscosidade diminui com o aumento de óxidos básicos nas escórias e aumenta com o aumento dos óxidos ácidos.

2.6 Resíduo de mármore

As rochas são definidas como um agregado de um ou mais minerais que ocorrem naturalmente e podem ter origem sedimentar, ígnea ou metamórfica. As rochas metamórficas ocorrem devido ao contato, de qualquer tipo de rocha, inclusive as próprias metamórficas, com condições de metamorfismo, ou seja, à temperaturas e pressões elevadas no interior da crosta terrestre, cerca de 250 a 700°C. Estas temperaturas são suficientes para promover modificações mineralógicas, de textura ou de composição química nos minerais pertencentes

a rocha, seja por recristalização, seja por reação química, mas não são suficientemente altas para promover a fusão da mesma [45]. O mármore, tratase de uma rocha metamórfica originada do calcário e possui como constituintes principais a calcita (CaCO₃) e a dolomita (CaMg(CO₃)₂). Comercialmente, é considerado mármore qualquer rocha carbonática capaz de receber polimento, na qual sua composição mineralógica varia de acordo com a composição química do sedimento e do grau metamórfico, o que resulta em uma variedade de cores e texturas dos mármores, amplamente utilizado na indústria de rochas ornamentais [46]. Uma ilustração de uma mina de extração de rochas é mostrada na Figura 14.



Figura 14- Mina de extração de mármores e granitos [47].

O processo de produção das rochas ornamentais pode ser divido em quatro etapas. Primeiro, há a extração, realizada nas pedreiras, na qual a rocha é cortada em blocos, a segunda, o desdobramento, em que os mesmos são serrados em chapas, na terceira etapa há o polimento, responsável por dar o acabamento ao material. Por fim, as chapas são vendidas para as marmorarias que executam os mais diversos trabalhos, com aplicação direta na construção civil, confeccionando pisos, ladrilhos, bancadas, etc. [48].

A etapa de corte é feita em uma espécie de tear, que pode ter como elemento de corte um fio diamantado ou uma lâmina metálica. Na Figura 15, pode-se observar as duas maneiras de se cortar o bloco de rocha.



Figura 15- Corte do bloco de mármore. (A) Fio diamantado [49]. (B) Lâmina metálica.

O resíduo de mármore é gerado durante a etapa de corte do bloco, na qual a composição do mesmo varia de acordo com a jazida ou mesmo com o bloco que está sendo cortado. Além disto, o método que se utiliza para o corte também influencia na composição final do resíduo, pois quando se corta com lâmina metálica, o ferro da lâmina é incorporado ao resíduo, bem como a granalha de aço utilizada como agente abrasivo, favorecendo o processo de corte.

No desdobramento dos blocos de rocha, cerca de 25% a 30% dos blocos são transformados em pó, que é depositado nos pátios das empresas [50]. Este resíduo apresenta de 80% a 99% em massa das partículas com diâmetro inferior a 70 μ m e 7% a 15% com diâmetro inferior a 2 μ m. Desta maneira, este resíduo pode ser transportado pelo do vento e gerar problemas de saúde para a população [51]. A Figura 16 mostra a disposição do resíduo proveniente do corte de rochas ornamentais, em uma serraria.



Figura 16- Deposição do resíduo gerado no processo de corte de rochas ornamentais.

A faixa de composição química do resíduo de mármore indicada na Tabela 4, mostra que o material possui potencial de ser utilizado na dessulfuração, devido à presença de CaO (principal elemento dessulfurante).

Componente	Porcentagem em Massa (%)
CaO	49,8-38,0
MgO	3,6-13,6
SiO ₂	0,2
Al ₂ O ₃	0,06
PF	44,6
Outros	1,54

2.6.1 Utilização do resíduo de mármore como dessulfurante

Devido aos teores de CaO presentes em sua composição, o resíduo de mármore apresenta potencial para ser utilizado na fabricação de aço como agente dessulfurante [52].

Este processo normalmente é feito com a utilização de uma mistura CaO e CaF₂, que são matérias primas extraídas da natureza, e que portanto, geram degradação ao meio ambiente. Entretanto, a utilização do CaF₂ causa danos ao processo, uma vez que, aumenta o desgaste do refratário do equipamento onde esta operação é realizada [52].

Este problema aponta para a vantagem da utilização do resíduo de mármore, pois para diminuir o desgaste do refratário da panela (a base de MgO), é preciso adicionar MgO à escória, o que é conseguido com a adição do resíduo, uma vez que este possui em torno de 13% de MgO, conforme apresentado na Tabela 4.

Uma possível restrição ao resíduo de mármore seria a presença de MgO e CaO na forma de carbonatos. Contudo, nas temperaturas reais do processo acontecem as reações mostradas nas Equações 33 e 35 [53]:

$CaCO_{3(s)} \leftrightarrow$	$CaO_{(s)} + CO_{2(\sigma)}$	33	3
0(3)	(e) =(g)		

 $\Delta G^{\circ} = 41796 - 36,19 * T \text{ (cal)}$

$$MgCO_{3(s)} \leftrightarrow MgO_{(s)} + CO_{2(g)}$$
 35

 $\Delta G^{\circ} = 27273 - 39,72 * T \text{ (cal)}$ 36

Estas reações são endotérmicas e provocariam uma redução da temperatura do banho, desfavorecendo termodinamicamente a reação de dessulfuração. Este fato não chega a ser um problema ao processo, pois os gases gerados na decomposição dos carbonatos favorecem a agitação do

sistema, melhorando o transporte de massa do enxofre, que é o principal mecanismo na dessulfuração e que pode compensar a redução da velocidade do transporte de massa causada pela diminuição da temperatura [52].

2.6.2 Setor das rochas ornamentais

O mercado brasileiro de rochas ornamentais representa cerca de 8% da produção mundial, dados de 2012 [54], isso faz do Brasil um dos cinco maiores produtores de rochas ornamentais. Este mercado, somente no ano de 2014, movimentou cerca de 1,28 bilhões de dólares em exportações, correspondente a um volume físico de 2,5 milhões de toneladas comercializadas [55].

A Figura 17 ilustra a evolução da produção brasileira de rochas ornamentais, que atualmente está na casa de 10 milhões de toneladas por ano e destes, cerca de 20% são mármores [54].



Figura 17- Evolução da produção brasileira de rochas ornamentais [54].

Do total produzido, cerca de 64% das rochas são produzidas na região sudeste, com destaque para o estado do Espírito Santo, na questão do consumo interno, o estado de São Paulo possui 45% do consumo [55].

O Informe 6/2013 da Abirochas [54] elucida o tamanho da indústria de rochas ornamentais no Brasil e cita que existem cerca 1400 pedreiras ativas no Brasil, que abastecem uma cadeia integrada de cerca de 10000 empresas que geram cerca de 120000 empregos diretos.

2.6.3 Pesquisas relacionadas ao resíduo de mármore.

O resíduo de mármore já foi estudado em diversas pesquisas com o objetivo de ser aplicado na fabricação de argamassas, tijolos cerâmicos, peças cerâmicas, concretos, produção de materiais vítreos, corretivo para o solo, entre outros [50,51,56–59]. Todas estas aplicações são no produto final. Diferentemente disto, na siderurgia o resíduo pode ser aplicado como matéria prima na formulação de escórias sintéticas para o aço, devido à sua composição química ser rica em CaO e MgO. Pesquisas concentradas no ferro gusa já mostraram que o resíduo de mármore pode ser aplicado na siderurgia [60,61]. Aguiar et al. [61] obteve 76,83% de eficácia na remoção de enxofre no ferro gusa utilizando o resíduo de mármore ao invés de cal na composição da escória.

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo caracterizar o resíduo de mármore física e quimicamente, bem como, comparar sua eficiência em relação a cal normalmente utilizada na dessulfuração. Além disso comparar a eficiência da fluorita em relação ao óxido de boro e por fim avaliar a termodinâmica computacional como ferramenta de elaboração de escórias sintéticas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho foram realizadas as seguintes atividades:

- ✓ Obtenção das matérias primas;
- ✓ Caracterização dos materiais;
- ✓ Formulação e análise termodinâmica das escórias;
- ✓ Realização dos experimentos de dessulfuração;
- ✓ Análise química das amostras de aço.

O diagrama da Figura 18, apresenta uma melhor explicação a respeito das etapas do trabalho.



Figura 18- Diagrama esquemático das etapas do trabalho que foram realizadas.

A seguir cada uma das atividades relacionadas serão descritas para cada uma das etapas a serem estudadas.

4.1 Obtenção das matérias primas.

As matérias primas que foram utilizadas neste trabalho para elaboração das escórias sintéticas são:

- ✓ Alumina (Al₂O₃)
- ✓ Fluorita (CaF₂);
- ✓ Cal (CaO)
- ✓ Óxido de Boro (B₂O₃);
- ✓ Óxido de Magnésio (MgO);
- ✓ Sílica (SiO₂);
- ✓ Resíduo de mármore;
- ✓ Aço.

A alumina, sílica, fluorita e o óxido de magnésio foram obtidos por meio de doações de empresas siderúrgicas e suas composições químicas foram fornecidas pelos mesmos. Já a cal calcítica, pertencia ao próprio grupo de pesquisa.

O resíduo de mármore foi doado por uma empresa de mineração, localizada no estado do Espírito Santo, e que utiliza fios diamantados para o corte dos blocos de mármore.

O óxido de boro foi obtido a partir da decomposição térmica do ácido bórico a 200°C por duas horas, e comprovado a fase por meio de difração de raios-x. Após isto, foi moído com o auxílio de um pistilo e um cadinho de porcelana até uma granulometria inferior a 1mm.

O aço carbono utilizado foi o SAE 1020. O material foi obtido mediante compra e sua composição química determinada por espectrometria de emissão ótica no Instituto Federal de Educação do Espirito Santo.

Além desses materiais mencionados, também foram adquiridos rotores de alumina para agitação do metal fundido e cadinhos MgO/C doados na forma de

tijolos refratários para a pesquisa. Estes tijolos foram furados com o auxílio de uma broca copo em cadinhos com formato cilíndrico.

4.2 Caracterizações dos materiais.

De posse de todos os materiais, a etapa seguinte foi a caracterização química e física do resíduo de mármore, mediante várias técnicas de caracterização; análise química por fluorescência de raios-x, análise granulométrica, área de superfície específica e porosidade, caracterização da forma das partículas do resíduo e da cal utilizada mediante o uso de microscopia eletrônica de varredura, análise por dispersão de energia, difração de raios-X e análise termogravimétrica.

4.2.1 Análise granulométrica e análise de superfície específica e porosidade.

A análise granulométrica do resíduo de mármore foi realizada no Malvern-Mastersizer 2000, que utiliza a técnica de espalhamento de luz a *laser* de baixo ângulo (LALLS - *Low Angle Laser Light Scattering*) para determinar a granulometria da amostra e água como dispersante. A título de comparação também foi realizado um ensaio para a cal.

Este método de análise de tamanho de partículas, também conhecido como difração *laser*, consiste na medição dos ângulos de difração do raio *laser*, que são relacionados ao diâmetro da partícula [62].

Posteriormente também foram estudados o resíduo de mármore e a cal no analisador de área superficial por isotermas Brunauer, Emmett e Taller (BET), no equipamento Micromeritics ASAP 2020. As amostras foram previamente secas em estufa durante 24 horas, em temperatura de 60°C. Na etapa de tratamento, ambos os materiais foram aquecidos a 300°C, sob vácuo, durante 12 horas.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Na sequência, o resíduo de mármore foi observado em um microscópio eletrônico de varredura com EDS acoplado, modelo Phenom ProX. Foi utilizado um detector de elétrons retro-espalhados (BSD) e tensão de 15kv. A amostra foi seca em estufa a 60°C durante 24 horas.

4.2.3 Difração de raios-X.

A difração de raios-X foi realizada com o objetivo de determinar as fases presentes no resíduo e mámore. O equipamento utilizado para esta análise foi um difratômetro da marca Rigaku modelo MiniFlex 300.

4.2.4 Análise termogravimétrica (TG) e espectrometria de massa (MS).

O resíduo de mármore foi submetido ao ensaio de perda de massa. Foi utilizada uma balança termogravimétrica, marca Netzsch, modelo STA 449 F1 Júpiter. Utilizou-se um cadinho de alumina para acomodar a amostra no equipamento. A amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Foi utilizada atmosfera inerte (nitrogênio) com fluxo de 50ml/min.

A espectrometria de massa foi realizada no equipamento Netzsch, modelo QMS 403C Aëolos. Este equipamento trabalha acoplado a termobalança e indica os gases liberados durante a análise de termogravimetria.

4.2.5 Composição química.

Por fim, para se determinar uma composição precisa do resíduo de mármore foi realizada uma análise de fluorescência de raios-x (EDXRF), em um equipamento PANalytical Epsilon 3XL.

A composição química para o aço adquirido foi determinada via espectrometria de emissão ótica em um equipamento Oxford Foundry Master Pró pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica do Instituto Federal de Educação do Espírito Santo.

Para os outros componentes, a composição química foi fornecida pelas empresas que enviaram as matérias primas. A Tabela 5 mostra a composição química das outras matérias primas envolvidas no presente trabalho, indicadas pelos fornecedores.

Elementos	Cal	Alumina	Sílica	Óxido de Magnésio	Fluorita
SiO ₂	1,56	-	99	1	-
Fe ₂ O ₃	0,37	-	-	2	-
Al ₂ O ₃	0,43	99	-	1	-
MnO	-	-	-	1,2	-
CaF ₂	-	-	-	-	99
CaO	92,87	-	-	0,8	-
MgO	0,54	-	-	94	-
PF	2,89	-	-	-	-

Tabela 5- Resultados das análises químicas das matérias primas em porcentagem.

4.3 Formulação e análise termodinâmica das escórias.

Nos experimentos físicos, foram utilizadas composições de misturas de acordo com os modelos termodinâmicos empíricos e com as simulações

termodinâmicas efetuadas nos programas *FactSage* e *Thermo-Calc*. As misturas escolhidas foram aquelas que apresentavam menores teores de enxofre de equilíbrio e maiores capacidades sulfetos. A Tabela 6 mostra os modelos utilizados para calcular os parâmetros de capacidade sulfeto partição de enxofre e basicidade ótica, já apresentados na revisão bibliográfica.

Autor	Modelo
Sosinsky e Sommerville [34]	$\log C_{s} = \left(\frac{22690 - 54640.\Lambda}{T}\right) + 43,6.\Lambda - 25,2$
Young [33] (Λ < 0,8)	$\log C_s = -13,913 + 42,84\Lambda - 23,82\Lambda^2 - \frac{11710}{T} - 0,02223.\% SiO_2 - 0,02275.\% Al_2O_3$
Young (Λ ≥ 0,8)	$C_{s} = -0,6261 + 0,4808\Lambda + 0,7917\Lambda^{2} + \frac{1697}{T} - \frac{2587\Lambda}{T} + 0,0005144.\% FeO$
Shankar [35]	$\begin{split} \mathcal{C}_{s} &= 9,852 * 10^{-6} (\% A l_2 \mathcal{O}_{3)} + 0,010574 * \Lambda - \frac{16,2933}{T} \\ &+ 0,002401 \end{split}$
Shankar [36]	$\log L_{s} = \log C_{s} - \frac{935}{T} + 1,375 + \log f_{s} - \log h_{o}$
Inoue e Suito [38]	$\log L_s = \log C_s - \frac{1053}{T} + 5,73 + \log f_s$

Tabela 6- Modelos termodinâmicos aplicados às misturas dessulfurantes.

A escolha destes modelos se deu pelo fato de eles apresentarem semelhanças na composição química e na temperatura de validade dos mesmos.

4.4 Simulação termodinâmica das misturas dessulfurantes.

As simulações dos equilíbrios termodinâmicos, na temperatura de 1600°C, foram realizadas utilizando o programa *FactSage* 6.4 e o *Thermo-Calc* 5.0, com licenças pertencentes ao Departamento de Engenharia Metalúrgica do Instituto Federal de Educação do Espirito Santo, campus Vitória. Os equilíbrios foram calculados com o objetivo de se obter teores de enxofre de equilíbrio abaixo de 10ppm. A Figura 19 e a Figura 20 mostram as respectivas páginas iniciais para a utilização dos dois programas.

e Units Parameters Heip						
) 😹 🔛			T(C) P(atm) E	nergy	(J) Mass(g) Vol(litre)	111 🖳 🔁
Reactants (5)						
Ztables AI203		ables I	_a∏ + ∠l	ables	Man + Ztables Sin2	A Ztables B203
		10107			inge i trabior orde	
Products						
Compound species	Solut	ion sp	ecies			Custom Solutions
∓ gas		+	Base-Pha	se	Full Name 🔺	0 fixed activities
aqueous 0			FT misc-Mg	SS	Mg-hcp(+Al)	0 ideal solutions
* ∓ pure liquids 12			FTmisc-FC	C_	FCC_lite_metal	- 0 activity coemcients
* ∓ pure solids 95				ng Gamma_Al12Mg17		Details
v suppress duplicates apply			FTmisc-LMI	.QA	ALite-Liq	- Pseudonums
* - custom selection			FT oxid-SLA	.GA	ASlag-liq all oxides + S	
species: 134			FT oxid-SPI	NA	ASpinel	apply I List
	÷.		FT oxid-Me0	A_0	AMonoxide	
			FT oxid-cP	лA	AClinopyroxene	
Target	Leg	end —		1		Total Species (max 1500) 1: Total California (max 40)
- none -					Show (* all (selected	Total Solutions (max 40)
Estimate T(K): 1000					species: 0 Calant	ŕ l
Mass(g):					solutions: 0	Default
inal Conditions						E quilibrium
<a> 		T(C)	P(atm)		▼ Product H(J) ▼	🔹 normal 🛛 🔿 normal + transiti
	<table< td=""><td>e></td><td><table:< td=""><td>></td><td></td><td>C transitions only C open</td></table:<></td></table<>	e>	<table:< td=""><td>></td><td></td><td>C transitions only C open</td></table:<>	>		C transitions only C open
0 steps V Table					2 calculations	C predominant

Figura 19- Página inicial de simulação do *FactSage* 6.4 utilizado para avaliar o comportamento das misturas dessulfurantes.

O *FactSage* foi utilizado para simular a composição das escórias iniciais, de equilíbrio metal/escória e também as escórias finais obtidas por balanço de massa. Para isso utilizou-se os bancos de dados *FToxid* e *Fsteel*, que são avaliados e otimizados pela *Fact Group* e calculados no módulo de equilíbrio do programa, utilizando um algoritmo de minimização da energia livre de Gibbs [63].

Além disso, o *FactSage* foi utilizado também para calcular as viscosidades das escórias utilizando o banco de dados *Melts*.

🖉 DATA													
Alphabetic List Periodic Table Phases Constituents													
Database													
Append Database					SL	AG3							-
Database Descriptio	n												
SLAG3 TCS Fe-c	ontaining	Slag Da	taba	se v3	3.1								
	Γ	74		7									
н	1.	⁷⁴ W	,										He
Li Be		Tungst	en					В	С	N	0	F	Ne
		183.84						AI	Si	Р	s	a	Ar
K Ca Sc T	iV(Cr Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb Sr Y Z	r Nb M	lo To	Ru	Bh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Те	Ţ	Xe
Cs Ba * H	f Ta 🕻	W Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	TI	РЬ	Bi	Po	At	Bn
Fr Ra 🚧 R	f Db S	6g Bh	Hs	Mt									
* Lanthanide ser	iesCe (Pr Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	ТЬ	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
** Actinide series	e Th F	Pa U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
,													
Selected Elements: CA MG SI O AL													
Liear													
Material				[Next			Can	cel	1	H	elp

Figura 20- Página de seleção dos elementos químicos para os compostos e do banco de dados para cálculos no *Thermo-Calc*.

O *Thermo-Calc* foi utilizado para calcular a composição das escórias iniciais e de equilíbrio metal/escória para as misturas que continham resíduo e fluorita e também para as misturas que continham cal e fluorita. Isto ocorreu, pois o *Thermo-Calc* não possui o B₂O₃ em seu banco de dados. Neste programa o banco de dados *Slag3* foi utilizado para o cálculo.

O banco de dados *Slag 3* aplica-se em cálculos de equilíbrio de fases e atividade de escórias com multicomponentes contendo ferro Este banco de dados contém a fase ferro (solvente) e a fase escória que contém óxidos, silicatos, sulfetos e fluoretos. O método de cálculo é baseado no modelo de Kapoor-Frohberg [64].

A Figura 21 apresenta um diagrama esquemático dos três diferentes equilíbrios calculados pelos programas de termodinâmica computacional.



Figura 21-Diagrama esquemático dos diferentes equilíbrios termodinâmicos calculados pelos softwares de termodinâmica computacional.

Neste diagrama é possível observar que a escória inicial é obtida pelo cálculo do equilíbrio termodinâmico apenas das misturas iniciais. Já a escória de equilíbrio é aquela obtida a partir do cálculo do equilíbrio entre a fase metálica e a mistura inicial. Por fim, para se obter a escória final, é necessário realizar um balanço de massa com base na eficiência de dessulfuração dos experimentos físicos.

4.5 Composição química das misturas utilizadas.

Após a determinação da composição química do resíduo de mármore, dos outros componentes e do aço, foram elaboradas as misturas com auxílio do *Thermo-Calc* e do *FactSage* objetivando teores de equilíbrio de enxofre abaixo de 10ppm. As misturas também foram calculadas mantendo-se as massas de CaO constantes em relação ao grupo correspondente de sigla.

As siglas definidas para as misturas dessulfurantes indicam quais os componentes utilizados na composição química, conforme a Tabela 7.

Tabela 7	- Siglas adotadas para cada grupo de composição das misturas.
CF7	São composições industriais. Fornecidas por uma indústria
CE5	siderúrgica, com composição a base de cal e fluorita, com
CE3	respectivamente 7%, 5% e 3% de fluorita na sua composição em
653	massa.
CB7	São composiçãos o baso do cal o boro, com respectivamento 7% 5%
CB5	Sao composições a base de car e boro, com respectivamente 7 %, 5 %
CB3	e 3% de óxido de boro na sua composição em massa.
RF7	São composições a base de resíduo de mármore e fluorita, com
RF5	respectivamente 7%, 5% e 3% de fluorita na sua composição em
RF3	massa.
RB7	São composições a base de resíduo de mármore e boro, com
RB5	respectivamente 7%, 5% e 3% de óxido de boro na sua composição
RB3	em massa.

A Tabela 8 e a Tabela 9, mostram respectivamente, as massas das matérias primas adicionadas em cada mistura e a porcentagem dos elementos após a ponderação da composição química de cada matéria prima.

Mistura	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	CaF ₂	B ₂ O ₃	Massa de resíduo	Total
CF7	6,3	3,2	0,65	0,8	0	0	10,95
CF5	6,7	3,05	0,65	0,55	0	0	10,95
CF3	7,1	2,9	0,65	0,3	0	0	10,95
CB7	7,4	2,1	0,65	0	0,8	0	10,95
CB5	7,1	2,65	0,65	0	0,55	0	10,95
CB3	6,7	3,25	0,65	0	0,35	0	10,95
RF7	0	2,9	0	1	0	18,1	22,00
RF5	0	3,4	0	0,7	0	17,2	21,30
RF3	0	4	0	0,4	0	16,4	20,80
RB7	0	2,9	0	0	1	18,1	22,00
RB5	0	3,4	0	0	0,7	17,2	21,30
RB3	0	4	0	0	0,4	16,4	20,80

Tabela 8- Massa em gramas das matérias primas adicionadas em cada mistura dessulfurante.

As misturas CFs foram fornecidas por uma indústria siderúrgica, a partir desta, as misturas CBs foram modificadas com o intuito de melhorar a capacidade dessulfurante das mesmas, de acordo com o programa de termodinâmica computacional.

Já para as misturas com resíduo de mármore, o objetivo foi elaborar uma mistura que mantivesse a mesma quantidade em massa de CaO dos ensaios sem resíduos.

Entretanto, para os ensaios que continham resíduo em sua composição, a massa total de mistura adicionada foi superior. Pois o resíduo contém o CaO e o MgO na forma dos carbonatos (CaCO₃ e MgCO₃) e a perda calculada pela TG foi de 42,1%. Este valor foi considerado para o cálculo da composição das misturas com resíduo, admitindo que cerca de 42,1% da massa seriam perdidos na forma de CO₂.

Mistura	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	MnO (%)	SiO ₂ (%)	B2O3 (%)	CaF ₂ (%)
CF7	29,54	55,84	0,34	5,90	0,07	1,00	0,00	7,31
CF5	28,19	59,38	0,36	5,92	0,07	1,06	0,00	5,02
CF3	26,83	62,92	0,37	5,95	0,07	1,12	0,00	2,74
CB7	19,54	65,58	0,38	5,96	0,07	1,16	7,31	0,00
CB5	24,55	62,92	0,37	5,95	0,07	1,12	5,02	0,00
CB3	30,01	59,38	0,36	5,92	0,07	1,06	3,20	0,00
RF7	20,27	50,37	0,00	18,17	0,00	4,20	0,00	6,99
RF5	24,29	48,97	0,00	17,66	0,00	4,09	0,00	5,00
RF3	28,92	47,22	0,00	17,03	0,00	3,94	0,00	2,89
RB7	20,27	50,37	0,00	18,17	0,00	4,20	6,99	0,00
RB5	24,29	48,97	0,00	17,66	0,00	4,09	5,00	0,00
RB3	28,92	47,22	0,00	17,03	0,00	3,94	2,89	0,00

Tabela 9- Composição química de cada mistura testada em porcentagem em massa dos elementos.

4.6 Realização dos experimentos de dessulfuração

Nos experimentos de dessulfuração, inicialmente, o forno a resistência de dissiliceto de molibdênio, modelo FE50RP, cujo fabricante é a MAITEC LTDA (Materiais Industriais Técnicos), foi programado para atingir a temperatura dos testes (1600°C). Este forno possui sistema de injeção de gás inerte, a fim de evitar a oxidação do metal. Na Figura 22 é possível observar um esquema do forno utilizado.



Figura 22- Esquema do forno FE50RP utilizado nos ensaios

Depois de atingida a temperatura do teste, o aço sólido foi pesado, carregado em um cadinho de MgO/C e colocado dentro do forno com o auxílio de uma tenaz.



Figura 23- Cadinho MgO/Carbono utilizado nos experimentos.

O aço utilizado nos experimentos foi um aço padrão SAE1020, na forma de tarugos. A composição foi química obtida por espectrometria de emissão ótica. O aspecto do aço empregado nos ensaios é ilustrado na Figura 24.



Figura 24- Tarugos de aço utilizados.

Após o carregamento do cadinho no forno, ligou-se a injeção de argônio, a uma vazão de aproximadamente 1,0NL/min para evitar a oxidação do metal, controlado por um aparelho *mass flow*. Na sequência, atingida a temperatura de trabalho (1600°C), verificada a completa fusão do aço e feita a verificação visual através da abertura superior do forno. Foi realizada a adição do alumínio para desoxidação do aço e também a adição da escória dessulfurante em pó com o auxílio de um tubo de aço inoxidável e iniciou-se a agitação.

O tempo de reação foi contado imediatamente após o carregamento, usando-se um cronômetro digital. As amostras foram retiradas antes da adição da mistura e nos tempos de 5, 10, 15, 20 e 25 minutos após as adições, por meio de amostradores à vácuo. A Figura 25 apresenta um croqui da câmara de reação.



Figura 25- Figura esquemática da câmara de reação do experimento de dessulfuração.

Os amostradores utilizados nos experimentos possuem vácuo no seu interior. Ao ser introduzido no interior do banho de aço a parte inferior se rompe

e suga o aço para dentro do tubo de quartzo. A Figura 26 mostra a aparência dos amostradores.



Figura 26- Amostradores à vácuo utilizados nos ensaios para colher amostras de aço.

A agitação do banho foi feita através de um agitador mecânico, denominado de rotor, posicionado aproximadamente na metade do comprimento do raio do cadinho, e logo abaixo da linha de escória, para uma melhor agitação. A velocidade de agitação foi de 200rpm. Na Figura 27 é possível observar a forma do mesmo. A agitação foi interrompida a cada retirada de amostra e, logo após, reiniciada.



Figura 27- Rotor de alumina utilizado para agitar experimento.

As amostras de metal retiradas foram analisadas quimicamente em um LECO CS240 e mostraram a variação do teor de enxofre no metal.

Para um melhor entendimento do procedimento experimental, foi construído um diagrama esquemático da sequência de operações unitárias executadas para cada ensaio. Isto está ilustrado na Figura 28.



Figura 28- Diagrama esquemático do procedimento físico para os testes de dessulfuração.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Neste capítulo será mostrado inicialmente os resultados de caracterização do resíduo de mármore e de determinação da composição química dos outros componentes. Após isto, são apresentados os resultados, tanto dos cálculos termodinâmicos no *Thermo-Calc* e no *FactSage* como também dos experimentos realizados.

5.1 Caracterização das matérias primas para as misturas

5.1.1 Análise granulométrica e de superfície específica

A Figura 29 apresenta os valores obtidos nos ensaios de análise granulométrica realizados no equipamento Malvern Mastersize 2000. É possível observar que o resíduo de mármore apresenta um acumulado d(0,5) de 47,9µm enquanto que a cal apresenta um acumulado d(0,5) de 16,6µm, o que indica uma granulometria mais grosseira do resíduo, o que também é ilustrado na Tabela 10.



Figura 29- Análise granulométrica do resíduo de mármore e da cal.
Acumulado	CaO [µm]	RM [µm]
d(0,1)	3,6	4,1
d(0,5)	16,6	47,9
d(0,9)	53,0	138,1

Tabela 10- Passantes acumulados das amostras de resíduo e cal.

De acordo com os resultados da análise de área de superfície específica (BET), a área superficial para o resíduo foi de 1,054m²/g e 1,518m²/g para a cal. Corroborando com a análise granulométrica realizada.

A partir da análise granulométrica, baseando-se em Kirmse [7], espera-se que quanto menor a granulometria da fonte de CaO, melhor a eficiência de dessulfuração.

5.1.2 Microscopia eletrônica e EDS

A Figura 30 apresenta a microscopia eletrônica e o EDS obtidos para o resíduo de mármore.



Figura 30- Imagem obtida no microscópio eletrônico de varredura do resíduo de mármore e análise de micro-regiões por espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Observa-se no resíduo uma morfologia angulosa e com tamanho variado, típica de fragmentação por cisalhamento. Devido ao atrito entre a rocha e a cinta de corte ou o fio diamantado. Enquanto que, no EDS observa-se a presença de cálcio e de magnésio na composição do mesmo. Outros autores [52,65] também encontraram esta morfologia para o resíduo de mármore.

5.1.3 Difração de raios-X do resíduo de mármore

A Figura 31 apresenta os resultados obtidos para a difração de raios-X do resíduo de mármore que objetivavam a determinação das fases presentes.



Figura 31- Difração de raios-X do resíduo de mármore.

A difração de raios-X mostrou que existe um pico maior indicando a presença de dolomita (Ca,Mg(CO3)₂) no resíduo, também foram encontrados picos de óxido de silício (SiO₂) e de calcita (CaCO₃).

A decomposição dos carbonatos presentes do resíduo é endotérmica, o que a priori demandaria mais energia do sistema. Entretanto, como já observado por Aguiar [52], há um aumento a agitação do banho durante sua decomposição o que promove uma melhor na cinética da reação de dessulfuração.

5.1.4 Análise termogravimétrica do resíduo de mármore

A análise termogravimétrica do resíduo de mármore é apresentada na Figura 32-



Figura 32- Análise termogravimétrica do resíduo de mármore.

A análise termogravimétrica mostra uma perda de massa de 42,1% com início de perda próximo a 600°C e término a cerca de 800°C.

Esta perda ocorre devido aos carbonatos. Este valor de perda de massa foi considerado para o cálculo da massa de escórias com resíduo, objetivando manter constante a quantidade de CaO adicionada A Figura 33 mostra os resultados obtidos através da análise diferencial da TG do resíduo.



Figura 33- Análise Termogravimétrica diferencial (DTG) do resíduo de mármore.

A análise diferencial de perda de massa do resíduo de mármore mostra que a temperatura de maior perda de massa é em torno de 780°C. A Figura 34 ilustra o resultado da espectrometria de massa realizada no material.



Figura 34- Análise de espectrometria de massa realizada para o resíduo de mármore.

A espectrometria de massa do resíduo mostra que na temperatura de 780°C, em que há a maior perda de massa por parte do resíduo, é devido a perda de CO₂.

As Equações 37 e 39 mostram a decomposição dos carbonatos de cálcio e magnésio presentes no resíduo. Suas energias livres padrão (Equação 38 e Equação 40) indicam que a decomposição do carbonato de cálcio puro é de cerca de 880°C e o carbonato de magnésio de aproximadamente 414°C.

$$CaCO_{3(s)} \leftrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$
 37

$$\Delta G^{\circ} = 41796 - 36,19 * T \text{ (cal)}$$
38

 $MgCO_{3(s)} \leftrightarrow MgO_{(s)} + CO_{2(g)}$ 39

$$\Delta G^{\circ} = 27273 - 39,72 * T \text{ (cal)}$$

A literatura [66] relata que a decomposição da dolomita ocorre em duas etapas. Segundo as Equações 41 e 42.

$$(Ca, Mg)(CO_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_{3(s)} + \text{MgO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$$

$$41$$

$$CaCO_{3(s)} \leftrightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$
 42

Primeiro há a decomposição do MgCO₃ presente na dolomita, acima dos 600°C. Na sequência, próximo aos 800°C ocorre a decomposição da calcita (CaCO₃) [66].

Apesar disto, a DTG apresentada nos resultados fornece apenas um pico de perda de massas.

5.1.5 Composição Química

Através dos dados de análise química de fluorescência de raios-X em conjunto com os dados de perda de massa obtida na TG (42,1%) foi possível realizar um balanço de massa e obter a composição do resíduo, que é mostrada na Tabela 11.

l abela 11- Composiçã	io química do resíduo de mármore a	partir da análise via EDXRF.
Elementos	Resíduo Mármore	Resíduo Calcinado
CaO	39,8	68,4
MgO	14,3	24,9
SiO ₂	3,3	5,9
Al ₂ O ₃	0,5	0,8
PF	42,1	-

Tabala 11 Ca

Isto faz com que o mesmo possa ser aplicado como agente dessulfurante. Uma vez que, possui o CaO como agente dessulfurante e também o MgO que é imprescindível sua saturação na escória para prevenção e desgaste excessivo do refratário do reator.

A composição química do aço SAE 1020 utilizado, determinada por espectrometria de emissão ótica é ilustrada na Tabela 12.

Tabela 12- Composição química inicial do aço utilizado nos experimentos.CMnSiPSAlFe0,20,70,250,020,00800,1598,7

5.2 Experimentos de dessulfuração

A Tabela 13 mostra a variação da concentração do enxofre em função do tempo e da eficiência de dessulfuração (%De-S) para cada experimento. Todos os resultados foram organizados por grupo de misturas.

A eficiência de dessulfuração é calculada segundo a Equação (43.

$$\% De - S = \left(\frac{S_i - S_f}{S_i}\right) * 100$$
(43)

Misturas		Eficiência					
motardo	0	5	10	15	20	25	%DeS
CF7	80,0	29,0	26,0	28,0	29,0	28,0	65,0%
CF5	80,0	41,0	36,0	35,0	33,0	33,0	58,8%
CF3	80,0	35,0	37,0	33,0	32,0	34,0	57,5%
CB7	80,0	71,0	41,0	27,0	26,0	27,0	66,3%
CB5	80,0	32,0	24,0	23,0	24,0	25,0	68,8%
CB3	80,0	73,0	63,0	44,0	38,0	33,0	58,8%
RF7	80,0	27,0	15,0	19,0	22,0	22,0	72,5%
RF5	80,0	37,0	28,0	26,0	28,0	25,0	68,8%
RF3	80,0	36,0	35,0	25,0	26,0	28,0	65,0%
RB7	80,0	38,0	36,0	25,0	23,0	25,0	68,8%
RB5	80,0	47,0	33,0	26,0	27,0	27,0	66,3%
RB3	80,0	37,0	26,0	28,0	29,0	28,0	65,0%

Tabela 13- Variação do teor de enxofre no aço nos experimentos de dessulfuração.

Com os dados constantes na Tabela 13 foram construídas as curvas de variação do enxofre em função do tempo, que são apresentados na Figura 35 e na Figura 36.



Figura 35- Variação do enxofre em função do tempo de experimentos nas escórias industriais a base de CaO/CaF₂ e para as escórias com RM/CaF₂.



Figura 36- Variação do enxofre em função do tempo de experimentos nas escórias a base de e CaO/B₂O₃ e RM/B₂O₃.

Nota-se que a escória RF7, que possui em sua composição resíduo de mármore e fluorita foi a que apresentou a melhor eficiência de dessulfuração com 72,5% e enxofre final de 22ppm. As melhores escórias com óxido de boro foram a CB5 e a RB7 e que apresentaram o enxofre final de 25ppm.

Observa-se ainda que a dessulfuração ocorreu nos 10 primeiros minutos de experimento, mantendo aproximadamente constante a quantidade de enxofre no aço após este tempo.

A comparação dos resultados experimentais com os dados obtidos através dos programas *Thermo-Calc* e *FactSage* serão explicados nos próximos capítulos.

5.3 Análise dos parâmetros termodinâmicos de capacidade sulfeto (C_s) partição de enxofre (L_s) e comparação com a eficiência de dessulfuração das misturas.

Neste tópico são apresentados os cálculos realizados com os modelos empíricos de partição de enxofre e capacidade sulfeto para o equilíbrio das escórias analisadas. Bem como, cálculos de basicidade ótica, basicidade ternária e quaternária.

A Tabela 14 apresenta os valores das basicidades óticas que foram calculadas para as misturas dessulfurantes.

Mistura	٨
CF7	0,805
CF5	0,814
CF3	0,823
CB7	0,796
CB5	0,794
CB3	0,788
RF7	0,803
RF5	0,790
RF3	0,777
RB7	0,756
RB5	0,758
RB3	0,758

Tabela 14- Dados termodinâmicos de basicidade ótica das misturas dessulfurantes.

A Tabela 15 mostra os dados de capacidade sulfeto (C_s) e partição de enxofre (L_s) calculados, para os modelos termodinâmicos.

Tabela 15- Dados Termodinâmicos de C_s e L_s.

Mictura	Sosinsky e	Shankar (C)		Inuoe e Suito	Shankar (L)
Wistura	Sommerville (C _s)	Shankar (Cs)	roung (Cs)	Log(L _s)	Silalikai (Ls)
CF7	3,848E-04	7,290E-04	3,298E-02	1,9723	3,789
CF5	4,728E-04	8,290E-04	3,436E-02	2,0617	4,309
CF3	5,787E-04	9,270E-04	3,584E-02	2,1495	4,819
CB7	3,171E-04	6,340E-04	5,892E-03	1,8883	3,295
CB5	3,038E-04	6,136E-04	5,747E-03	1,8696	3,189
CB3	2,656E-04	5,490E-04	5,324E-03	1,8114	2,853
RF7	3,715E-04	7,111E-04	3,276E-02	1,9571	3,696
RF5	2,825E-04	5,783E-04	5,517E-03	1,8381	3,006
RF3	2,091E-04	4,325E-04	4,618E-03	1,7074	2,248
RB7	1,332E-04	2,127E-04	3,429E-03	1,5117	1,106
RB5	1,388E-04	2,330E-04	3,524E-03	1,5295	1,211
RB3	1,386E-04	2,328E-04	3,513E-03	1,5289	1,210



A partir desta tabela foi possível correlacionar os diversos índices com a basicidade ótica, ilustrado na Figura 37, Figura 38 e Figura 39.

Figura 37- Variação da capacidade sulfeto em função da basicidade ótica.

A Figura 37 ilustra que há um aumento do C_s quando se aumenta a basicidade ótica das misturas. O que já é esperado de acordo com a Equação 13 e com a Equação 16.

Sabe-se que a basicidade ótica, a capacidade sulfeto e a partição de enxofre são diretamente proporcionais a remoção de enxofre do metal pela escória. Isto é, quanto maior o valor destes índices, melhor a remoção do enxofre [10].

A Figura 38 indica a variação da capacidade sulfeto em função da basicidade ótica para o modelo de Young [33].



Figura 38- Variação da Capacidade Sulfeto em função da basicidade ótica para o modelo de Young [33].

Na Figura 38, observa-se dois padrões de capacidade sulfeto, devido a descontinuidade da fórmula de Young [33] em basicidades óticas maiores que 0,8. Mesmo assim, há uma tendência de elevação da capacidade sulfeto com o aumento da basicidade ótica da mistura.

Já a Figura 39 mostra a variação da partição de enxofre de acordo com o modelo desenvolvido por Shankar [36] e também o modelo desenvolvido por Inoue e Suito [38] em função da basicidade ótica.



Figura 39- Variação da partição de enxofre segundo o modelo de Shankar e o modelo de Inoue e Suito em função da basicidade ótica.

Assim como nas situações anteriores, a Figura 39 indica que o aumento da basicidade ótica também implica na elevação das partições de enxofre dos modelos de Shankar [36] e Inoue e Suito [38].

Os dados obtidos pelos parâmetros termodinâmicos de capacidade de sulfeto e partição de enxofre foram correlacionados com as eficiências de dessulfuração obtidas nos experimentos. Para isso, utilizou-se o parâmetro de capacidade sulfeto (C_s) proposto por Sosinsky e Sommerville [34] e a partição de enxofre (L_s), desenvolvida por Shankar [36], conforme pode ser visualizado na Figura 40.



Figura 40- Correlação entre a capacidade de sulfeto e a partição de enxofre com a eficiência obtida nos experimentos.

Nota-se que o C_s e L_s não se correlacionam com a eficiência de dessulfuração. Isto porque, os parâmetros fornecem condições em equilíbrio termodinâmico, por outro lado, os valores de eficiência foram gerados experimentalmente.

5.4 Análise dos dados da termodinâmica computacional

Como apresentado no capítulo de materiais e métodos, a análise dos dados da termodinâmica computacional será dívida em três partes:

- 1. Análise das escórias de equilíbrio metal/escória
- 2. Análise das escórias iniciais
- 3. Análise das escórias obtidas pelo balanço de massa.

5.4.1 Cálculo da composição de equilíbrio metal/escória das escórias de equilíbrio

Inicialmente, foram calculados os valores de equilíbrio entre o aço e escória. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 16.

MISTURAS	ÂI	Mn	В	Si	С	0	Seq
CF7	0,15	0,76	0,00	0,24	0,21	1,39e-5	6,05e-5
CF5	0,15	0,76	0,00	0,25	0,21	1,44e-5	7,05e-5
CF3	0,15	0,76	0,00	0,25	0,21	1,51e-5	9,83e-5
RB7	0,11	0,76	0,0087	0,25	0,21	1,78e-5	1,22e-4
RB5	0,12	0,76	0,0051	0,25	0,21	1,69e-5	1,13e-4
RB3	0,13	0,76	0,0027	0,25	0,21	1,68e-5	1,10e-4
RF7	0,12	0,76	0,00	0,27	0,21	1,60e-5	6,18e-5
RF5	0,12	0,76	0,00	0,27	0,21	1,62e-5	6,78e-5
RF3	0,13	0,76	0,00	0,26	0,21	1,73e-5	8,40e-5
CB7	0,09	0,76	0,0076	0,27	0,21	2,02e-5	9,40e-5
CB5	0,10	0,76	0,0045	0,27	0,21	2,09e-5	1,16e-4
CB3	0,11	0,76	0,0022	0,27	0,21	2,24e-5	1,64e-4

Tabela 16- Teores de equilíbrio em porcentagem (%) dos elementos presentes no aço calculados pelo programa *FactSage*.

Observa-se que as concentrações de enxofre de equilíbrio obtidas para as escórias com o uso de resíduo de mármore e fluorita (RF7, RF5, RF3) foram menores quando comparadas com as escórias com o resíduo de mármore e óxido de boro (RB7, RB5 e RB3), da mesma forma, as misturas industriais com cal e fluorita (CF7, CF5, CF3) também obtiveram menores concentrações de enxofre final se comparadas as misturas com cal e óxido de boro (CB7, CB5, CB3) como mostra a Figura 41.



Figura 41- Composição de enxofre de equilíbrio calculados no programa FactSage.

Este resultado sugere que as misturas com fluorita apresentaram maior potencial termodinâmico para remover o enxofre do metal. Além disso, o parâmetro (S_{eq}), calculado (Tabela 16), apresenta relação direta com o rendimento dessulfurante, uma vez que o rendimento é calculado com base no enxofre final obtido. O valor de enxofre de equilíbrio tem influência no termo ($S_i - S_{eq}$) da equação cinética do processo de dessulfuração (Equação (44).

$$\frac{d(\%)S}{dt} = -k'.(S_i - S_{eq})$$
(44)

Onde:

 $\frac{d(\%)S}{dt} = \text{taxa de dessulfuração das escórias (%S.min⁻¹)};$ k' = constante de velocidade (min⁻¹);

 $(S_i - S_{eq})$ = termo termodinâmico (%).

Ou seja, quanto menor o S_{eq}, maior o termo (S_i - S_{eq}) da equação da cinética, com isso, aumenta-se a taxa de dessulfuração das escórias. As concentrações de equilíbrio dos demais elementos presentes no aço permaneceram inalteradas, uma vez que o processo em análise utiliza misturas com potencial redutor.

O *FactSage*, além de fornecer a concentração de equilíbrio do aço, fornece também as fases formadas na escória na situação de equilíbrio, conforme pode ser visto na Tabela 17.

				Fases sólidas (%)							
Misturas	MgO (%)	SiO2 (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaS (%)	CaF ₂ (%)	Total Líquido (%)	CaO (%)	MgO (%)	Total Sólido (%)	acao
CF7	3,59	0,48	51,92	34,21	1,82	7,96	90,60	6,82	2,58	9,40	1
CF5	4,12	0,46	52,05	35,50	1,94	5,91	83,90	13,71	2,39	16,10	1
CF3	4,85	0,44	52,00	37,04	2,16	3,50	77,19	20,69	2,12	22,81	1
CB7	5,62	0,53	54,09	34,16	2,08	3,50	79,59	19,12	1,30	20,41	1
CB5	5,84	0,47	53,37	35,97	1,95	2,39	83,80	15,30	0,90	16,20	1
CB3	6,03	0,44	52,75	37,43	1,85	1,49	90,66	9,01	0,34	9,34	1
RF7	3,27	0,77	51,90	33,10	1,73	9,21	74,74	9,82	15,45	25,26	1
RF5	4,12	0,64	52,21	35,35	1,60	6,08	81,00	4,93	14,06	19,00	1
RF3	5,20	0,55	51,83	37,68	1,47	3,25	87,79	0,00	12,21	12,21	0,96
RB7	5,66	0,74	54,66	33,41	1,41	4,09	86,77	0,51	12,72	13,23	1
RB5	6,20	0,65	52,98	35,83	1,41	2,92	88,25	0,00	11,75	11,75	0,91
RB3	7,07	0,53	50,46	38,88	1,41	1,64	89,66	0,00	10,34	10,34	0,80

Tabela 17- Dados de equilíbrio entre metal e escória fornecidos pelo FactSage na temperatura de 1600°C.

A mesma análise realizada de equilíbrio com o software *Factsage* foi efetuada com o *Thermo-Calc* utilizando misturas que continham cal e fluorita em sua composição. O *Thermo-Calc* diferentemente do *FactSage*, não fornece, a composição da fase líquida da mistura de equilíbrio na forma de compostos, e sim, elementar. Dessa forma, para se obter a composição da escória na forma de compostos, foi realizado um balanço de massa. Os resultados podem ser visualizados na Tabela 18.

	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaF ₂ (%)	CaS (%)	Total líquido (%)	CaO _S (%)	MgO _S (%)
CF7	31,3	53,2	5,4	1,5	6,9	1,7	97,3	2,7	0,0
CF5	34,2	52,3	5,4	1,5	4,9	1,7	91,8	9,0	0,0
CF3	37,2	51,3	5,4	1,4	3,0	1,7	83,3	15,3	0,1
RF7	29,7	52,1	5,9	1,7	8,5	2,1	81,3	5,7	12,9
RF5	31,6	53,0	6,2	1,7	5,6	1,9	88,3	0,0	11,7
RF3	35,8	49,9	7,6	1,5	3,3	1,8	90,3	0,0	9,7

Tabela 18- Dados de equilíbrio entre metal/escória fornecidos pelo *Thermo-Calc*.

Uma análise comparativa entre os dados fornecidos pelos programas pode ser visualizada na Figura 42.



Figura 42- Comparação das fases líquidas calculadas para a fase escória no equilíbrio metal/escória.

Nota-se discrepância entre os valores de fase líquida fornecido por ambos os programas, que se deve provavelmente aos valores de energia livre nos bancos de dados

5.4.2 Cálculo da composição das fases formadas nas escórias iniciais.

Após a análise dos teores de enxofre de equilíbrio, foram analisadas as fases formadas nas escórias iniciais. As misturas dessulfurantes foram inseridas nos programas *Thermo-Calc* e *FactSage* com a composição química definida no capítulo de materiais e métodos (Tabela 9). A Tabela 19 apresenta os resultados das fases calculadas no aquecimento realizado pelo *FactSage*, em que o banco de dados *FToxid* foi utilizado para o cálculo.

Misturas	·		Compos	sição fase	líquida (%	b)		F	ase sóli	da (%)	a CaO
	MgO	SiO ₂	CaO	AI_2O_3	CaF ₂	B ₂ O ₃	Total	CaO	MgO	Total	-
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	Líquida (%)	(%)	(%)	Sólida (%)	
CF7	6,13	1,14	50,34	33,82	7,10	0,00	87,33	12,67	0,00	12,67	1
CF5	6,80	1,31	50,48	34,89	5,19	0,00	80,79	19,19	0,02	19,21	1
CF3	6,69	1,51	51,32	36,30	3,11	0,00	73,90	25,30	0,79	26,09	1
CB7	5,30	1,56	57,95	25,66	0,00	9,11	76,8	21,41	1,92	23,33	1
CB5	5,62	1,35	56,30	30,03	0,00	6,17	80,9	17,73	1,44	19,17	1
CB3	6,01	1,25	54,65	34,20	0,00	3,42	87,7	11,76	0,66	12,42	1
RF7	6,27	5,67	51,44	27,42	8,08	0,00	74,0	12,94	13,02	25,96	1
RF5	6,18	5,11	52,34	30,03	5,35	0,00	80,2	7,42	12,37	19,79	1
RF3	6,15	4,56	53,01	32,94	2,94	0,00	88,7	0,90	11,38	12,28	1
RB7	5,14	4,87	58,32	23,53	0,00	8,11	86,0	0,00	13,70	13,70	0,96
RB5	5,77	0,00	55,98	27,82	0,00	5,72	87,3	0,00	12,65	12,65	0,86
RB3	7,71	4,49	52,93	32,48	0,00	3,37	89,0	0,00	11,02	11,02	0,74

Tabela 19- Fases calculadas pelo programa *FactSage* para as escórias iniciais.

O banco de dados *Slag3* que foi utilizado para o cálculo de equilíbrio das fases pelo *Thermo-Calc*. Como este programa não possui o B₂O₃, inviabilizouse a comparação para todas as misturas. Portanto, a análise comparativa com o *FactSage* foi realizada apenas considerando as misturas com fluorita. A Tabela 20 apresenta as fases calculadas pelo programa *Thermo-Calc*.

Misturas		Comp	osição da	Composição da fase Sólida (%)					
misturas	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	CaF ₂	Total	CaO	MgO	Total
CF7	31,70	52,83	6,12	1,07	7,84	93,19	6,61	0,20	6,81
CF5	32,57	53,61	6,29	1,22	5,80	86,55	12,98	0,48	13,46
CF3	33,60	54,52	6,50	1,40	3,43	79,85	19,39	0,76	20,15
RF7	26,00	53,80	5,60	5,40	9,00	77,70	8,40	13,80	22,20
RF5	28,40	54,90	5,90	4,70	5,80	85,20	2,00	12,60	14,70
RF3	32,30	52,80	7,00	4,40	3,30	89,20	0,00	10,70	10,7

Tabela 20- Fases calculadas pelo programa *Thermo-Calc* para as escórias iniciais.

Para o *Thermo-Calc*, além da determinação das fases presentes, também foram geradas as curvas de aquecimento das misturas dessulfurantes, a fim de analisar o comportamento da mesma à medida que há uma variação na temperatura. A Figura 43 e a Figura 44 mostram as curvas de aquecimento das misturas geradas a partir do *Thermo-Calc*.



Figura 43- Curvas de equilíbrio das misturas CFs a diferentes temperaturas.



Figura 44- Curvas de equilíbrio das misturas RFs a diferentes temperaturas.

Nota-se na Figura 43 e na Figura 44 que todas as misturas possuem fração de fase líquida superior a fração de fase sólido na temperatura de 1600°C. Além disso, verifica-se que as escórias contendo resíduo de mármore em sua composição, possuem a fase MgO saturada, o que é benéfico para evitar o desgaste excessivo do refratário do reator.

Pode observar também, na Figura 43 e na Figura 44, o fato de a mistura RF3 não apresentar um mínimo de saturação de CaO. Isto, de acordo com Pretorius [18] é prejudicial ao processo de dessulfuração, por não garantir à quantidade de CaO necessária para a dessulfuração.

A Figura 45 apresenta uma análise comparativa entre a porcentagem de fase líquida calculada pelos dois programas.



Figura 45- Relação entre a concentração de CaO em função da fase líquida calculada pelos programas *Thermo-Calc* e *FactSage* para as misturas CFs.

Verifica-se que a fração de fase líquida calculada por ambos os programas apresenta valores próximos, sendo que, o *Thermo-Calc* apresenta fração de fase líquida superior. É possível observar também que, ao se aumentar a composição de cal na mistura, diminui-se a fase líquida de equilíbrio.

A Figura 46 mostra que a quantidade de líquido formado na mistura inicial é menor quando comparada com a formada no equilíbrio. Isto provavelmente ocorre devido ao aumento da alumina na composição da escória, que também influi na temperatura de fusão da escória [67].



Figura 46- Comparação entre a fase líquida inicial das misturas e a fase líquida obtida no equilíbrio metal escória.

Outro fator que pode ter interferido no aumento da fase liquida no equilíbrio, é a diminuição de CaO sólido em detrimento a formação de CaS na reação de dessulfuração.

Este fato é comprovado por um balanço de massa estático realizado a partir das eficiências de dessulfuração que indica o consumo de CaO para formação do CaS, que será apresentado no próximo item.

5.4.3 Cálculo da composição da escória final por balanço de massa

A partir dos experimentos físicos de dessulfuração, obteve-se a eficiência de dessulfuração, com isso pode-se realizar um balanço de massa considerando que todo o enxofre removido do aço, foi para a escória na forma de CaS. Além disso, também se considerou a formação de alumina como resultado da adição de alumínio para desoxidação no início do experimento.

ucoounuração							
MISTURAS	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	CaF ₂	B ₂ O ₃	CaS
	(70)	(70)	(70)	(70)	(70)	(70)	(70)
CF7	54,65	29,81	5,86	0,99	7,25	0,00	1,02
CF5	58,29	28,44	5,89	1,05	4,99	0,00	0,92
CF3	61,81	27,10	5,91	1,11	2,72	0,00	0,92
CB7	64,26	19,90	5,92	1,15	0,00	7,25	1,07
CB5	61,60	24,88	5,90	1,11	0,00	4,98	1,09
CB5	58,25	30,26	5,89	1,05	0,00	3,17	0,95
RF7	49,36	20,56	18,05	4,18	6,95	0,00	0,90
RF5	48,01	24,54	17,56	4,06	4,97	0,00	0,85
RF3	46,32	29,14	16,94	3,92	2,88	0,00	0,81
RB7	49,17	20,62	18,03	4,17	0,00	6,94	1,07
RB5	47,82	24,60	17,54	4,06	0,00	4,96	1,03
RB3	46,10	29,20	16,91	3,91	0,00	2,87	1,01

Tabela 21- Composição da escória final obtida por balanço de massa a partir da eficiência de dessulfuração

Estes dados obtidos por meio do balanço de massa foram inseridos no programa *FactSage* com o objetivo de se avaliar o equilíbrio destas escórias e compará-las com as escorias iniciais e também com as escórias de equilíbrio metal/escória. A Tabela 22 apresenta estes resultados.

	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	CaS	CaF ₂	B ₂ O ₃	Total Líquido	CaO	MgO	Total Sólido	a CaO
CF7	6,8%	4,4%	51,7%	32,7%	1,1%	3,2%	0,0%	88,7%	8,2%	2,7%	10,9%	1,0
CF5	4,1%	1,3%	52,6%	34,8%	1,1%	6,1%	0,0%	81,8%	15,3%	2,5%	17,8%	1,0
CF3	4,8%	1,5%	52,7%	36,1%	1,2%	3,6%	0,0%	75,0%	22,3%	2,3%	24,6%	1,0
CB7	5,0%	1,5%	57,7%	25,3%	1,4%	0,0%	9,2%	78,8%	18,8%	2,0%	20,8%	1,0
CB5	5,4%	1,3%	56,0%	30,0%	1,3%	0,0%	6,0%	83,0%	15,1%	1,5%	16,6%	1,0
CB3	5,8%	1,2%	54,6%	33,9%	1,1%	0,0%	3,6%	89,4%	9,5%	0,7%	10,2%	1,0
RF7	2,9%	5,6%	53,7%	27,4%	1,2%	9,3%	0,0%	75,1%	9,1%	15,9%	24,9%	1,0
RF5	3,7%	5,0%	54,0%	30,1%	1,0%	6,1%	0,0%	81,4%	4,0%	14,5%	18,6%	1,0
RF3	4,9%	4,5%	53,0%	33,4%	0,9%	3,3%	0,0%	87,4%	0,0%	12,6%	12,6%	0,894
RB7	5,3%	4,8%	56,8%	23,8%	1,2%	0,0%	8,0%	86,6%	0,0%	13,4%	13,4%	0,838
RB5	5,9%	4,6%	54,5%	28,1%	1,2%	0,0%	5,7%	87,7%	0,0%	12,3%	12,3%	0,758
RB3	6,8%	4,4%	51,7%	32,7%	1,1%	0,0%	3,2%	89,2%	0,0%	10,8%	10,8%	0,674

Tabela 22- Composições das escórias finais obtidas por balanço de massa e simuladas no programa *FactSage* para verificação das fases presentes.

É possível observar na Tabela 22 que as escórias formadas a partir das misturas RF3, RB7, RB5 e RB3 não possuem atividade de CaO igual a um. Ou seja, já não estão mais saturadas em CaO sólido. Isto é um indicativo que a porcentagem de CaO adicionada à mistura não foi suficiente para manter a escória saturada em cal e poderão apresentar eficiência de dessulfuração inferior [67].

A Figura 47 e a Figura 48 apresentam os resultados da comparação entre as três etapas das escórias.



Figura 47- Comparação entre as quantidades de fase líquida presente nas escórias iniciais, finais e de equilíbrio metal/escória CFs e RFs simuladas no *FactSage*.



Figura 48- Comparação entre as quantidades de fase liquida presente nas escórias iniciais, finais e de equilíbrio metal/escória CBs e RBs simuladas no *FactSage*.

Observa-se que a fase líquida de equilíbrio metal/escória possui, na maioria dos casos, porcentagem superior as demais escórias. Contudo fatores cinéticos, podem ter interferido no experimento, o que não permitiu obter a escória final com a composição idêntica à da escória de equilíbrio.

A Tabela 23 mostra a menor porcentagem da cal na composição das misturas.

Mistura	CaO Inicial	CaO eq BM
CF7	55,8%	54,7%
CF5	59,4%	58,3%
CF3	62,9%	61,8%
CB7	65,6%	64,3%
CB5	62,9%	61,6%
CB3	59,4%	58,2%
RF7	50,4%	49,4%
RF5	49,0%	48,0%
RF3	47,2%	46,3%
RB7	50,4%	49,2%
RB5	49,0%	47,8%
RB3	47,2%	46,1%

Tabela 23- Porcentagem de CaO na composição inicial e de equilíbrio por meio de balanço de massa.

Os mesmos dados de CaO na composição inicial e na composição de equilíbrio por meio de balanço de massa podem ser mostrados por meio da Figura 49.




Uma outra comparação que pode ser feita com as três escórias definidas é em relação a quantidade de CaO presente na fase líquida. A Figura 51 e a Figura 51 apresentam estes dados.



Figura 50- Comparação entre a quantidade de CaO dissolvida na fase líquida das escórias iniciais, finais e de equilíbrio metal/ escória das composições CFs e RFs.



Figura 51- Comparação entre a quantidade de CaO dissolvida na fase líquida das escórias iniciais, finais e de equilíbrio metal/ escória das composições CBs e RBs.

A comparação entre as quantidades de CaO em cada uma das três escórias mostra que a escória de equilíbrio dissolve, em geral, menos CaO na fase líquida do que as outras escórias, com exceção das misturas CFs e RF7.

Além disso, a Figura 51 mostra que as escórias que contém B₂O₃ dissolvem mais CaO na fase líquida, o que implica a princípio em uma melhor eficiência de dessulfuração.

5.5 Análise comparativa entre os resultados experimentais com os dados termodinâmicos.

Uma análise comparativa entre os resultados experimentais e os dados obtidos pelos programas foi realizado para cada conjunto de misturas. A primeira análise realizada é das escórias industriais (CF7, CF5 e CF3). A influência entre o rendimento dessulfurante em função da concentração de CaO da fase líquida pode ser observada na Figura 52.



Figura 52- Relação entre a concentração de CaO na fase líquida em função do rendimento para as escórias CF7, CF5 e CF3.

Os resultados obtidos pelo *FactSage* e pelo *Thermo-Calc* mostraram que o aumento da concentração de CaO na fase líquida prejudicou a eficiência de dessulfuração. Este resultado é contraditório em relação a literatura [68]. Visto que o aumento da fase líquida deveria aumentar a disponibilidade de CaO, proporcionando maior dessulfuração. Analisando a Tabela 17, observa-se que pelo *FactSage*, as misturas iniciais (CF7, CF5 e CF3) mantiveram CaO sólido.

Observa-se ainda que, o aumento da fase líquida implicou em aumento da eficiência de dessulfuração para as escórias CF7, CF5 e CF3, como mostra a Figura 53. No entanto, uma escória 100% liquida não deve ser a melhor

dessulfurante, pois é necessário um certo CaO sólido para saturar o CaO na fase liquida [67].





É importante salientar que neste trabalho não foi possível mensurar até que porcentagem de fase sólida é necessária para uma ótima condição de dessulfuração. Mas a partir da Figura 54 é possível observar que qualquer quantidade excedente ao necessário para saturação do CaO na fase líquida da escória, irá implicar em prejuízos cinéticos para o processo.



Figura 54- Quantidade de CaO sólido no equilíbrio das misturas iniciais em função da eficiência de dessulfuração.

As misturas CB7, CB5 e CB3 apresentaram comportamento diferente das misturas CFs. Dessa forma, o aumento da fase líquida na composição da escória de equilíbrio, aumentou a eficiência de dessulfuração até cerca de 81% de fase líquida, após isto, a eficiência de dessulfuração diminuiu, como ilustrado na Figura 55.



Figura 55- Influência da fase líquida na eficiência de dessulfuração das escória de equilíbrio do grupo CBs.

No caso do CaO contido na fase líquida destas escórias CBs, a curva, apresentada na Figura 56, indica um ponto máximo de CaO presente na fase líquida que fornecerá uma eficiência de dessulfuração máxima. No caso destes experimentos esta quantidade de CaO ótima na fase líquida está entre 56,5% e 57,0% de CaO. Resultados similares foram encontrados por Pretorius [18].



Figura 56- Eficiência de dessulfuração em função da quantidade de CaO presente na composição da fase líquida das misturas CBs.

No caso das misturas contendo resíduo de mármore e fluorita em suas composições (RF7, RF5 e RF3). Para os atuais experimentos o aumento da fase líquida não propiciou uma melhora na eficiência de dessulfuração, como mostra a Figura 57.



Figura 57- Quantidade de fase líquida nas misturas RFs em função da eficiência de dessulfuração.

Quando se avalia a quantidade de CaO sólido presente nas misturas, observa-se que a elevação do mesmo, para as composições testadas, aumenta a eficiência de dessulfuração. A Figura 58 ilustra a correlação entre a eficiência de dessulfuração e a quantidade de CaO sólido nas escórias iniciais RFs.



Figura 58- Quantidade de CaO sólido em função da eficiência de dessulfuração para as misturas RFs.

Já para as misturas RB7 RB5 e RB3, a Figura 59 mostra uma análise comparativa entre os resultados obtidos pelas escórias com o uso de resíduo de mármore e boro e mostra uma relação direta entre a eficiência de dessulfuração e o CaO de equilíbrio presente na fase líquida. O que é sustentado por Pretorius[18].



Figura 59- Relação entre a concentração de CaO na fase líquida em função do rendimento dessulfurante para as escórias RB7, RB5 e RB3.

Nota-se que o aumento da concentração de CaO na fase líquida aumentou o rendimento de dessulfuração. Neste caso, de acordo com a Tabela 19, essas misturas não formam CaO sólido no equilíbrio, com isso, a atividade do CaO não é igual a 1. Portanto, a melhor mistura deve ser aquela, que apresentar maior atividade do CaO, conforme mostra a Figura 60.



Figura 60- Relação entre a atividade do CaO em função do rendimento dessulfurante para as misturas RB7, RB5 e RB3.

5.6 Análise comparativa da substituição da fluorita por óxido de boro e da cal por resíduo de mármore.

A Figura 61 apresenta uma análise comparativa da substituição da fluorita por óxido de boro em escória com resíduo de mármore.



Figura 61- Relação entre a substituição da fluorita por boro em escórias com resíduo de mármore (RFs e RBs).

Nota-se que os resultados obtidos pelas escórias com 3% de óxido de boro foram similares as escórias utilizando fluorita. Dessa forma, a substituição da fluorita por óxido de boro pode ser uma alternativa até esse valor. Por outro lado, acima de 3%, as escórias formuladas com fluorita apresentaram os melhores resultados dessulfurantes quando comparada com as escórias formuladas com boro. Realizando uma análise dos resultados obtidos pelos programas termodinâmicos, observa-se que as escórias formuladas com fluorita apresentaram menores teores de enxofre de equilíbrio (Figura 41), menor viscosidade da fase líquida (Tabela 24) e o CaO sólido na mistura inicial suficiente para manter a fase líquida saturada participar da dessulfuração.

Uma análise da substituição da cal convencional por resíduo pode ser visualizada na Figura 62.



Figura 62- Relação entre a massa inicial de CaO em função da eficiência de dessulfuração.

Verifica-se que a as escórias formuladas com resíduo de mármore apresentaram maior eficiência de dessulfuração. Neste caso, mesmo as escórias com cal (CBs) apresentarem menor viscosidade, as escórias formuladas com resíduo de mármore apresentaram maior concentração de CaO na fase líquida (CBs), menor teor de enxofre de equilíbrio (RFs), fração de CaO sólido suficiente para manter a fase líquida saturada em CaO (RFs) e maior fração de fase líquida (RBs). Todos esses fatores foram contribuíram para a maior remoção do enxofre das escórias formuladas com resíduo de mármore em comparação as escórias formuladas com cal convencional.

As misturas industriais (CFs) não foram utilizadas na análise comparativa da substituição da cal por resíduo de mármore, visto que, a massa de CaO inicial difere das demais, o que prejudica uma avaliação de caráter comparativo.

5.7 Análise da viscosidade das misturas

O cálculo das viscosidades das misturas foi realizado utilizando o banco de dados Melts, do programa *FactSage*. Este cálculo da viscosidade efetiva foi realizado segundo a Equação (45 [69] :

$$Visc_{ef} = Visc_{fact}(1 - 1,358 * F_S)^{-2,5}$$
(45)

Onde: $Visc_{ef}$ é a Viscosidade efetiva; $Visc_{fact}$ é a viscosidade fornecida pelo *FactSage* e F_s é a fração de sólidos com base nos dados do *FactSage*.

Na Tabela 24 é possível observar os valores das viscosidades calculadas pelo *FactSage*, que considera composição como líquida, e o cálculo da viscosidade efetiva que leva em consideração a quantidade de fase sólida na composição da escória.

	Viscosidade	Porcentagem de	Viscosidade Efetiva
Mistura	FactSage [Poise]	fase sólida	[Poise]
CF7	0,59	8,830%	0,8120
CF5	0,64	4,830%	0,7583
CF3	0,7	0,970%	0,7236
CB7	0,52	13,700%	0,8700
CB5	0,56	12,650%	0,8971
CB3	0,63	11,020%	0,9448
RF7	0,52	25,960%	1,5416
RF5	0,57	19,790%	1,2465
RF3	0,63	12,280%	0,9941
RB7	0,58	22,330%	1,4313
RB5	0,62	19,170%	1,3176
RB3	0,67	12,420%	1,0632

Tabela 24- Cálculo da viscosidade efetiva das misturas dessulfurantes.

Analisando a Tabela 24 é possível observar que para todas as misturas há um aumento no valor da viscosidade ao se calcular a viscosidade efetiva. Isto, por que a viscosidade é proporcional a quantidade de fase sólida presente na mistura, como ilustrado na Figura 63.



Figura 63- Viscosidade efetiva em função da porcentagem de fase sólida para as misturas dessulfurantes testadas.

A Figura 64 apresenta a relação entre a viscosidade da fase líquida em função da eficiência de dessulfuração das escórias.



Figura 64- Relação entre a eficiência de dessulfuração e a viscosidade da fase líquida das misturas iniciais.

A maior fração dessulfurante é realizada pela fase líquida, devido a maior massa e concentração de CaO. Dessa forma, observa-se que a diminuição da viscosidade das escórias tende a aumentar a eficiência de dessulfuração.

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- O resíduo de mármore possui aproximadamente 40% de CaO em sua composição. Com este teor, o resíduo pode ser uma alternativa em substituição a cal convencional. Além disso, foi verificado a presença de MgO 14% Neste caso, o MgO pode contribuir para diminuir o desgaste refratário dos reatores, aumentando a vida útil do mesmo.
- 2. Na caracterização química, física e mineralógica do resíduo, foi observado que o diâmetro; d(0,5); das partículas foi de 47,9µm e que o diâmetro, d(0,9), foi de 138,1µm. A difração de raios-X mostrou que o resíduo é composto por carbonatos, principalmente CaCO₃ e MgCO₃, além de óxido de sílica. O MEV identificou uma morfologia angulosa. Por fim, a análise por TG apresentou que a perda de massa está em torno dos 40%, valor este, provavelmente relacionado a decomposição dos carbonatos, que ocorre por volta de 800°C.
- 3. A eficiência de dessulfuração obtida através dos experimentos físicos, mostrou que o resíduo de mármore apresentou comportamento similar a cal convencional. Utilizando o resíduo é possível obter eficiência de 72,5% de remoção de enxofre, para as escórias com cal obteve-se 68,8% de eficiência, ou seja, o resíduo se comportou melhor.
- 4. O óxido de boro testado no lugar da fluorita como fluxante das escórias apresentou eficiência de dessulfuração próxima ao da fluorita. É possível alcançar enxofre final de 25ppm, com uma eficiência de 68,8%. Enquanto que utilizando a fluorita obtém-se enxofre final de 28ppm e eficiência de 65%

5. A termodinâmica computacional permitiu observar o porquê de algumas escórias terem eficiência de dessulfuração inferior as demais. Verificou-se que as escórias para dessulfuração necessitam de um teor de cal sólida para garantir a saturação da mesmo na fase líquida. Além disso, a quantidade de fase líquida e de cal dissolvida nas escórias também influenciou na eficiência de dessulfuração positivamente ou negativamente dependendo da composição da escória.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 GHOSH, A. **Secondary Steelmaking Principles and Applications**. 2001. Cap. 7. p. 181-218.

2 TURKDOGAN, E.T. **Fundamentals of Steelmaking**. Londres: The Institute of Materials, 1996. 331p.

3 RIZZO, E.M.D.S. Introduçao aos processos de refino secundário dos aços. São Paulo: Associação brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008. Cap. 6. p. 49-84.

4 **Monthly Steel production 2014**.<https://www.worldsteel.org> Acesso em: 10 mai. 2015.

5 **Short Range Outlook for Apparent Steel Use**. <https://www.worldsteel.org> Acesso em: 10 mai. 2015.

6 CAMPOS, V.F. **Tecnologia de Fabricação do Aço Líquido**. Belo Horizonte: UFMG, 1985. Cap. 4. p. 77-113.

7 KIRMSE, O.J. (2006). Estudo do comportamento metalúrgico do "reator kambara" através de modelagem física. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Rede temática em Engenharia de Materiais (REDEMAT).

8 ROSENQVIST, T. **Principles of extractive metallurgy**. Singapura: McGraw-Hill, 1988. Cap 7. p. 295-323.

9 COSTA E SILVA, A. (1998). Notas de Aula Termodinâmica aplicada a Aciaria.

10 MILLS, K.C. Structure of liquid slags. In: VD Eisenhuttenleute (Ed.); **Slag Atlas**. Dusseldorf: 1995, p. 1–7.

11 TURKDOGAN, E. T. and Freuhan, R. J. **The Making Shaping and Treating of Steel 2**. Pittsburgh: The AISE Steel Foundation, 1998. Cap 2. p.13-152.

12 HERNANDEZ, A.; ROMERO, A.; et al. Dephosphorization and Desulfurization Pretreatment of Molten Iron with CaO-SiO2-CaF2-FeO-Na2O Slags. **ISIJ International**, v. 38, n. 2, p. 126–131, 1998.

13 OETERS, F. **Metallurgy of Steelmaking**. Berling: Verlag Stahleisen mbH, 1994. 512p.

14 NITA, P.S.; BUTNARIU, I.; et al. The efficiency at industrial scale of a thermodynamic model for desulphurization of aluminium killed steels using slags in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. **Revista de Metalurgia**, v. 46, n. 1, p. 5–14, 2010.

15 TAKANO, C. Termodinâmica e cinética no processo de dessulfuração de ferro e aço. In: **Conferência Internacional de Dessulfuração e controle de Inclusões**. Volta Redonda- RJ: 1997, p. 1–18.

16 DAMASCENO, E.C. **Disponibilidade, suprimento e demanda de minérios para metalurgia**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007.

17 MONTEIRO, M.A.S. Fluorita. In: **Sumário mineral 2014**. Departamento nacional de produção mineral (DNPM), v.34.2014, p. 141.

18 PRETORIUS, E. **Can Fluorspar be replaced in steelmaking ?**. http://etech.lwbref.com/Downloads/Theory/Can%20Fluorspar%20be%20replaced%20in%20steelmaking.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2014.

19 PRETORIUS, E. **The Effect of Fluorspar in Steelmaking slags**. <http://etech.lwbref.com/Downloads/Theory/The%20Effect%20of%20Fluorspar %20in%20Steelmaking%20Slags.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2014.

20 LOPES, J.M.G. (2014). Estudo comparativo entre os da adição de Fluorita e Sodalita Nefelínica nas propriedades da escória do refino primário de aços. Dissertação (mestrado) Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de Lorena. Programa de Pós graduação em Engenharia de Materiais

21 ANDIA, J.P.M. (2009). Remoção de Boro de Águas e Efluentes de Petróleo por Adsorção. Tese (Doutorado). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Programa de Pós Graduação de Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos.

22 BORAX. Applications and benefits of boric oxid. http://www.borax.com/ product/boric-oxide.aspx. Acesso em: 27/08/2015.

23 SUSKI, C.A. (2015). Estudo da influência da adição de Boro nos aços de baixo carbono. **Revista do Parafuso**, 1–7.

24 WANG, H.; YANG, L.; et al. Effects of B2O3 and CaF2 on Melting Temperatures of CaO-SiO2-Fe2O3 System Fluxes. **Journal of Iron and Steel Research, International**, v. 20, n. 6, p. 21–24, 2013.

25 WANG, H.; ZHANG, T.; et al. Effect of B2O3 on Melting Temperature, Viscosity and Desulfurization Capacity of CaO–based Refining Flux. **ISIJ International**, v. 51, n. 5, p. 702–706, 2011.

26 REN, S.; ZHANG, J.; et al. Influence of B2O3 on Viscosity of High Tibearing Blast Furnace Slag. **ISIJ International**, v. 52, n. 6, p. 984–991, 2012. 27 WANG, H.; ZHU, X.; et al. Compare the Fluxing Effect of Boron Sludge and CaF2 on CaO-Based Steelmaking Slag. **Key Engineering Materials**, v. 575-576, p. 382–385, 2013.

28 WANG, H.-M.; LI, G.-R.; et al. CAS-OB refining: slag modification with B2O3–CaO and CaF2–CaO. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 34, n. 4, p. 350–353, 2007.

29 MAGALHÃES, H.L.G. De (2010). Melhoria da limpidez do aço SAE 1045 desoxidado com aplicaçao na indúsria automobilística, utilizando termodinâmica computacional. Dissertação (mestrado) Universidade Federal de Ouro Preto. Rede Temática em Engenharia de Materiais.

30 TURKDOGAN, E.T. Physical chemistry of high temperature technology: Physical Chemistry of Ironmaking and Steelmaking. New York: Academic Press, 1980, p. 342–394.

31 FINCHAM, C.J.B.; RICHARDSON, F.D. The behaviour of sulphur in silicate and aluminate melts. **Proc. R. Soc. Lond. A**, v. 223A, n. 1152, p. 40–62, 1954.

32 REN, Z.; HU, X.; et al. Calculation and Analysis of Sulfide Capacities for CaO-Al2O3-SiO2-MgO-TiO2 Slags. **Journal of Iron and Steel Research**, **International**, v. 20, n. 9, p. 21–25, 2013.

33 YOUNG, R.W.; DUFFY, J.A.; et al. Use of optical basicity concept for determining phosphorus and sulfur slag-metal partitions. **Ironmaking & steelmaking**, v. 19, n. 3, p. 201–219, 1992.

34 SOSINSKY, D.J.; SOMMERVILLE, I.D. The Composition and Temperature Dependence of the Sulfide Capacity of Metallurgical Slags. **Metallurgical Transactions B**, v. 17B, n. June, p. 331–337, 1986.

35 SHANKAR, A.; GÖRNERUP, M.; et al. Sulfide capacity of high alumina blast furnace slags. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 37, n. 6, p. 941–947, 2006.

36 SHANKAR, A. Sulphur partition between hot metal and high alumina blast furnace slag. **Ironmaking & Steelmaking**, v. 33, n. 5, p. 413–418, 2006.

37 ANACLET, N.M.; LEE, H.-G.; et al. Sulphur Partition between CaO-SiO2-Ce203 Slags and Carbon-satured Iron. v. 33, n. mm, p. 549–555, 1993.

38 INOUE, R.; SUITO, H. Sulfur Partition between Carbon-satured Iron Melt and Na2O-SiO2 Slags. **Transactions ISIJ**, v. 22, p. 514–523, 1982.

39 MORAES, C.A.M., BORDIN, F., et al. Análise termodinâmica das interfaces metal-escória e metal-inclusões na produção de aço - Utilização de modelo termodinâmico computacional e sua combinacao com modelos de escoamento. In: **Congresso Anual da ABM**. São Paulo: 2002, p. 348–358.

40 GAYE, H. Computational thermodynamics as a tool for clean steel making. In: **Clean Steel - International Conference**. Budapest: 2007, p. 18–27.

41 PING-FANG, S.H.I., ENGSTROM, A., et al. Computational Thermodynamics and Kinetics in Materials Modelling and Simulations. In: **Proceeding of Sino-Swedish Structural Materials Symposium**. 2007,

42 DAYA, Z.A. (1997). The thermodynamics of water vapour dissolution in tundish fluxes. **Thesis of Master of Applied Science**. Graduate Department of Metallurgy and Materials Science. University of Toronto. < https://tspace.library.utoronto.ca/ bitstream/1807/11307/1/MQ28871.pdf> Acesso em 23 Jun. 2015.

43 DUFFY, J.A.; INGRAM, M.D. An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 21, n. 3, p. 373–410, 1976.

44 NOLASCO SOBRINHO, P.J.; TENÓRIO, J.A.S. Recuperação De Cromo Presente Em Poeiras E Lamas Provenientes Da Fabricação De Aço Inoxidável Influência Da Basicidade. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 4, n. 2, p. 50–55, 2007.

45 PRESS, F.; SIEVER, R.; et al. **Para entender a Terra**. Porto Alegre: Bookman, 2006. Cap 4. p. 103-115.

46 MACHADO, F.B. Museu de minerais e rochas "Heinz Ebert." < http://www.rc.unesp.br/museudpm/rochas/metamorficas/marmore.html>. Acesso em: 05 fev. 2015.

47 Design de mármore e granitos http://sarahdesign.xpg.uol.com.br/ extracao.html>. Acesso em 15 fev. 2014.

48 SILVA, A.A.A. Da Gestão de resíduos na indústria de rochas ornamentais, com enfoque para a lama abrasiva. In: **VII Congresso nacional de excelência em gestão**. 2011,

49 Breton. <http://www.breton.it/stonetech/commons/thumbs/960x530_ 34320.jpg>. Acesso em 20 mar.2014.

50 MOURA, W.A.; Gonçalves, J.P.; et al. Utilização do resíduo de corete de mármoe e confecção de lajotas para piso. **Sitientibus**, v. 26, n. jan/jun, p. 49–61, 2002.

51 PONTES, I.F., STELLIN JR., A. Utilização de resíduos de rochas ornamentais nas indústrias de construçao civil. In: **XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**. Natal: 2005,

52 AGUIAR, F.N. de (2011). Utilização de resíduo de mámore como dessulfurante de ferro-gusa. Dissertação (mestrado) - Instituto Federal do Espírito Santo. Programa de pós graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

53 HINO, Y.; KIKUCHI, N.; et al. Effect of Iron Oxide Feeding Rate and Hot Metal Temperature on Dephosphorization Rate in Torpedo Car. **ISIJ International**, v. 45, n. 6, p. 827–834, 2005.

54 CHIODI FILHO, C. O setor de rochas ornamentais e de revestimento: situação atual, demandas e perspectivas frente ao novo marco regulatório da mineração brasileira. São Paulo: 2013.

55 CHIODI FILHO, C. Balanço das exportações, importaçoes, produçao e consumo interno brasileiro de rochas ornamentais em 2014. São Paulo: 2015.

56 SILVA, J.B.; HOTZA, D.; et al. Incorporação de lama de mármore e granito em massas argilosas. **Cerâmica**, v. 51, p. 325–330, 2005.

57 HAMZA, R.A.; EL-HAGGAR, S.; et al. Marble and Granite Waste : Characterization and Utilization in Concrete Bricks. **International Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics**, v. 1, n. 4, 2011.

58 RODRIGUES, G.F.; ALVES, J.O.; et al. Estudo De Resíduos De Rochas Ornamentais Para a Produção De Materiais Vítreos. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 8, n. 3, p. 203–207, 2011.

59 BALDOTTO, M.A., ASPIAZÚ, I., SILVA, A.P. DA, CORRÊA, M.L.T., & VENEGAS, H.A. (2007). Potencialidade agronômica do resíduo de rochas ornamentais. **Revista Capixaba de Ciência e Tecnologia**, 3 (2 semestre), 1–8.

60 AGUIAR, F.N. DE; ROSÁRIO, R.S. DO; et al. Utilização de Caulim e Resíduo de Mármore na Dessulfuração de Ferro-Gusa. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 8, n. 1, p. 37–43, 2011.

61 AGUIAR, F.N. DE, OLIVEIRA, E.B. DE, VIEIRA, E.A., TENÓRIO, J.A.S., OLIVEIRA, J.R. De (2012). Caracterização de resíduos industriais visando a seu aproveitamento na fabricação de aço. **Rem: Revista Escola de Minas**, 65(3), 319–326.

62 FRANÇA, S.C.A.; COUTO, H.J.B. **Análise Microgranulométrica – Malvern E Sedigraph**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007.

63 BALE, C.W.; DEGTEROV, S.A.; et al. FactSage Thermochemical Software and Databases. **Calphad**, v. 26, n. 2, p. 189–228, 2002.

64 THERMO-CALC SOFTWARE AB. **TCS Fe-containing Slag database**. Version 3.2. http://www.thermocalc.com/media/29212/dbd_slag32.pdf>. Acesso em : 10 ago. 2015.

65 MANSUR, A., MANSUR, H. Caracterização de matérias-primas utilizadas na produção de concreto celular. In: **Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais - CBECIMAT**. Foz do Iguaçu RS: 2006, p. 17.

66 MOHAMMED, M. A. A.; SALMIATON, A.; et al. Preparation and Characterization of Malaysian Dolomites as a Tar Cracking Catalyst in Biomass Gasification Process. **Journal of Energy**, v. 2013, p. 1–8, 2013.

67 GRILLO, F.F. (2015). Estudo da substituição da fluorita por alumina ou sodalita e de cal por resíduo de mármore em escórias dessulfurantes. Tese (Doutorado) Escola Politénica da Universidade de São Paulo. Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

68 NIEDRINGHAUS, J.C.; FRUEHAN, R.J. Reaction Mechanism for the CaO-AI and CaO-CaF2 Desulfurization of Carbon-Saturated Iron. v. 19, n. April, p. 261–268, 1988.

69 PAULINO, M.A.S., KLUG, J.L., et al. Estudo da escória espumante em forno elétrico a arco. In: 69° Congresso Anual da ABM. São Paulo: 2014, 14p.