

Daniel dos Santos Silva

Utilização do resíduo Lama de cal na dessulfuração de ferro-gusa

São Paulo

2022

Daniel dos Santos Silva

Utilização do resíduo Lama de cal na dessulfuração de ferro-gusa

Versão corrigida

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 Luís Coleti

Coorientador: Prof. Dr. Jorge Alberto  
Soares Tenório

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meioconvencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

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

Assinatura do autor: \_\_\_\_\_

Assinatura do orientador: \_\_\_\_\_

#### Catálogo-na- publicação

Silva, Daniel dos Santos  
Utilização do resíduo Lama de cal na dessulfuração de ferro-gusa / D. S. Silva – versão corr. – São Paulo, 2022.  
82 p.

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

1.lama de cal 2.dessulfuração 3.ferro-gusa I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

*A fé na vitória tem que ser inabalável.*  
**O Rappa**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, Pai Todo Poderoso que, por intermédio do Divino Espírito Santo, que transmitiu capacidades intelectuais, físicas e espirituais para alcançar o objetivo.

Ao Prof. Dr. Jorge Coleti por toda ajuda dedicação durante esta trajetória.

Ao Prof. Dr. Jorge Alberto Soares Tenório, coorientação neste trabalho.

Ao Prof. Dr. André Vicente de Albuquerque pela ajuda desde a graduação.

À Minha Mãe Dona Neusa pelo apoio e incentivo.

À minha esposa Tatiana pelo carinho, paciência, compreensão e pelo Amor.

Ao meu querido Professor Santana (*in memória*) por todos os momentos de aprendizado não só acadêmicos como aprendizados da vida.

Ao meu tio Genaro dos Santos (*in memória*) por sempre me incentivar.

Ao meu amigo Alex Cerqueira pelo incentivo e apoio e demonstração de amizade.

Aos amigos do Larex, em especial, Victor Bridi e Eduardo Junca.

Ao Professor Dr. Douglas Moraes pelo incentivo.

A todos aqueles que de alguma forma colaboraram diretamente ou indiretamente.

A todos que de alguma forma contribuirão. Muito obrigado.

## RESUMO

O desenvolvimento da indústria siderúrgica passa pela necessidade de otimização de processos e pela utilização insumos alternativos. Dessa maneira, o aproveitamento de resíduos provenientes de outros setores produtivos para a formação de escórias sintéticas pode ser visto como uma possibilidade quanto à procura de novos materiais e rotas de reutilização dos resíduos. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo estudar a utilização do resíduo lama de cal, proveniente da indústria de papel e celulose na formação de escórias sintéticas dessulfurantes, na etapa de dessulfuração do ferro-gusa. Inicialmente o resíduo foi caracterizado utilizando as seguintes técnicas de análise: medição de umidade, análise química, análise granulométrica, análise de perda de massa, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Os resultados da caracterização apontam que aproximadamente 90% das partículas do resíduo lama de cal estão abaixo de 44 $\mu$ m e na análise química foi constatado que o resíduo possui uma parcela de 55,12% de CaO. Posteriormente, foram realizados os ensaios de refino em escala laboratorial, em temperaturas de 1450°C, 1500°C e 1550°C, sendo todos experimentos realizados sem agitação mecânica. As amostras foram retiradas por meio de amostradores à vácuo, sendo em seguida feitas análises de variação de enxofre. Com a utilização do software FactSage foram quantificadas as parcelas de fase sólida e fase líquida presentes nas misturas. Pode ser constatado que o aumento de temperatura favorece o processo de dessulfuração por se tratar de uma reação endotérmica. Além disso, o aumento de fluorita das composições das escórias, também aumenta a eficiência de dessulfuração. Sendo assim o resíduo lama de cal apresentou-se apto para a utilização em escórias sintéticas dessulfurantes.

Palavras-chave: Lama de Cal, Dessulfuração, Ferro-Gusa.

## Abstract

The development of the steel industry involves the need for process optimization and the use of alternative supplies. In this way, the use of residues from other sectors to produce synthetic slag can be seen as a possibility in searching for new materials and routes for the reuse of residues. Therefore, this work aims to investigate the use of lime mud residue from the pulp and paper industry in the formation of desulfurizing synthetic slag, during the pig iron desulfurization step. In this study, the residue was characterized through the following analysis techniques: moisture analysis, chemical analysis, particle size analysis, mass loss analysis, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The characterization shows that approximately 90% of the lime mud residue particles are below 44 $\mu\text{m}$ , and it is composed of 55.12% of CaO. Subsequently, refining tests were carried out on a laboratory scale at temperatures of 1450°C, 1500°C and 1550°C, with no mechanical agitation. Samples were taken using vacuum samplers, followed by analysis of sulfur variation. Aliquots were taken by vacuum samplers, and then analysis of sulfur variation were done. Using the FactSage software, the solid and liquid phase portions present in the mixtures were quantified. In conclusion, it can be seen that the increase in temperature favors the desulfurization process because it is an endothermic reaction. In addition, the increase in fluorite content in slag also improves the desulphurization efficiency, thus the lime mud residue was shown to be suitable for use in synthetic desulphurizing slags.

Keywords: lime mud, desulfurization, pig iron

## Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1	O enxofre no aço .....	3
2.2	Escórias.....	3
2.2.1	Características estruturais da escória.....	4
2.2.2	Propriedades das escórias .....	5
2.2.3	Aplicações das escórias .....	7
2.3	Refino do ferro-gusa .....	7
2.3.1	Composição do ferro-gusa e formação da escória .....	8
2.3.2	Equipamento utilizado na obtenção de ferro-gusa .....	11
2.4	Processo de dessulfuração.....	12
2.4.1	Dessulfuração em carro torpedo .....	12
2.4.2	Dessulfuração em panela de gusa .....	13
2.4.3	Dessulfuração do ferro-gusa líquido.....	14
2.4.4	Reações de dessulfuração .....	15
2.4.5	Condições do processo de dessulfuração .....	16
2.4.6	Materiais utilizados na dessulfuração .....	19
2.4.7	Termodinâmica da dessulfuração.....	20
2.4.8	Cinética de dessulfuração .....	28
2.4.9	Influência do teor inicial de enxofre contido no ferro-gusa.....	31
2.4.10	Viscosidade .....	31
2.5	A Indústria de papel de celulose no Brasil.....	32
2.5.1	Processo Kraft .....	34
2.5.2	Resíduos gerados na Indústria de Papel e Celulose .....	35
2.6	Lama de Cal .....	36



2.6.1 Outras aplicações do resíduo lama de cal.....	37
2.6.2 Utilização do resíduo lama de cal no processo de dessulfuração. ....	37
3 OBJETIVO .....	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	40
4.1 Aquisição das matérias-primas.....	41
4.2 Caracterização dos materiais .....	42
4.2.1 Análise Química.....	42
4.2.2 Difratomia de raios-X.....	43
4.2.3 Análise Térmica.....	43
4.2.4 Microscopia eletrônica de Varredura e EDS.....	43
4.2.5 Análise granulométrica .....	44
4.2.6 Análise de superfície específica pelo método BET.....	44
4.3 Preparação das misturas dessulfurantes.....	44
4.4 Realização dos experimentos.....	46
4.5 Simulação termodinâmica computacional.....	50
4.6 Cálculo de eficiência dessulfurante .....	52
5 Resultados e discussão .....	53
5.1 Caracterização do resíduo de Lama de Cal.....	53
5.1.1 Análise química do resíduo de lama de cal .....	53
5.1.2 Difratomia de raios x do resíduo de lama de cal.....	54
5.1.3 Perda por calcinação e análise térmica do resíduo de lama de cal.....	54
5.1.4 Análise granulométrica do resíduo de lama de cal .....	56
5.1.5 Análise da área específica do resíduo de lama de cal.....	57
5.1.6 Análise microscópica do resíduo de lama de cal.....	57
5.2 Caracterização do ferro-gusa utilizado nos experimentos de dessulfuração.....	59
5.3 Experimentos de dessulfuração do ferro-gusa .....	60

5.3.1	Análise da adição de 9% fluorita e variação de temperatura.....	61
5.3.2	Análise da adição de 7% fluorita e variação de temperatura.....	62
5.3.3	Análise da adição de 5% fluorita e variação de temperatura.....	63
5.3.4	Análise da adição de lama de cal em comparação com a cal convencional .....	64
5.4	Análise da eficiência da dessulfuração entre as misturas dessulfurantes em função do percentual de fluorita para mesmas temperaturas.....	65
5.5	Eficiência da dessulfuração entre as misturas dessulfurantes em função da variação de temperatura.....	67
5.6	Análise por meio de <i>software</i> termodinâmico das fases presentes nas misturas dessulfurantes .....	68
5.7	Concentração de equilíbrio do ferro-gusa.....	70
6	CONCLUSÃO .....	71
7	REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

## Lista de Figuras

Figura 1. Representação esquemática do arranjo tetraédrico das ligações Si-O. .....	4
Figura 2. Representação do tetraedro formado pelos átomos de oxigênio. ....	5
Figura 3 - Evolução dos processos de refino de ferro-gusa. Adapt. De Koros, (1998).....	8
Figura 4. Região da temperatura de fusão e composição da escória de alto forno. Adaptado. de Slag Atlas, (1981).....	10
Figura 5. Possíveis ligações moleculares nas escórias. ....	11
Figura 6. Esquema na dessulfuração em Carro-Torpedo .....	12
Figura 7. Dessulfuração em Panela de Gusa .....	13
Figura 8. Procedimento de vazamento do aço na panela. ....	14
Figura 9. Partição do enxofre em função do oxigênio entre o aço e a escória. ....	15
Figura 10. Energia livre de formação de sulfetos .....	17
Figura 11. Diagrama binário CaO-CaF <sub>2</sub> construído utilizando o módulo <i>Diagram</i> do <i>software</i> Factsage. ....	18
Figura 12. Influência dos elementos carbono e silício na atividade Henriana do enxofre .....	21
Figura 13. Diagrama ternário Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO-SiO <sub>2</sub> à temperatura de 1650 °C e Capacidade de Sulfeto x 10 <sup>4</sup> .....	24
Figura 14. Sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -FeO representando uma área demarcada por hachura, onde qualquer composição estará líquida a 1600°C .....	27
Figura 15. Mecanismo através de injeção de pó na dessulfuração utilizando CaO .....	29
Figura 16. Ação da concentração inicial de enxofre na taxa de dessulfuração. .....	31
Figura 17. Diagrama de isoviscosidade para o sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 1450°C .....	32
Figura 18. Distribuição geográfica das empresas de papel e celulose no Brasil. .....	33
Figura 19. Desenho esquemático do processo Kraft .....	34
Figura 20. Diagrama esquemático das principais etapas de desenvolvidas neste trabalho. ....	40

Figura 21. Segregação do ferro-gusa (a), Ferro-gusa cortado por máquina operatriz eletro erosão a fio.....	41
Figura 22. Cadinhos de utilizados nos experimentos de dessulfuração de ferro-gusa. ....	42
Figura 23. Forno de resistência elétrica de MoSi <sub>2</sub> modelo FE50RP utilizado nos experimentos de dessulfuração de ferro-gusa. ....	47
Figura 24. Abertura na parte superior do forno utilizado para adição das escórias dessulfurantes e a retirada das amostras. ....	48
Figura 25. Amostradores a vácuo utilizado para retirada de amostras de ferro-gusa. ....	48
Figura 26. Figura esquemática da câmara de reação do ensaio de refino.....	49
Figura 27. Diagrama detalhado demonstrando a sequência de operações para os ensaios de refino do ferro-gusa utilizando as misturas dessulfurantes. ....	49
Figura 28. Sequência de etapas procedimento utilizado nos ensaios de refino para dessulfuração de ferro-gusa com misturas a base do resíduo.....	50
Figura 29. Tela inicial do <i>software</i> FactSage mostrando as opções de módulos de cálculos disponíveis. ....	51
Figura 30. Difratoograma de raios-X do resíduo de lama de cal utilizado: 1 – calcita (CaCO <sub>3</sub> ).....	54
Figura 31. Experimento de perda de massa em balança termogravimétrica mostrando a decomposição do carbonato de cálcio entre 700°C e 800°C. ....	55
Figura 32. Distribuição granulométrica do resíduo lama de cal.....	56
Figura 33. Imagens de elétrons retroespalhados obtidas por MEV-EDS do resíduo lama de cal: A) 500X; B) 1500X; C) 5000X; D) 10000X. ....	58
Figura 34. Imagem de elétrons retroespalhados obtida em microscópio eletrônico de varredura do resíduo lama de cal e análise de microrregiões por dispersão de energia (EDS) das regiões em destaque. ....	59
Figura 35. Variação do teor de enxofre no ferro-gusa em função do tempo para experimentos utilizando 9% de fluorita.....	61
Figura 36. Variação do teor de enxofre no ferro-gusa em função do tempo para experimentos utilizando 7% de fluorita.....	62
Figura 37. Variação do teor de enxofre no ferro-gusa em função do tempo para experimentos utilizando 5% de fluorita.....	63

Figura 38. Variação do teor de enxofre no ferro-gusa em função do tempo para experimentos utilizando cal convencional e resíduo lama de cal. ....	64
Figura 39. Variação da concentração de enxofre do banho metálico em função do tempo de experimento para misturas com 5%, 7% e 9% de fluorita na temperatura de 1550°C. ....	65
Figura 40. Variação da concentração de enxofre do banho metálico em função do tempo de experimento para misturas com 5%, 7% e 9% de fluorita na temperatura de 1500°C. ....	66
Figura 41. Variação da concentração de enxofre do banho metálico em função do tempo de experimento para misturas com 5%, 7% e 9% de fluorita na temperatura de 1450°C. ....	67
Figura 42. Eficiência de dessulfuração em função da temperatura (1450°C,1500°C e 1550°C). ....	68

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Valores de propriedades físicas das escórias de aciaria .....	5
Tabela 2. Composição química média de escórias de aciaria elétrica (EAE) e (LD). .....	6
Tabela 3 . Principais gases constituintes formados na dessulfuração por fase gasosa .....	22
Tabela 4. Índices e Equações de basicidade . .....	26
Tabela 5. Basicidade ótica dos constituintes das escórias conforme o cálculo de Duffy e Ingram . .....	27
Tabela 6. Percentual dos resíduos gerados na produção de celulose . .....	36
Tabela 7. Composição química do resíduo lama de cal .....	37
Tabela 8. Nomenclaturas adotadas para as misturas dessulfurantes, a base de resíduo e fluorita, somente resíduo e cal convencional.....	45
Tabela 9. Massa em gramas das matérias primas adicionadas em cada mistura dessulfurante e temperaturas correspondentes utilizadas nos ensaios de refino. ....	46
Tabela 11. Resultado da análise química do resíduo lama de cal. ....	53
Tabela 11. Composição química inicial do ferro-gusa recebido para a realização dos experimentos de dessulfuração.....	59
Tabela 12. Variação do teor de enxofre em percentual no ferro-gusa durante o processo de dessulfuração.....	60
Tabela 13. Quantidade em porcentagem de fases gasosas, líquidas e sólidas utilizando o <i>software</i> FactSage. ....	69
Tabela 14. Concentração de equilíbrio de enxofre do ferro-gusa para diferentes temperaturas obtida através de simulação no <i>software</i> FactSage.....	70

## 1 INTRODUÇÃO

A produção mundial de aço bruto teve uma elevação considerável de produção nas últimas décadas. Dados da World Steel Association, (2021) mostram que o volume produzido passou de 770Mt em 1990 para 1878Mt em 2020<sup>(1)</sup>. Ou seja, a produção de aço mais do que dobrou nesses 30 anos. Dessa forma, no mesmo sentido, houve a necessidade do desenvolvimento e produção de novas ligas, com composições químicas cada vez mais restritas e menor teor residual de impurezas como é o caso do enxofre.

Da mesma maneira, as usinas siderúrgicas, ao longo desses anos, vem buscando uma produção considerada mais limpa e com menores emissões de poluentes, seja pelo desenvolvimento de novas tecnologias ou mesmo pela melhoria da eficiência de processos<sup>(2)</sup>. Além disso, uma outra forma de promover um desenvolvimento sustentável para esse setor seria através da utilização de materiais primas alternativas, não habitualmente empregadas.

No caso do enxofre, ele é considerado um elemento deletério às propriedades mecânicas do aço. A origem deste contaminante na maioria dos casos são as matérias primas como o coque e próprio minério de ferro, onde se apresenta em forma de sulfetos  $MnS$ ,  $FeS_2$  e  $FeS$  <sup>(3)</sup>. Cerca de 97% do enxofre é removido no alto forno, durante a redução do minério e em operações de pré-tratamento do ferro-gusa<sup>(4)</sup>.

O alto forno propicia uma eficaz condição para a remoção do enxofre. Nele, uma atmosfera redutora e a presença elementos, tais como silício e carbono favorecem termodinamicamente a remoção do enxofre<sup>(5)</sup>. Para uma boa dessulfuração é necessário que a matéria prima forme compostos estáveis com o enxofre. Industrialmente, a cal é o material mais utilizado, devido a sua abundância e custo relativamente baixo <sup>(6)</sup>. Entretanto, uma opção alternativa e possivelmente de menor custo, são coprodutos ou resíduos provenientes de outros processos que contenham em sua composição  $CaO$  disponível para dessulfurar o metal, como é o caso da lama de cal produzida pela indústria de papel e celulose.

O Brasil é o décimo primeiro maior produtor de papel do mundo, sendo o quarto produtor mundial de celulose<sup>(7,8)</sup>. Com o aumento da produção promove-

se também uma elevação da quantidade de resíduos. Sendo que, a cada tonelada de celulose produzida, são gerados cerca de 800 Kg de resíduos sólidos<sup>(9)</sup>. Desses, a lama de cal representa 22% dos resíduos gerados no processo de produção da celulose<sup>(10)</sup>. Este resíduo é constituído majoritariamente por carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e é obtido na etapa de caustinação do licor verde<sup>(11)</sup>.

Dessa forma, devido as características e a quantidade de resíduo gerado pela indústria de papel e celulose, Este trabalho tem por objetivo caracterizar o resíduo de lama de cal e também utilizá-lo como matéria prima na dessulfuração de ferro-gusa.



## **2 REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1 O enxofre no aço**

O enxofre é considerado uma impureza no aço e está presente durante o processo de extração e refino. Dependendo da concentração de enxofre, há alterações significativas nas propriedades mecânicas, do aço, tais como tenacidade, ductilidade e resistência à fadiga. Durante a etapa de solidificação, o enxofre e outros elementos de liga como S, P, C, Si, Mn, Ni, Nb, Ti, N e Cr são segregados no avanço da frente de solidificação devido sua menor solubilidade na fase sólida <sup>(12)</sup>.

Após a solidificação do aço, o enxofre pode-se apresentar na forma de inclusões de sulfeto: de ferro, titânio e cálcio, sendo que a forma mais frequente é o sulfeto de manganês (MnS). Estas inclusões trazem prejuízos, uma vez que durante o processo de laminação, podem assumir a forma alongada, o que favorece a fratura dúctil e aumenta a sensibilidade à formação de trincas. Em aços utilizados para tubulação, as inclusões alongadas compostas por MnS atuam como armadilha para hidrogênio; desta forma aumentando a sensibilidade do aço a trincas induzidas por hidrogênio sem ou com a presença de tensões externas <sup>(13, 14)</sup>.

### **2.2 Escórias**

Define-se escória como uma mistura de óxidos metálicos e silicatos fundidos. As escórias são resultado do refino dos metais primários ou da fusão de minérios, constituídas de óxidos, silicatos, onde em algumas situações, também podem ser compostas por sulfetos, boratos, carbonetos, haletos e fosfatos <sup>(15, 16, 17)</sup>.

A escória tem como funções:

- Desfosforar;
- Dessulfurar;
- Isolar o aço para que não haja a perda de calor durante o processo;
- Proteger o metal de oxidação;

- Proteger os refratários contra a radiação do arco, tendo à escória neste caso a finalidade de forrar o arco, no caso do FEA;
- Absorver os produtos da desoxidação (como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) e inclusões para melhoria do aço.

### 2.2.1 Características estruturais da escória

As escórias metalúrgicas geralmente possuem  $\text{SiO}_2$  em sua composição, ou outros componentes como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{CaF}_2$ , formando uma rede estruturada de silicatos tetraédricos <sup>(18, 19)</sup>. A característica geométrica da unidade que constrói a escória é composta por átomos de oxigênio, ligados ao átomo de silício (Figura 1).

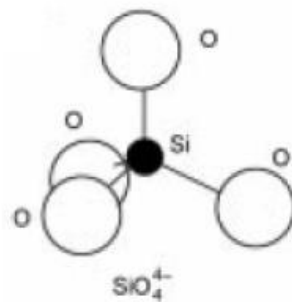


Figura 1. Representação esquemática do arranjo tetraédrico das ligações Si-O <sup>(20)</sup>.

A razão entre os átomos de oxigênio ligados aos cátions fora do tetraedro de silicato e o número de tetraedros que são ligados ao silício, permite estimar o grau de despolimerização. Esta razão é importante pois influencia nas propriedades físicas, como condutividade térmica e viscosidade <sup>(21)</sup>.

A representação esquemática apresentada na Figura 2 indica que cada átomo de silício é envolvido por quatro átomos de oxigênio, respectivamente ligado a dois átomos de silício, logo gerando quatro cargas negativas por unidade de célula de silício ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) <sup>(21, 22)</sup>.

A Figura 2 representa a posição dos átomos mencionados.

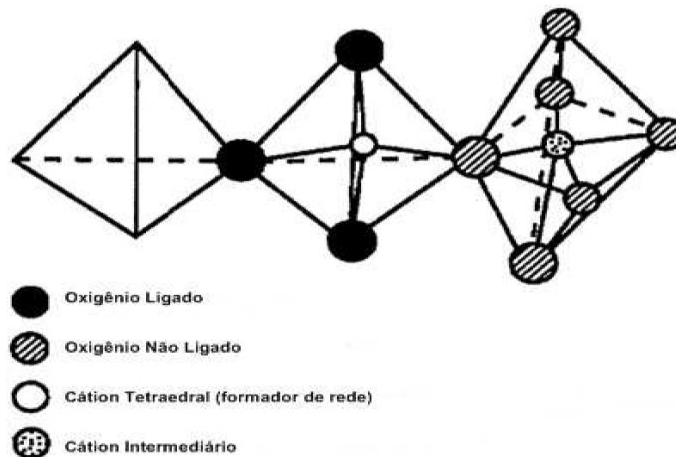


Figura 2. Representação do tetraedro formado pelos átomos de oxigênio <sup>(23)</sup>.

Uma quebra de cadeia de sílica no estado fundido ocorre quando há uma adição de óxidos metálicos como (CaO, MgO, FeO, Na<sub>2</sub>O e FeO), uma possível reação da quebra de cadeia é representada na Equação 1 <sup>(24)</sup>.



## 2.2.2 Propriedades das escórias

### 2.2.2.1 Propriedades físicas

As partículas de uma escória apresentam um formato angular, permitindo um intertravamento entre elas. Existe também uma combinação entre a presença de óxidos hidratáveis e a retenção de água. Esta combinação provoca um fator desfavorável, que é denominado como instabilidade volumétrica <sup>(25)</sup>. A Tabela 1 mostra valores de propriedades físicas da escória (massa unitária, massa específica e absorção de água) <sup>(26)</sup>.

Tabela 1. Valores de propriedades físicas das escórias de aciaria <sup>(26)</sup>

Propriedade	Valor	Unidade
Massa unitária	1,6 – 3,5	kg/dm <sup>3</sup>
Massa específica	3,0 – 1,7	g/cm <sup>3</sup>
Absorção de água	1% a 2%	% em peso

### 2.2.2.2 Propriedades químicas

A composição da escória produzida varia de acordo com a matéria prima e o processo empregado. As propriedades das escórias também dependem da taxa de resfriamento imposta a mesma e também de sua reatividade <sup>(27)</sup>. A Tabela 2 mostra a composição química de algumas escórias <sup>(28, 29)</sup>.

Tabela 2. Composição química média de escórias de aciaria elétrica (EAE) e (LD)<sup>(28, 29)</sup>.

<b>Composição</b>	<b>EAE (%)</b>	<b>Conversor LD (%)</b>
CaO	27,0-29,0	40,0-41,0
SiO <sub>2</sub>	10,0-11,0	8,0-9,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0-7,0	3,0-4,0
MgO	3,0-3,6	6,0-7,0
FeO	-	26,0-28,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41,0-43,0	-
MnO	4,0-5,0	6,0-6,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,5-0,6	1,0-2,0
Cr <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,3-0,4
TiO <sub>2</sub>	0,3-0,4	0,8-0,9
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-
CaO livre	-	5,0-6,0

As escórias apresentam uma propriedade na qual o material sofre um endurecimento por meio da reação com água, denominada como hidraulicidade. A hidraulicidade é uma propriedade importante, pois melhora as características mecânicas da camada compactada, dispondo de um comportamento estrutural com semelhanças aos de estruturas rígidas ou semirrígidas <sup>(30)</sup>.

### 2.2.3 Aplicações das escórias

As escórias de aciaria podem ser utilizadas nas seguintes oportunidades<sup>(31)</sup>.

- Utilização para construção de pátios de manobras de veículos;
- Nas camadas de aterro que possuam uma contenção lateral, onde possam permitir a expansão sem prejuízo da camada final do aterro;
- Agregados miúdos e graúdos utilizados em lastros de ferrovia;
- Vitrocerâmicas;
- Fonte de cálcio para fabricação de *clínquer* Portland;
- Fertilizantes;
- Adição mineral para fabricação de cimento Portland de alto-forno <sup>(32)</sup>.

### 2.3 Refino do ferro-gusa

O processo de pré-tratamento e refino do ferro-gusa dedica-se ao ajuste da temperatura e da composição química para processamento nos convertedores. Operações de De-Si, De-S e De-P são realizadas entre o alto forno e a aciaria por meio de CP e/ou painéis de transferência. A Figura 3 apresenta a evolução dos processos de refino no decorrer dos anos <sup>(33)</sup>.

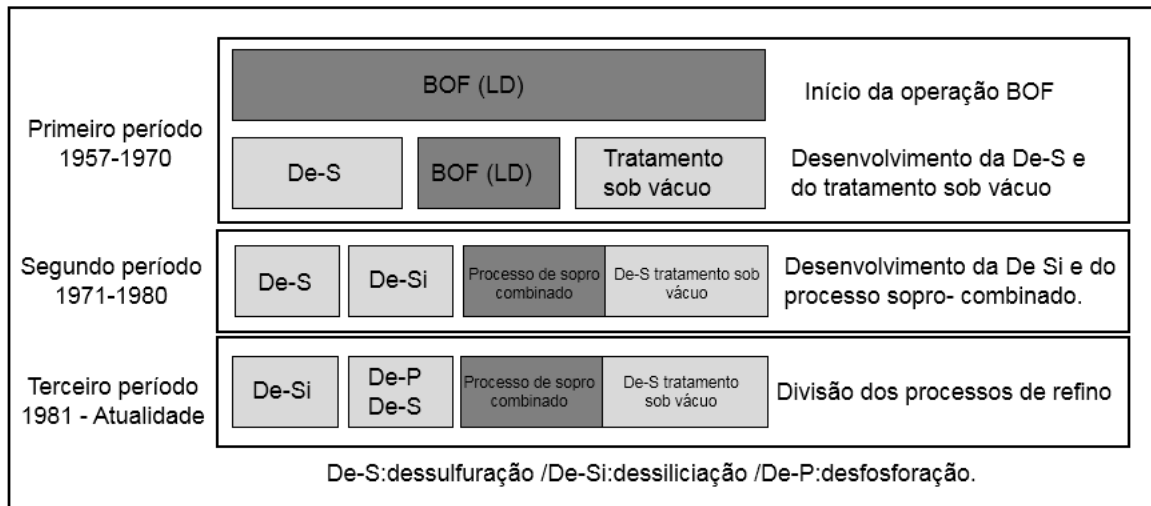


Figura 3 - Evolução dos processos de refino de ferro-gusa. Adapt. De Koros, (1998)<sup>(33)</sup>

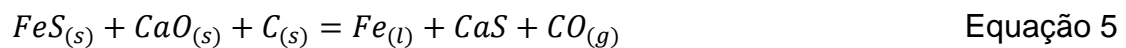
O processo de refino do ferro-gusa em função da sua evolução permitiu a fabricação de aços complexos e de alto grau de pureza. O processo utilizado para o ajuste de composição do ferro-gusa é determinado em função do tipo de aço desejado. Pois cada tipo de processo apresenta características físico-químicas diferentes como por exemplo a desfosforação e a dessulfuração. A desfosforação ocorre em atmosfera oxidante, no seio do banho ou interface metal-escória e em carro torpedo, panela ou convertedor. Por sua vez, a dessulfuração ocorre em atmosfera redutora ocorre superfície metal /escória e em carro torpedo, panela ou convertedor<sup>(33)</sup>.

### 2.3.1 Composição do ferro-gusa e formação da escória

O ferro-gusa é obtido por meio da redução carbotérmica do minério de ferro em altos fornos. A composição final do ferro-gusa é dependente das matérias primas adicionadas. Impurezas provenientes do minério, carvão ou fundentes eventualmente irão definir a composição do ferro-gusa e também da escória obtida. Dessa forma, se o minério ou mesmo o carvão utilizado apresentar teores de enxofre elevado certamente esse metal obtido irá conter maior quantidade do elemento dissolvida, ou seja, em sua composição. As reações de redução são apresentadas pelas Equação 2 a 4.



Os óxidos de cálcio, alumínio e de silício, se juntam para a formação da escória, logo ocorrendo o processo de dessulfuração, momento em que o sulfeto de ferro é transformado em sulfeto de cálcio, de acordo com a Equação 5.



A obtenção da escória final depende das reações que ocorrem na parte interna do alto forno, aproximadamente 96% da escória resultante é composta por: Óxido de magnésio (MgO), óxido de cálcio (CaO), Sílica (SiO<sub>2</sub>) e alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), e o restante são compostos por: óxido de manganês (MnO), enxofre (S) e óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>). Estes compostos tendem a reduzir a temperatura *liquidus* da escória. <sup>(34)</sup>

Na Figura 4, é possível observar um diagrama ternário da escória destacando a relação entre a temperatura de fusão e a composição na região da escória de alto forno. <sup>(35)</sup>





### 2.3.1.2 Arranjo atômico da escória de alto-forno

As propriedades aglomerantes da escória de alto-forno são determinantes no arranjo atômico da escória. As escórias no estado vítreo possuem capacidade aglomerante. Em contrapartida, as escórias na forma cristalina não possuem capacidade aglomerante. A escória é formada por átomos de silício conectados por ligações covalentes e quatro átomos de oxigênio ( $\text{SiO}_4$ ), formando um tetraedro. Nesta estrutura, cada oxigênio está ligado a, no máximo, dois átomos de silício. As possíveis configurações são apresentadas na Figura 5. <sup>(37)</sup>

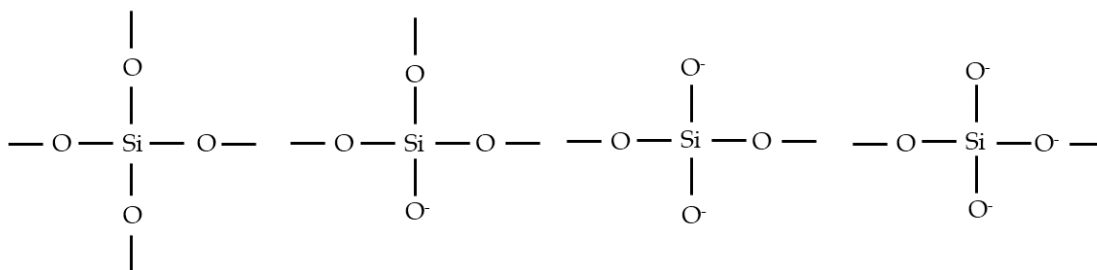


Figura 5. Possíveis ligações moleculares nas escórias. <sup>(34)</sup>

### 2.3.2 Equipamento utilizado na obtenção de ferro-gusa

O processo de obtenção do ferro-gusa consiste na redução dos óxidos de ferro presentes no minério, a partir da utilização de carbono e um sopro de ar. Este processo é realizado nas plantas siderúrgicas pelo alto forno, este equipamento é dotado por uma estrutura cilíndrica e regiões como cadinho que é a parte do alto forno onde se encontram o metal e a escória, este encontro entre metal e escória é resultado das reações que ocorrem no interior do alto forno. A rampa é uma parte cônica que liga o eixo das ventaneiras até o começo do ventre. A cuba é ou trata-se uma parte de forma tronco-cônico que realiza a ligação até a parte superior do alto forno, a goela é a parte superior do equipamento, o topo é a parte superior do alto forno onde é localizada as condições de carregamento e saída dos gases e é através das ventaneiras, o ar que é pré-aquecido é soprado na parte interior do forno. <sup>(38)</sup> Sendo o alto forno o

equipamento bem difundido para operação de óxidos de ferro e produção de ferro-gusa. <sup>(39)</sup>

## 2.4 Processo de dessulfuração

O enxofre existente no ferro-gusa é resultado principalmente do coque, que é utilizado como combustível nos altos-fornos. O alto forno possui um ambiente redutor que elimina 97% do enxofre, mas este valor atingido não atende às exigências atuais para fabricação de aços especiais <sup>(40)</sup>.

Tecnologias para o tratamento do ferro-gusa líquido são desenvolvidas para remover o enxofre antes da etapa do refino primário, onde há menores custos e condições termodinâmicas favoráveis. A dessulfuração do ferro-gusa líquido pode ser realizada pelos seguintes métodos no carro torpeda ou na panela de transferência <sup>(41)</sup>.

### 2.4.1 Dessulfuração em carro torpeda

Representado na Figura 6, o processo de dessulfuração em carro-torpeda é feito através da injeção de gás inerte e misturas dessulfurantes, por uma lança introduzida no banho <sup>(38)</sup>.

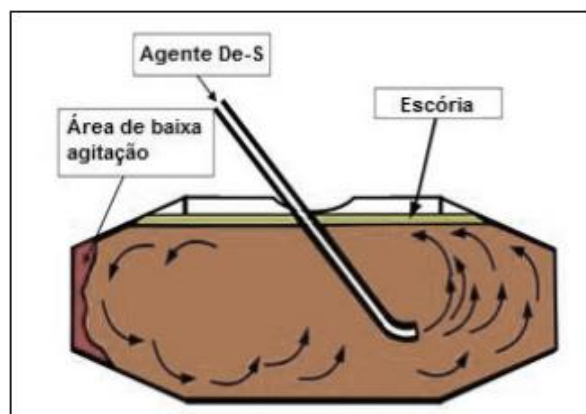


Figura 6. Esquema na dessulfuração em Carro-Torpeda <sup>(41)</sup>.

O processo de dessulfuração no carro torpeda é prejudicado pela dificuldade de homogeneização completa do banho. Devido a geometria do carro

torpedo, parte do banho é agitada em menor intensidade <sup>(42)</sup>. Em função dos teores de enxofre exigidos e do aço a ser fabricado, após o processo de dessulfuração em carro-torpedo, o ferro-gusa pode ser direcionado para a aciaria a oxigênio ou ser submetido à etapa de dessulfuração na panela de gusa <sup>(43)</sup>.

#### 2.4.2 Dessulfuração em panela de gusa

Conforme a Figura 7, o processo de dessulfuração em panela gusa pode ocorrer de diferentes maneiras <sup>(43)</sup>.

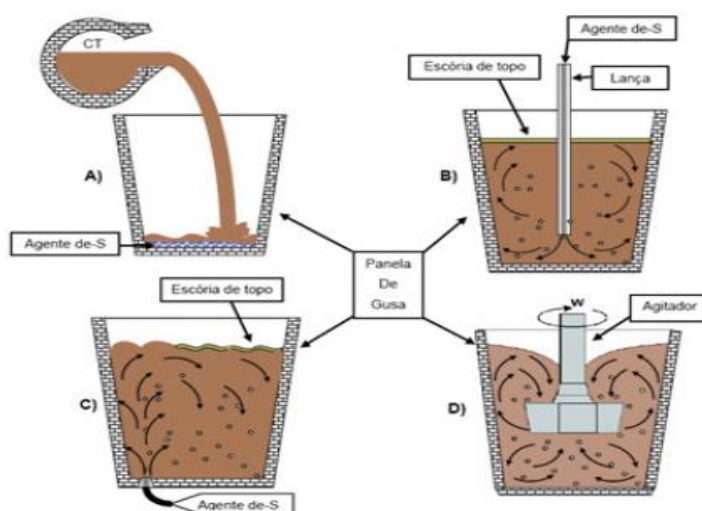


Figura 7. Dessulfuração em Panela de Gusa <sup>(41)</sup>.

No processo Carbocal (Figura 8A), são adicionados carbonatos de cálcio e sódio no fundo da panela de gusa vazia. Em seguida, o ferro-gusa do carro torpedo é transferido/ basculado sobre o agente dessulfurante. A (Figura 7B) demonstra o processo de injeção pneumática do agente dessulfurante no seio do metal líquido, onde uma agitação é provocada para a mistura do material. A mistura de dessulfuração também pode ser adicionada pelo fundo ou lateral da panela de gusa, conforme é indicado na (Figura 7C) <sup>(42)</sup>. Por fim, no processo KR (*Kanbara Reactor*), é utilizado um agitador para promover a agitação do banho metálico. Neste processo, são utilizadas escórias a base de  $\text{CaO-CaF}_2$ . O processo *Kanbara Reactor* é normalmente utilizado para fabricação de aços com uma melhor qualidade, onde seus teores de enxofre são menores do que 50 ppm <sup>(44)</sup>.

O ferro-gusa é direcionado para aciaria ao oxigênio, onde é efetuado o sopro de oxigênio para transformar o ferro-gusa em aço. Nesta etapa ocorre uma dificuldade no controle das matérias-primas com menores teores de enxofre no aço. Algumas empresas não possuem o forno panela, por este motivo aproveitam o vazamento do LD para a panela do refino secundário e assim estimular a remoção do enxofre, este processo é conhecido como procedimento de vazamento do aço na panela (Figura 8).

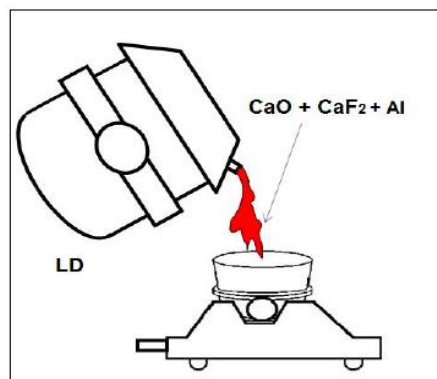


Figura 8. Procedimento de vazamento do aço na panela <sup>(41)</sup>.

### 2.4.3 Dessulfuração do ferro-gusa líquido

A remoção de enxofre do ferro-gusa depende de certas condições metalúrgicas que variam de acordo com a etapa de fabricação do aço. Dentre estas variáveis, a atividade do oxigênio e a temperatura são os principais parâmetros que afetam na partição de enxofre ( $L_s$ ). A Figura 9 demonstra dados obtidos da partição de enxofre entre aço e escória de aciaria e de conversor a oxigênio. <sup>(45)</sup> A partição de enxofre se dá pela relação entre o enxofre da escória e metal ao final do processo. <sup>(46)</sup>

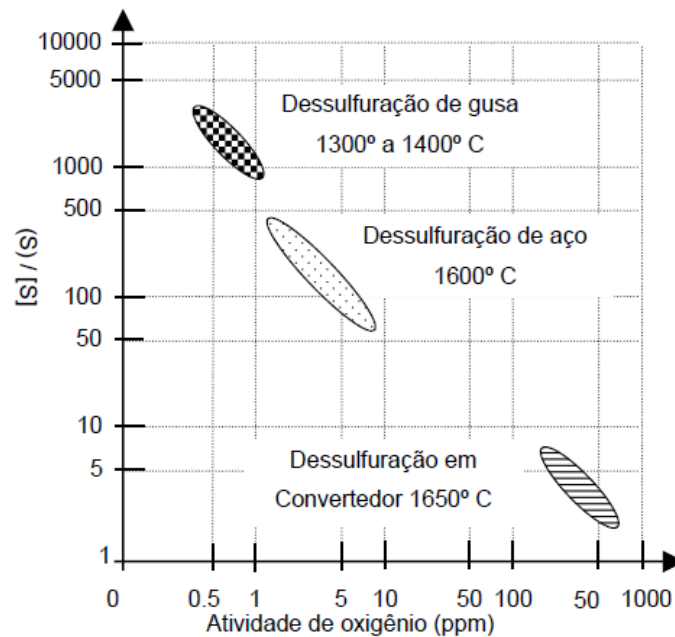


Figura 9. Partição do enxofre em função do oxigênio entre o aço e a escória. (41)

Observa-se na Figura 9 que a dessulfuração de ferro-gusa é mais vantajosa por propiciar condições termodinâmicas mais favoráveis (menor atividade de oxigênio e maior partição de enxofre). Ou seja, dessulfurar o gusa líquido antes do carregamento no convertedor é mais vantajoso que dessulfurar no convertedor ou na panela antes do lingotamento. Não somente pela eficiência mas fatores como custos, por permitir dessulfurar em temperaturas entre 1300-1500°C, enquanto comparado ao aço que a dessulfuração ocorre a temperaturas acima de 1600°C. E por fim a queda de temperatura da dessulfuração no ferro-gusa pode ser manipulada uma vez que esta condição na dessulfuração no aço não pode ser obtida. (41, 47)

#### 2.4.4 Reações de dessulfuração

A função de uma escória básica é remover o enxofre do ferro-gusa através de sua conversão em sulfetos estáveis. A escória também deve apresentar uma fluidez que seja capaz de absorver os produtos da reação de dessulfuração (48, 49). Os principais aspectos cinéticos e termodinâmicos da reação de dessulfuração de ferro-gusa são:

- Escórias com baixo potencial de oxigênio;
- Escórias básicas e saturadas com CaO;
- Composição química do ferro-gusa que conduz a um alto coeficiente de atividade de enxofre e baixa atividade de oxigênio;
- Mecanismos que auxiliam o transporte de enxofre do metal até a interface metal-escória.

A reação de dessulfuração ocorre por meio da interação de compostos como o óxido de ferro e o enxofre na escorificação (Equação 6 a 8) e o ferro com o enxofre na precipitação (Equação 9) <sup>(49)</sup>.



O mecanismo de transporte de massa e a forma física do reagente influenciam diretamente na cinética de reação de dessulfuração. <sup>(50)</sup>

#### 2.4.5 Condições do processo de dessulfuração

A dessulfuração acontece por um processo de redução. Ocorre a redução do enxofre ainda no banho, onde o enxofre se encontra dissolvido na sua forma elementar. E por fim, é convertido imediatamente em sulfeto devido a sua mudança de valência, descrita na (Equação 10) <sup>(4)</sup>.



A Equação 10 representa a dessulfuração em forma geral, sendo os íons e sulfetos resultantes ligados quimicamente por uma escória básica ou por um cátion metálico adequado.

Para atender a Equação 10, é necessário um doador de elétron, e um agente redutor e a existência de uma substância, que seja quimicamente ligada ao enxofre, sendo convertida em sulfeto. Existem sulfetos parcialmente estáveis como o MgS, CaS, Na<sub>2</sub>S. A escolha do sulfeto nos processos e a proporção das matérias primas que serão adicionadas na composição da escória depende de cada planta siderúrgica <sup>(4)</sup>.

Considerando a cal (CaO) como principal agente dessulfurante utilizado pela indústria, a dessulfuração pode ocorrer de acordo com a Equação 11.



A cal é majoritariamente utilizada como agente dessulfurante, por ter um baixo custo e por estar presente no processo de refino do gusa. Mesmo a cal sendo mais utilizada o Cério (Ce) é o elemento químico mais efetivo na formação de sulfetos. Isto pode ser observado no diagrama de Ellingham apresentado na Figura 10 <sup>(4)</sup>.

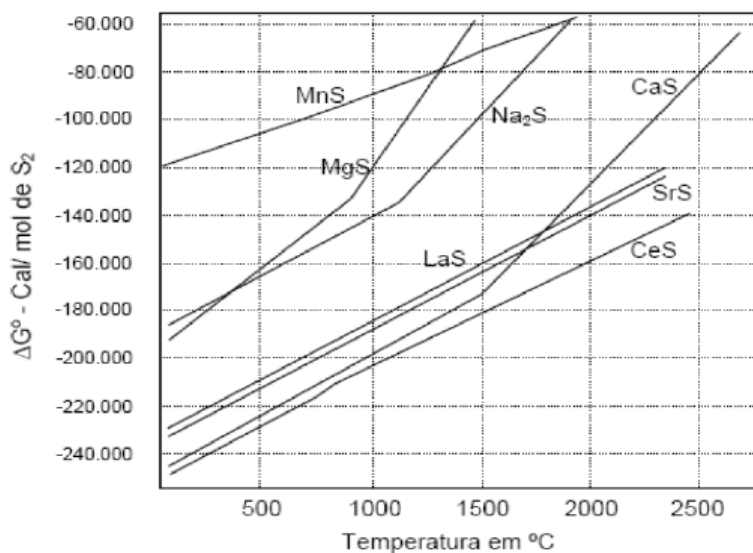
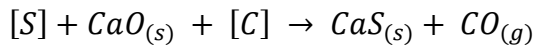


Figura 10. Energia livre de formação de sulfetos <sup>(41)</sup>.

Porém, o oxigênio elementar resultante da transferência de elétrons dissolvido no banho retarda a dessulfuração. Sendo assim o oxigênio deve ser quimicamente ligado por um desoxidante (Al, Si e C) para ser removido do sistema. Conforme a Equação 12 <sup>(4)</sup>.



Equação 12

Além dos agentes dessulfurantes e desoxidantes, as misturas utilizadas no processo de dessulfuração (em panela ou em carro torpedo) necessitam de adições de um fundente. Nas indústrias siderúrgicas a fluorita é o fluxante mais utilizado, com um consumo que varia entre 2 e 7 kg por tonelada de aço, conforme o processo adotado <sup>(51)</sup>.

A adição de fluorita na escória visa o aumento da solubilidade de óxidos básicos como CaO e MgO. Porém, qualquer quantidade de CaO adicionada em excesso pode aumentar a viscosidade da escória, prejudicando o processo de dessulfuração. A saturação de CaO na composição da escória resulta em uma escória 100% líquida na temperatura de trabalho dos processos, onde ocorre o aumento do desgaste no refratário dos reatores <sup>(52)</sup>. A Figura 11 apresenta o diagrama binário CaO-CaF<sub>2</sub> <sup>(43)</sup>.

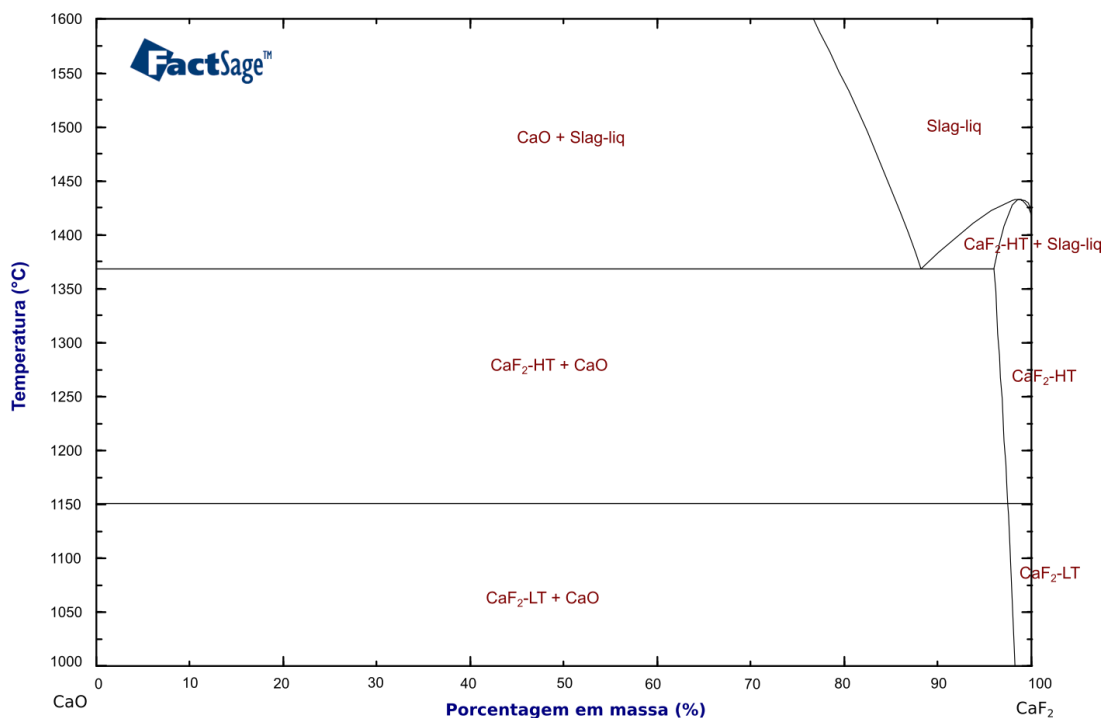


Figura 11. Diagrama binário CaO-CaF<sub>2</sub> construído utilizando o módulo *Diagram* do software Factsage.



Observa-se na Figura 11, que a fluorita pura está líquida na temperatura em temperaturas utilizadas para a dessulfuração de ferro-gusa e aço (1450-1600°C). Além disso, observa-se o ponto eutético formado a 1350°C com 17% de CaO e 83% de CaF<sub>2</sub>)<sup>(43)</sup>.

#### 2.4.6 Materiais utilizados na dessulfuração

No processo de dessulfuração a cal é o material mais utilizado, onde, materiais como a cal calcítica e a fluorita podem ser utilizadas como agentes dessulfurante, em misturas ou separadamente. A cal é utilizada no processo de dessulfuração do gusa líquido, uma reação ocorre onde se forma o sulfeto de cálcio (CaS) e libera o oxigênio, que assim reage com o carbono representado pela Equação 12.

A cal calcítica é produzida por meio da calcinação da calcita (CaCO<sub>3</sub>). A calcinação produz cal calcítica com teores de CaO, 1% de MgO, 1 % de SiO<sub>2</sub> e de 0,03 a 0,1% de S. Aglomerados porosos (na faixa de 12,5-24,4 mm) tendem a possuir uma maior reatividade, promovendo uma rápida formação da escória<sup>(53, 54)</sup>.

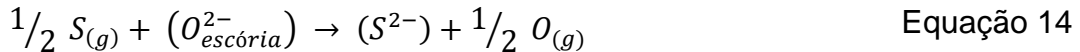
De acordo com Campos<sup>(53)</sup>, o consumo da cal calcítica no processo de dessulfuração varia entre 20 a 50kg/t de aço produzido. Esse consumo depende principalmente da proporção de ferro fundido e sucata utilizados e dos teores inicial e final do enxofre.

A fluorita (CaF<sub>2</sub>) é a principal fonte de flúor, quando pura, possui 51,2% de cálcio e 48,8% em massa de flúor. A fluorita tem densidade que varia de 3,0 a 3,6 kg/m<sup>3</sup>, hábito predominante cúbico, brilho vítreo, clivagem perfeita e cores variando entre: branco, amarelo, verde, azul, incolor violeta e roxo e dureza de 4 na escala de Mohs. A fluorita é comercializada, em duas especificações<sup>(55)</sup>:

- **Grau metalúrgico:** teor de CaF<sub>2</sub> se encontra entre 80% a 85%, sílica menor que 15%, enxofre menor que 0,3% e granulometria entre 50mm a 150mm;
- **Grau ácido:** o teor mínimo de CaF<sub>2</sub> é de 97%, 1,5% de sílica e 0,1% de enxofre livre e granulometria abaixo de 150µm.

### 2.4.7 Termodinâmica da dessulfuração

A condição de remoção do enxofre entre metal e a escória é representada pela Equação 13. Por outro lado, as reações de dessulfuração que ocorrem na interface gás-escória é mostrada na Equação 14 <sup>(56)</sup>.



$$\Delta G = 118.534 - 58,8157 * T \text{ (J/ mol)}$$

Onde [ ] indicam que o elemento está dissolvido no metal, e ( ) indica o elemento dissolvido na escória. Conforme a Equação 13, pode ser observado que o oxigênio é um doador de elétron, com a função de reduzir o enxofre<sup>(56)</sup>. A constante de equilíbrio da Equação 14 é expressa pela Equação 15.

$$K_2 = \frac{a_{S^{2-}}}{a_{O^{2-}}} \cdot \sqrt{\frac{PO_2}{PS_2}} = \frac{f_{S^{2-}} \cdot (\%S)_{escória}}{a_{O^{2-}}} \cdot \sqrt{\frac{PO_2}{PS_2}} \quad \text{Equação 15}$$

Onde  $a_{S^{2-}}$  e  $a_{O^{2-}}$  representam as atividades entre o oxigênio e o enxofre na escória,  $PO_2$  e  $PS_2$  as pressões parciais do oxigênio e do enxofre,  $f_{S^{2-}}$  o coeficiente de atividade do enxofre na escória e por fim  $(\%S)_{escória}$  o percentual de enxofre na escória. Para que a dessulfuração ocorra, é necessária a formação de um sulfeto de forma estável. Onde a adição de CaO no processo de dessulfuração valida as Equação 16 e 19<sup>(56)</sup>.

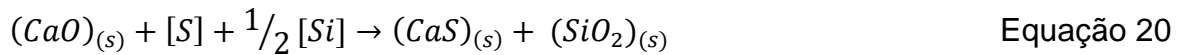


$$\Delta G = 115.357 - 38,66 * T \text{ (J/ mol)} \quad \text{Equação 17}$$

Considerados os teores de carbono e silício incluso no ferro fundido e no ferro-gusa, são válidas as reações das Equação 18 e 20 <sup>(56,57)</sup>.



$$\Delta G = 87.550 - 68,50 * T \text{ (J/ mol)} \quad \text{Equação 19}$$



$$\Delta G = 1.280.543 - 32,4 * T \text{ (J/ mol)} \quad \text{Equação 21}$$

A Figura 12 apresenta a influência do carbono e do silício sobre a atividade Henriana do enxofre [ $f_s$ ].

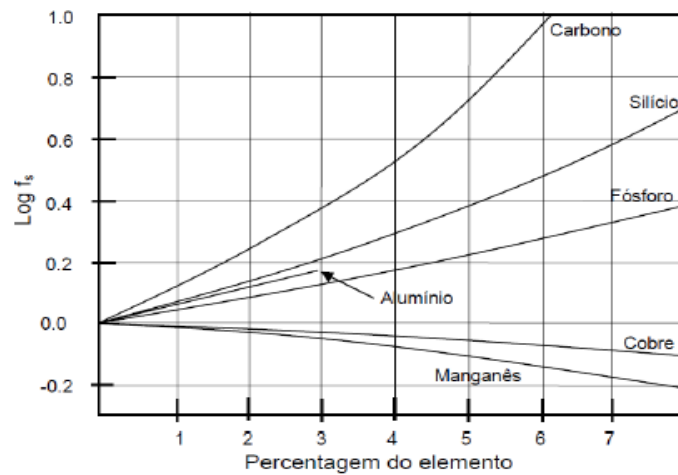


Figura 12. Influência dos elementos carbono e silício na atividade Henriana do enxofre <sup>(34)</sup>.

Ghosh <sup>(40)</sup> observou-se que o carbono e silício presentes no ferro-gusa, aumentam o coeficiente de atividade do enxofre. Analisando as condições de dessulfuração em função da temperatura, este fato evidencia a superioridade do processo de dessulfuração no ferro-gusa sobre o processo de dessulfuração no aço <sup>(58)</sup>. O teor de enxofre em equilíbrio com a temperatura pode ser calculado através da Equação 23 e da Equação 24 <sup>(42,58)</sup>.



$$\Delta G = \frac{-RT \ln(a_{CaS} \cdot P_{CO})}{(a_{CaO} \cdot a_C \cdot h_s)} = 28550 - 29,4 T \quad \text{(cal / mol)} \quad \text{Equação 23}$$

$$(\%S)_{escória} = \frac{1}{3} \left[ P_{CO} \cdot e^{(-14368/T) + 14,80} \right] \quad \text{Equação 24}$$

Uma análise da dessulfuração do metal e da escória através da fase gasosa foi feito por Campos<sup>(53)</sup>. Tendo em vista que os elementos S, C e O, são considerados como principais elementos presentes no metal. E geram possíveis reações de possíveis constituintes gasosos formados que são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 . Principais gases constituintes formados na dessulfuração por fase gasosa <sup>(53)</sup>.

I	Reação	$\Delta_{(cal/mol)}$	$\ln P_i$
CS	$[S] + [C] \rightarrow (CS)_{(g)}$	67892-17,94T	$9,029 - (34168/T) + \ln h_s \cdot h_c$
CS <sub>2</sub>	$2[S] + [C] \rightarrow (CS_2)_{(g)}$	60473-4,99T	$2,511 - (30434/T) + \ln h_s^2 \cdot h_c$
SO	$[S] + [O] \rightarrow (SO)_{(g)}$	66180-7,35T	$3,699 - (33306/T) + \ln h_s \cdot h_o$
SO <sub>2</sub>	$[S] + 2[O] \rightarrow (SO_2)_{(g)}$	3790+12,07T	$-6,074 - (1907/T) + \ln h_s^2 \cdot h_o^2$

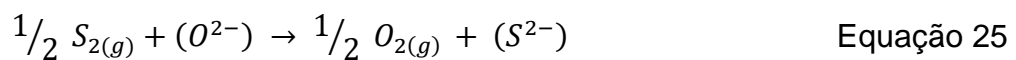
No processo de dessulfuração, além do uso de CaO como agente dessulfurante principal, outros materiais podem ser utilizados para remover o enxofre com: barrilha, carbureto de cálcio e magnésio. Porém, independente do agente dessulfurante utilizado no processo, existem fatores cinéticos e termodinâmicos que devem ser obedecidos para se obter a máxima remoção do enxofre no metal, nos quais se incluem<sup>(59, 60)</sup>:

- Escórias contendo baixo potencial de oxigênio;
- Escórias saturadas com CaO;
- Escórias básicas com CaO;
- Escórias fluidas (contem adições de fluorita, alterando o mínimo possível do seu potencial dessulfurante);
- Composição da escória que favorece as capacidades de enxofre e sulfeto;
- Mecanismos que contribuam com o transporte de enxofre do metal até a interface entre meta-escória;
- A composição do metal, que conduz o aumento do coeficiente de atividade do enxofre e a diminuição da atividade de oxigênio, sendo promovida uma desoxidação com Al e Si.

O efeito das escórias na dessulfuração pode ser calculado, sendo necessário o conhecimento das atividades do CaO e CaS. Sendo assim, condições para o controle dos parâmetros da escória foram desenvolvidos com a finalidade de controlar as propriedades das escórias, sendo a capacidade de sulfeto e a partição de enxofre considerados como os mais importantes <sup>(4)</sup> <sup>(61)</sup>.

#### 2.4.7.1 Capacidade de sulfeto (C<sub>S</sub>)

Segundo Fincham e Richardson <sup>(62)</sup>, a capacidade de sulfeto (C<sub>S</sub>) é uma propriedade que indica a capacidade da escória de remover enxofre do seio do aço. A Equação 25 descreve a reação. Esta reação é baseada em um equilíbrio gás-escória, tendo uma constante de equilíbrio, conforme mostrado na Equação 26.



$$k_{21} = \left( \frac{h_{S^{2-}}}{a_{O^{2-}}} \right) \cdot \left( \frac{PO_2}{PS_2} \right) = \left\{ \frac{[f_{S-2} \cdot (\%S)_{escória}]}{a_{O^{2-}}} \right\} \cdot \left( \frac{PO_2}{PS_2} \right) \quad \text{Equação 26}$$

A Equação 27 apresenta a capacidade de sulfeto.

$$C_S = \frac{(k_{21} \cdot a_{O^{2-}})}{f_{S-2}} = (\%S) \cdot \left( \frac{PO_2}{PS_2} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 27}$$

Onde, *k* representa a constante de equilíbrio, *PO*<sub>2</sub> a pressão parcial de O<sub>2</sub>, *PS*<sub>2</sub> a pressão parcial de S<sub>2</sub>, *a*<sub>O<sup>2-</sup></sub> a atividade do oxigênio na escória, *f*<sub>S-2</sub> o coeficiente de atividade do enxofre na escória e %*S* a porcentagem em massa de enxofre.

Sendo assim, a capacidade de sulfeto representa a capacidade de uma escória líquida e homogênea, em remover enxofre do metal líquido. Portanto, a capacidade de sulfeto, pode ser utilizada para comparar diferentes escórias <sup>(63)</sup>. Uma dificuldade em determinar a pressão parcial de O<sub>2</sub> (*P*<sub>O<sub>2</sub></sub>), forma determinados outros modelos a partir das Equação 28 e 31 que são utilizados equilíbrios metal/escória.



Na Figura 13, pode ser observado, que devido ao aumento da fração molar do CaO, ocorre um aumento na capacidade de sulfeto, As escórias de aluminatos de cálcio apresentam valores maiores de  $C_S$  que as escórias de silicatos de cálcio, ou seja, maior poder de dessulfuração<sup>(65)</sup>. Inoue e Suito <sup>(66)</sup>, avaliaram o coeficiente de partição de enxofre, por uma função da capacidade de sulfeto, em relação a temperatura e coeficiente de atividade do enxofre no metal, conforme demonstrado na (Equação 32).

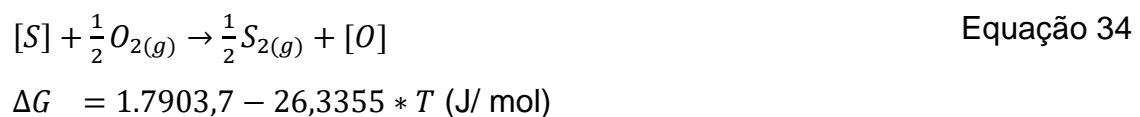
$$\text{Log } L_S = \log C_S - \frac{1053}{T} + 5,73 + \log f_S \quad \text{Equação 32}$$

#### 2.4.7.2 Partição do enxofre ( $L_S$ )

A partição de enxofre é expressa pelo coeficiente em relação ao equilíbrio a concentração de enxofre na escória e no metal, conforme a Equação 33.

$$L_S = (\%seq)/[\%seq] \quad \text{Equação 33}$$

A concepção de partição de enxofre, foi definida e justificada através de uma equação gás-metal e gás-escória apresentada pela Equação 34<sup>(67)</sup>.



#### 2.4.7.3 Basicidade ( $\Lambda$ )

A basicidade é definida como uma quantidade da relação de básicos e ácidos que se encontram na composição da escória. <sup>(17)</sup>

- Escórias básicas (quantidades maiores de cal).
- Escórias ácidas (quantidades de sílica maiores).

As escórias básicas têm uma maior fluidez, devido a esta característica, as escórias básicas são mais reativas no banho metálico. As escórias ácidas têm

uma maior viscosidade, porém uma menor taxa difusional, condição que oferece maior vida útil aos revestimentos sílicos e aluminosos <sup>(21)</sup>.

Esta diferença citada entre escórias básicas e ácidas resulta em diferentes condições químicas, que influenciam nas propriedades termodinâmicas e cinéticas na interface escória-banho<sup>(52)</sup>. Os óxidos que são considerados básicos são doadores de oxigênio, como por exemplo o CaO e os óxidos receptores de oxigênio são considerados ácidos, como por exemplo, o SiO<sub>2</sub>. Sendo assim, os óxidos se classificam entre receptores e doadores de íons O<sup>2-</sup> por meio da eletronegatividade do cátion<sup>(68)</sup>.

São diversos índices de basicidade utilizados, que dependem da etapa de refino e do que se tem como objetivo medir com a basicidade, que são demonstrados nas equações apresentadas na Tabela 4 <sup>(17)</sup>.

Tabela 4. Índices e Equações de basicidade <sup>(17)</sup>.

<b>Basicidade</b>	<b>Equação</b>
Basicidade Binária	$\%CaO/\%SiO_2$
Basicidade Ternária	$\%CaO+\%MgO/\%SiO_2$
Basicidade Quaternária	$\%CaO+\%MgO/\%SiO_2+Al_2O_3$

Outros autores<sup>(40,69)</sup> ressaltam a importância do conhecimento da proporção, quantidade e a composição da fase líquida que a escória apresenta. Sendo, a basicidade real da escória, uma função desta composição da fase liquidada escória e que realmente irá atuar quimicamente.

A Figura 14 apresenta um exemplo de um sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO, que demonstra que qualquer escória que se localiza fora da área demarcada por hachuras terá duas basicidades, pelo fato que as escórias não estarão totalmente líquidas à 1600°C <sup>(3)</sup>.



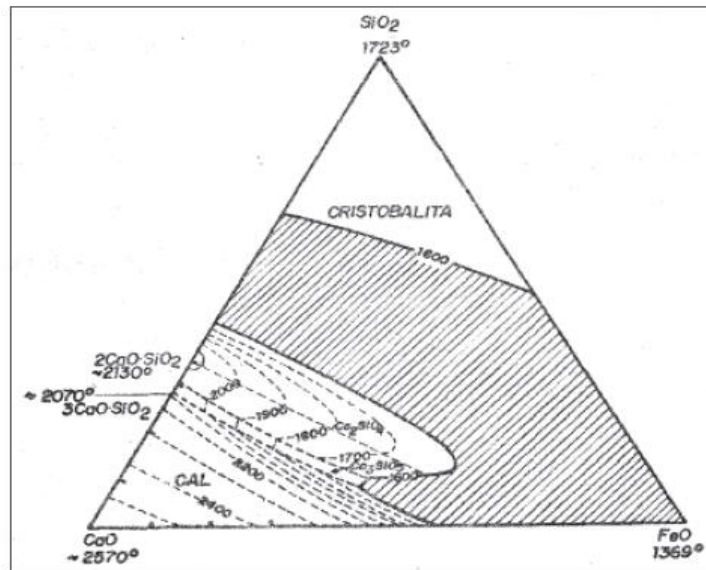


Figura 14. Sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-FeO representando uma área demarcada por hachura, onde qualquer composição estará líquida a 1600°C<sup>(3)</sup>.

#### 2.4.7.4 Basicidade ótica

Duffy e Ingram<sup>(70,71)</sup> desenvolveram o conceito de basicidade ótica na década de setenta, este conceito foi caracterizado pela utilização de uma escala de acidez utilizando O<sup>2-</sup>. Um íon traçador introduzido diretamente na estrutura do óxido produz uma condição de desvio na frequência da banda de absorção ultravioleta quando ocorre a transição dos subníveis 6s e 6p<sup>(70)</sup>. Estas condições são relacionadas à basicidade de um vidro ou de uma escória<sup>(71)</sup>. A Equação 35 demonstra a basicidade ótica de um óxido puro e a função da eletronegatividade de Pauling ( $\xi$ ).

$$A_{\text{óxido}} = \frac{0,74}{\xi - 0,26} \quad \text{Equação 35}$$

A classificação do óxido e a basicidade ótica de alguns óxidos, são demonstrados na Tabela 5.

Tabela 5. Basicidade ótica dos constituintes das escórias conforme o cálculo de Duffy e Ingram<sup>(70,71)</sup>.

Classificação do óxido	Óxido	Basicidade
Básicos	Na <sub>2</sub> O	1,16

	BaO	1,12
	CaO	1,00
	MnO	0,70
	FeP	0,96
	ZnO	0,91
<b>Intermediários</b>	MgO	0,79
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,78
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,66
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,72
	TiO <sub>2</sub>	0,55
<b>Ácidos</b>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,43
	SiO <sub>2</sub>	0,48
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,41

Os dados da Tabela 5 permitem determinar a basicidade de escórias a partir da Equação 36.

$$\Lambda_{escória} = X1 \cdot \Lambda1 + X2 \cdot \Lambda2 + \dots \quad \text{Equação 36}$$

#### 2.4.8 Cinética de dessulfuração

Neste tópico serão abordadas as etapas cinéticas da dessulfuração, onde as reações globais de dessulfuração são representadas pelas seguintes etapas<sup>(6)</sup>:

- I. Os reagentes são transportados desde o interior das fases chegando à interface da reação metal/escória;
- II. A reação química na interface entre metal/escória, onde podem ser incluídas várias etapas individuais;
- III. Os produtos são transportados desde a interface metal/escória diretamente para o interior das fases em reação.

Conforme as condições citadas, podem ocorrer situações de controle do processo que são consideradas como situações limite:

- I. O equilíbrio termodinâmico é alcançado na interface, a velocidade global da reação começa a ser controlada unicamente pela velocidade da etapa de transporte de massa (Condições I e III citadas acima) <sup>(72)</sup>;
- II. Quando não há diferença entre a concentração entre a interface e o interior das fases, a condição de velocidade global se torna delimitada pela velocidade das reações químicas na interface (Condição II) <sup>(72)</sup>.

Na dessulfuração do ferro-gusa, os elementos são injetados na forma de pó no banho, podendo ser feito através de escórias que contenham estes elementos como o elemento dessulfurante CaO, conforme a Figura 15.

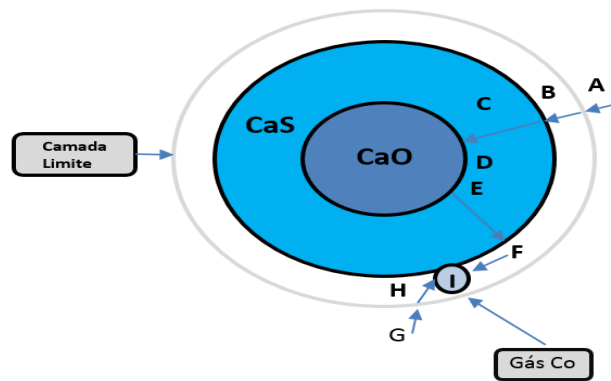
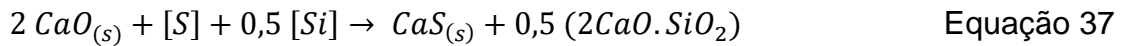


Figura 15. Mecanismo através de injeção de pó na dessulfuração utilizando CaO <sup>(53)</sup>.

Outro fator que afeta a cinética de dessulfuração é a viscosidade da escória, onde esta condição acarreta em uma limitação na camada do CaO na camada limite <sup>(62)</sup>.

Ghosh<sup>(40)</sup> estudou a dessulfuração por uma escória, na qual a difusão é influenciada pela agitação, sendo válida também para dessulfuração por injeção de pó.

Para a injeção de cal no processo, o teor de silício contido no ferro-gusa no estado líquido atua como um desoxidante, resultando como produto da desoxidação o dicálcio-silicato, expresso por  $(2\text{CaO}.\text{SiO}_2)$  <sup>(4)</sup>. A reação é expressa pela Equação 37.



A velocidade de remoção do enxofre do metal, até que o seu equilíbrio seja atingido, é a diferença entre a concentração instantânea de enxofre e o teor de enxofre final de equilíbrio, conforme a Equação 38.

$$dS = k(S - S_{eq}) \quad \text{Equação 38}$$

Sendo, S a concentração ou porcentagem de enxofre no aço, no tempo t,  $S_{eq}$  concentração ou porcentagem de enxofre, no aço no equilíbrio, k a constante cinética.

Integrando a Equação 39, pode-se obter o coeficiente de transporte de massa global do enxofre (K), conforme a Equação 39.

$$\ln = \left( \frac{\%S_0 - \%S_{eq}}{\%S_t - \%S_{eq}} \right) = K \cdot t \quad \text{Equação 39}$$

Sendo,  $\%S_0$  a concentração de enxofre inicial no metal,  $\%S_{eq}$  a concentração de enxofre de equilíbrio no metal,  $\%S_t$  a concentração de enxofre no tempo "t" no metal. A partir da derivada da Equação 39, a porcentagem de enxofre pode ser determinada conforme apresentado na Equação 40.

$$\%S_t = \%S_{eq} + \%S_0 - \%S_{eq} \cdot e^{-kt} \quad \text{Equação 40}$$

Sendo assim, a constante cinética (k), a uma determinada temperatura, pode ser determinada experimentalmente. Uma vez que a constante (k) possui influência no grau de oxidação do metal, quanto maior o teor de oxigênio, menor é a velocidade de reação. Em contrapartida, quanto maior a velocidade da reação, maior o valor da constante (k).

Seshadri *et al* <sup>(73)</sup> aplicaram um modelo cinético para o processo de dessulfuração de ferro-gusa, injetando uma mistura compreendendo CaO pulverizado. Conforme os autores, com o aumento da temperatura, há um

aumento na dessulfuração, da área de interface metal-escória, profundidade de injeção, volume de escória de topo e diminuição do tamanho da partícula.

#### 2.4.9 Influência do teor inicial de enxofre contido no ferro-gusa.

Segundo os estudos de Mitsuo *et al* <sup>(12)</sup>, que faz a afirmação da cinética de dessulfuração que se influencia pelo teor do inicial de enxofre contido no ferro-gusa no estado líquido, por ter realizado uma bateria de experimentos, onde foi alterado somente o teor inicial de enxofre, demonstrados na Figura 17.

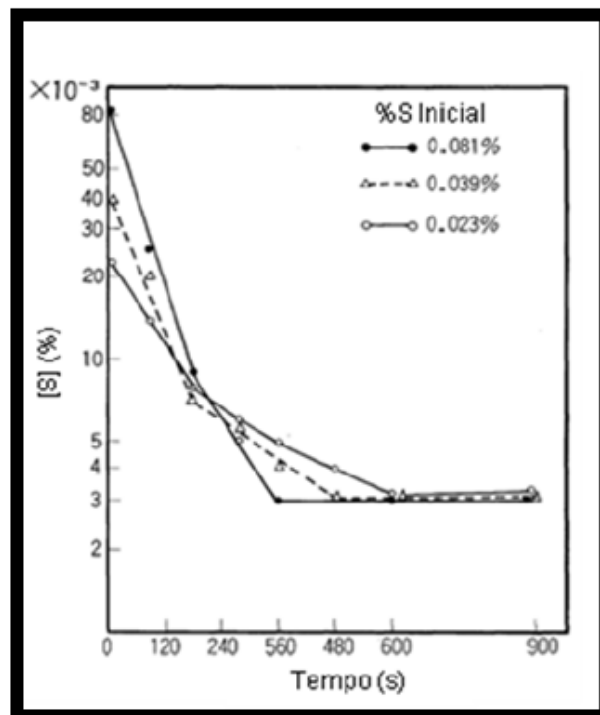


Figura 16. Ação da concentração inicial de enxofre na taxa de dessulfuração <sup>(12)</sup>.

#### 2.4.10 Viscosidade

A viscosidade é determinada como uma propriedade física que tem como característica a resistência ao escoamento, e pode ser representada pela Equação 41.

$$\mu = -T \left( \frac{dV}{dy} \right)^{1-} \quad \text{Equação 41}$$

Onde:  $\tau = [g/cm.s]$ ;  $V=[cm/s]$ ;  $y=[cm]$   $\mu= [poise]$ .

A viscosidade tem influência no processo de fabricação do aço por meio da velocidade de sua reação, pelo transporte de massa metal/escória e na velocidade de escoamento. No alto forno, por exemplo, um dos principais objetivos é separar a escória do metal de forma rápida durante a decantação das fases, exercendo assim a eliminação de inclusões presentes no aço <sup>(3)</sup>.

A viscosidade diminui quando há um aumento na concentração de CaO e adições de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, considerando uma temperatura constante <sup>(17)</sup>. A Figura 17 mostra o diagrama de isoviscosidade do sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 1450°C. Na Figura 17 é possível observar que há uma diminuição da viscosidade com o aumento da cal. Entretanto, a viscosidade da escória aumenta com o aumento da sílica e da alumina.

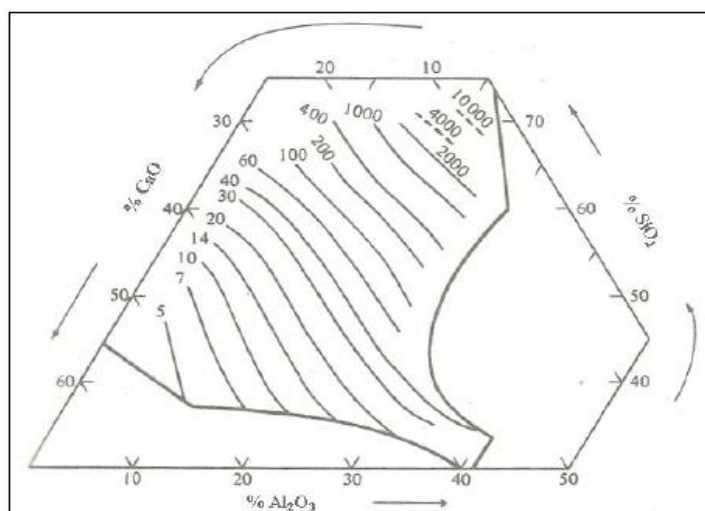


Figura 17. Diagrama de isoviscosidade para o sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1450°C <sup>(17)</sup>.

## 2.5 A Indústria de papel de celulose no Brasil

O Brasil é o quarto maior produtor mundial de celulose. Em 2014 a produção brasileira de celulose atingiu 16,5 milhões de toneladas e a de papel 10,4 milhões <sup>(74)</sup>.

A celulose é a matéria-prima determinante na produção de papel e celulose, onde é classificada em (fibras curtas e fibras longas), esta condição está ligada diretamente com a resistência final que o papel adquire <sup>(75)</sup>. A matéria-

prima ideal é o eucalipto, devido à quantidade significativa de fibras e crescimento rápido, atingindo uma altura aproximada de 30 m em um período de 7 anos <sup>(76)</sup>.

Praticamente toda a produção é realizada através da celulose de fibras curtas, e extração principalmente de eucalipto (seguida de pinus). As condições climáticas do Brasil, aliado com uma engenharia florestal de qualidade, às indústrias de celulose vem atingindo condições elevadas de qualidade, e produção, contribuem para que o país tenha destaque competitivo no mercado mundial <sup>(77)</sup>.

O setor de celulose no Brasil engloba cerca de 220 empresas em 17 setores, totalizando 450 municípios e 114 mil empregos diretamente gerados. Se tratando de celulose de mercado, o número de produtoras no Brasil é menor, sendo representado por cinco empresas: Fibria, Veracel (50% Stora Enso e 50% Fibria), Orsa, Cenibra e Suzano, onde os custos de toda produção se enquadram entre os menores do mundo <sup>(74)</sup>.

A Figura 18 mostra a distribuição geográfica das empresas de papel e celulose pelo Brasil.

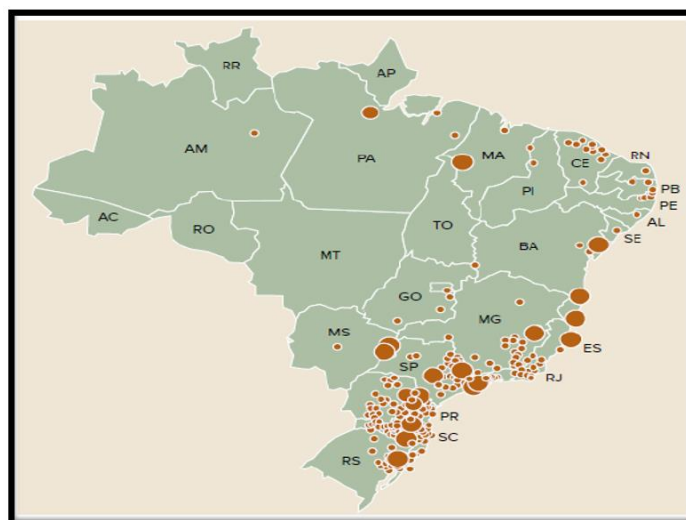


Figura 18. Distribuição geográfica das empresas de papel e celulose no Brasil <sup>(74)</sup>.

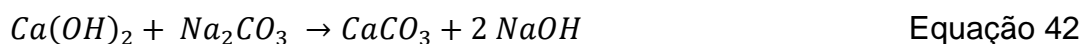
Os processos produtivos de papel e celulose são divididos nos seguintes processos: mecânicos, termomecânicos e termoquímico-mecânico. O processo mais utilizado no país é o processo Kraft, que consiste na produção de celulose ao sulfato <sup>(77)</sup>.





mistura de sais (conhecida como *smelt*), é lavada, resultando no licor verde <sup>(81)</sup>. Após a lavagem, o licor verde passa por mais duas etapas:

- I. Clarificação, onde são produzidos os *dregs*;
- II. Caustificação, onde ocorre a regeneração do licor branco gerando a lama de cal, conforme a Equação 42.



A lama de cal é calcinada para que ocorra a regeneração do CaO, representando 90% do CaO utilizado na caustificação. O CaO recuperado, oriundo do forno de cal, é dissolvido em água em uma série de reatores e a parcela insolúvel é chamada de *grits*<sup>(77)</sup>.

Durante todo o processo são gerados efluentes que são tratados em etapas diferentes, gerando os lodos de ETE (Estações de Tratamento de Esgoto). Na primeira etapa são gerados os lodos primários, frequentemente obtidos junto à clarificação primária (flotação). O efluente gerado é encaminhado para o tratamento secundário, ou seja, tratamento biológico, onde os microrganismos convertem a matéria orgânica solúvel em água e dióxido de carbono, produzindo o lodo secundário <sup>(82)</sup>.

A produção de papel e celulose vem crescendo a cada ano no Brasil e mundialmente, tendo como consequência um aumento de resíduos gerado pelo seguimento, a cada tonelada de celulose produzida, são gerados 800kg de resíduos sólidos<sup>(83)</sup>.

### 2.5.2 Resíduos gerados na Indústria de Papel e Celulose

Os principais resíduos sólidos gerados no processo de fabricação da celulose são <sup>(77)</sup>:

- Lenhosos (serragem e casca de madeira);
- Lamas primárias (sólidos alcalinos, *dregs*, *grifts* e lama de cal);
- Cinzas de caldeiras de biomassa.

Conforme a eficiência do processo da extração da celulose os resíduos citados variam sua composição química e quantidade. Na

Tabela 6, é possível observar as quantidades de resíduos gerados <sup>(77)</sup>.

Tabela 6. Percentual dos resíduos gerados na produção de celulose <sup>(77)</sup>.

RESÍDUO	QUANTIDADE (%)
Casca	24
Lama de Cal	22
Lodo de ETE	17
<i>Dregs e grits</i>	14
Cinzas	11

Os resíduos gerados são considerados como resíduos não perigosos. Dentro dessa classificação, as cinzas consideradas como resíduo inerte (II B), por se tratar de um resíduo gerado pela queima da biomassa nas caldeiras. Os resíduos (*dregs, grits* e lama de cal) considerados como não inertes (II A), por conter em suas composições (cloro, sulfato e sódio), acima dos limites estabelecidos pela norma (NBR 10004:2004) <sup>(76)</sup>.

## 2.6 Lama de Cal

O resíduo lama de cal é considerado inerte e não perigoso. Mesmo com esta classificação, sua disposição de maneira incorreta pode causar danos ao meio ambiente como a poluição das águas superficiais e subterrâneas <sup>(77)</sup>.

Segundo Oliveira<sup>(84)</sup>, a reciclagem do resíduo lama de cal pode ser utilizada como opção de fonte de carbonato de cálcio com menor custo, consequentemente reduzindo o impacto sobre as reservas de rochas calcárias e se (trata de um recurso natural não renovável), Assim a reciclagem da lama de cal é uma rota alternativa que pode trazer vantagens ambientais e econômicas.

A lama de cal é um resíduo de cor branca e rico em carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), contendo também  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  e quantidades de potássio, sódio, cromo, magnésio, ferro e manganês<sup>(85)</sup>

A Tabela 7 apresenta a composição química do resíduo lama de cal, reportada por diferentes autores <sup>(86,87,88)</sup>

Tabela 7. Composição química do resíduo lama de cal <sup>(86,87,88)</sup>  
(Teor em %).

Óxido	Oliveira <sup>(86)</sup>	Woff <sup>(88)</sup>	Simão <sup>(87)</sup>
CaO	53,22	55,80	53,55
MgO	0,83	0,55	0,91
SiO <sub>2</sub>	0,37	0,98	1,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,96	0,15	0,22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09	0,18	0,16
Na <sub>2</sub> O	0,74	0,37	1,06
Perda ao fogo	42,72	41,05	42,25

Observa-se que o resíduo é basicamente constituído de óxido de cálcio (CaO). O percentual de perda ao fogo (PF) e de CaO se deve basicamente à decomposição da calcita (CaCO<sub>3</sub>), conforme a Equação 43.



### 2.6.1 Outras aplicações do resíduo lama de cal

Algumas pesquisas foram realizadas utilizando o resíduo lama de cal em diversas aplicações, como correção da acidez no solo (prática amplamente utilizada no Brasil), correção da fertilidade do solo no cultivo de bambu, em revestimentos e cerâmicos, massa argilosa para fabricação de tijolos simetrizados <sup>(88,89,90)</sup>.

### 2.6.2 Utilização do resíduo lama de cal no processo de dessulfuração.

O resíduo lama de cal é gerado durante a operação da caustificação do licor verde no processo Kraft, possui o CaO como elemento predominante, e uma granulometria, abaixo de 100 µm, sendo essas características potenciais para utilização do resíduo na dessulfuração de ferro-gusa.

Aguiar<sup>(91)</sup> utilizou resíduo de mármore em escórias dessulfurantes de ferro-gusa, resíduo que em sua composição continha de 38 a 49,8% de CaO, percentual próximo ao do resíduo lama de cal, Por meio de mistura do resíduo

com fluorita obteve eficiência de dessulfuração de 32% em ensaio sem agitação mecânica. O autor relata também que as escórias à base de resíduo e fluorita possuem características termodinâmicas para serem aplicadas no processo de dessulfuração de ferro-gusa.

Grillo<sup>(92)</sup> utilizou o resíduo de mármore em escórias dessulfurantes de ferro-gusa. Utilizando um resíduo composto por 39,8% de CaO e 14,4% de MgO, obteve uma eficiência de dessulfuração de 86,1% e 90,2%, utilizando misturas compostas por lama de cal e fluorita (5-10%) em ensaios realizados com agitação mecânica.

A decomposição dos carbonatos aumenta a agitação do sistema favorecendo o transporte de massa de enxofre, mecanismo principal no processo de dessulfuração e que pode compensar a redução da taxa de transporte de massa causada pela queda de temperatura. A presença de MgO no resíduo de mármore que se encontra na faixa de 3,6 a 13,6%, é considerado como um ponto favorável à utilização em escórias, para diminuição do desgaste de refratários durante o processo de desfosforação, que também são a base de MgO. Logo para o resíduo lama de cal a condição da utilização do MgO com o intuito de diminuir o desgaste do refratário não se aplica, pois o percentual de MgO no resíduo é de 0,27%, percentual fora da faixa de 6 a 13% para a escória ser considerada saturada em MgO.

Os aspectos, o percentual de CaO em sua composição e a quantidade gerada do resíduo pela indústria de papel e celulose são pontos favoráveis à aplicação do resíduo lama de cal como agente dessulfurante do ferro-gusa, e a valorização do resíduo nas plantas siderúrgicas.

### **3 OBJETIVO**

Este estudo tem como objetivo caracterizar o resíduo de lama de cal e aplicá-lo na elaboração de escórias sintéticas para dessulfuração de ferro-gusa.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo foi destinado para descrever os procedimentos e as condições que foram adotados para a obtenção dos resultados. Inicialmente, será apresentado a metodologia para a caracterização das matérias-primas que constituem as escórias. Em seguida, será descrito a formulação das escórias elaboradas neste trabalho. Por último, será apresentado o aparato experimental, o detalhamento das condições utilizadas. Na Figura 20 pode ser observado as etapas principais da metodologia utilizada neste trabalho.

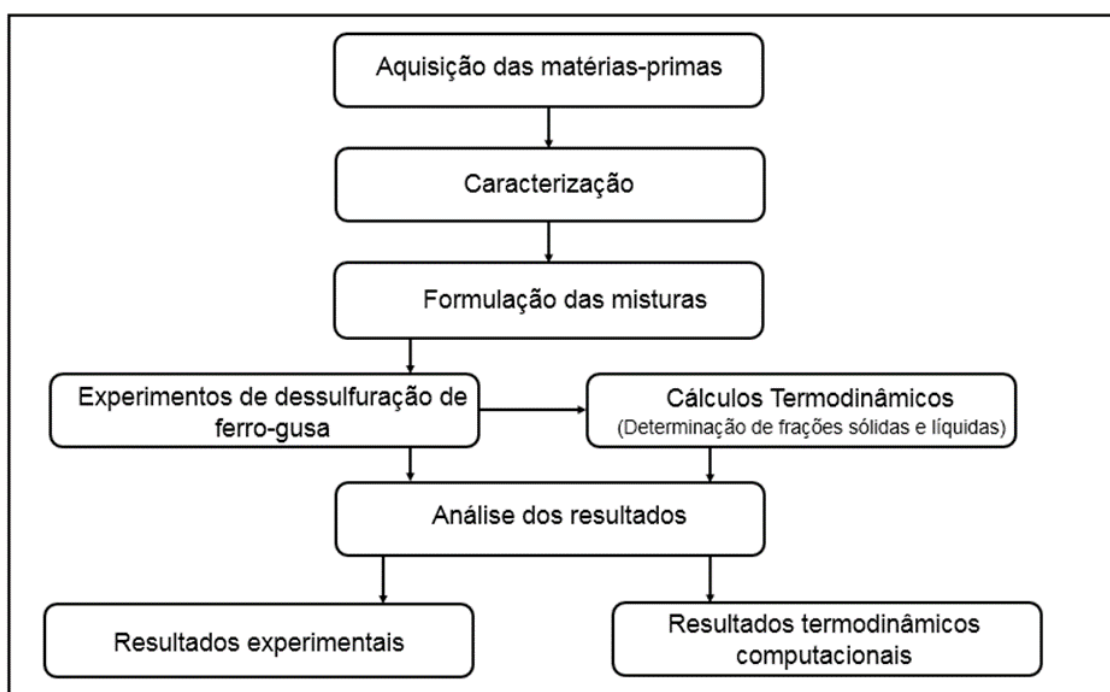


Figura 20. Diagrama esquemático das principais etapas de desenvolvidas neste trabalho.

A seguir as etapas das atividades relacionadas serão descritas para todas as etapas estudadas.

#### 4.1 Aquisição das matérias-primas

As escórias sintéticas elaboradas neste trabalho utilizaram as seguintes matérias-primas:

- Fluorita ( $\text{CaF}_2$ );
- Cal ( $\text{CaO}$ );
- Resíduo lama de cal;
- Ferro-gusa.
- Cadinho de grafite/argila

O resíduo lama de cal foi doado pela Escola Senai Theobaldo de Nigris localizada na zona leste da cidade de São Paulo, a fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), a Cal ( $\text{CaO}$ ), ferro-gusa e o cadinho grafite/argila pertenciam ao grupo de estudos.

O ferro- gusa após segregado foi cortado por uma máquina operatriz de eletro erosão a fio modelo *Fanuc Robocut Alfa- 11E* da Escola Senai Roberto Simonsen, com a finalidade de serem acomodadas dentro do cadinho no momento da realização dos ensaios de refino, conforme pode ser observado na Figura 21a e 21b.

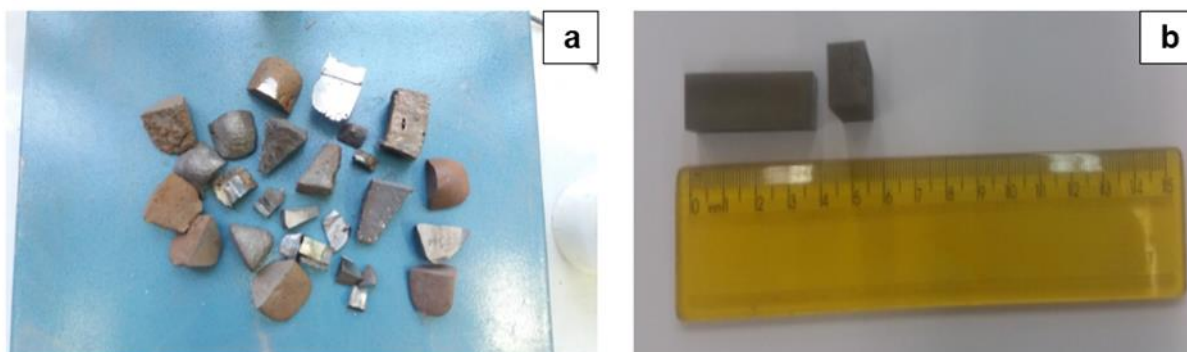


Figura 21. Segregação do ferro-gusa (a), Ferro-gusa cortado por máquina operatriz eletro erosão a fio.

Os cadinhos a base de grafite que foram utilizados nos ensaios de refino podem ser vistos na Figura 22.

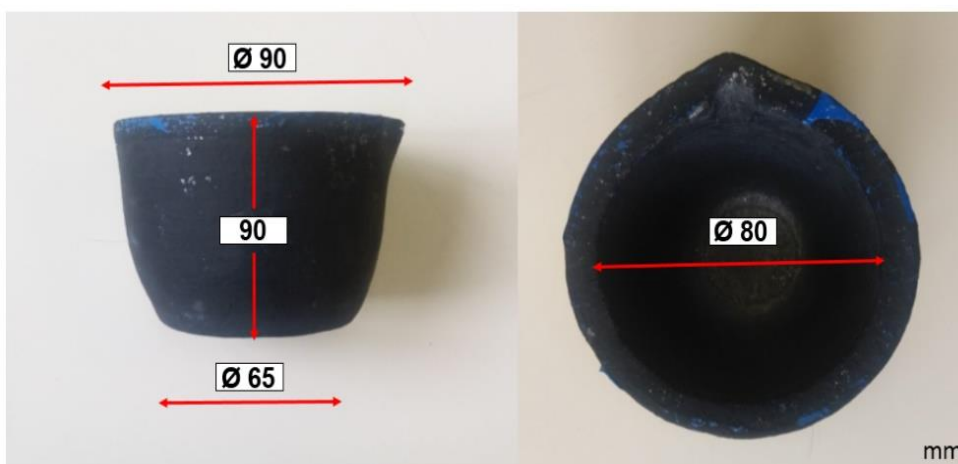


Figura 22. Cadinhos de utilizados nos experimentos de dessulfuração de ferro-gusa.

## 4.2 Caracterização dos materiais

As matérias-primas utilizados na elaboração das escórias sintéticas foram submetidas as seguintes análises:

1. Análise térmica;
2. Análise granulométrica;
3. Análise química;
4. Difractometria de raios-X;
5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV); e
6. Análise por dispersão de energia (EDS).

### 4.2.1 Análise Química

Para determinar a composição do resíduo lama de cal foi realizada uma análise de fluorescência de raios-x (EDXRF), em um equipamento PANalytical Epsilon 3XL.

A composição química para o ferro-gusa que pertencia ao grupo de estudo foi determinada via espectrometria de emissão ótica por centelhamento em um equipamento Oxford Foundry Master Pró, pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica do Instituto Federal de Educação do Espírito Santo.



#### **4.2.2 Difractometria de raios-X**

Utilizou-se a difração de raios-X para determinação dos compostos presentes no resíduo lama de cal utilizado na elaboração das misturas. Com o objetivo de eliminar a umidade presente no resíduo a amostra foi seca por estufa por um período de 24 horas a 60°C, O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku Miniflex 300, que possui radiação cobre  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ), potência de 30kV e 10mA. A análise foi realizada entre 10 a 100°, com *step* de 0,02° e velocidade de 1,5°/min.

#### **4.2.3 Análise Térmica**

O resíduo lama de cal foi submetido ao ensaio de perda de massa utilizando mufla JUNG modelo LF00612 à temperatura de 1000°C e atmosfera inerte e tempo de permanência de 90 minutos, sendo as amostras acomodadas em cadinhos de alumina, com o objetivo de quantificar a massa do resíduo que será desaproveitada nos ensaios de refino em função da decomposição dos carbonatos em forma de  $\text{CO}_2$ .

Além disso, para se determinar em que faixa de temperatura o material perde massa, foi realizado um experimento em termobalança em atmosfera inerte. O material foi aquecido em uma termobalança NETZSCH STA449-F1 sob atmosfera de argônio com 50ml/min de vazão. A temperatura variou entre 25°C a 1000°C sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

#### **4.2.4 Microscopia eletrônica de Varredura e EDS**

Com o objetivo de observar a morfologia das partículas e seu aspecto topográfico do resíduo lama de cal, utilizou para a análise utilizou o Microscópio Eletrônico de Varredura modelo Pro X da marca Phenon que possui acoplado no mesmo, um sistema de microanálise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X(EDS) e tensão de 15KV Imagens com ampliação de 100 a 1500 vezes. A amostra foi seca previamente em estufa por um período de 24 horas a temperatura de 60°C e acondicionada em fita dupla face, sendo em seguida inserida no porta amostra do equipamento.

#### **4.2.5 Análise granulométrica**

A análise granulométrica do resíduo lama de cal foi realizada por um equipamento 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. A análise foi realizada por via úmida utilizando água como dispersante. O equipamento utilizado consiste em um analisador de tamanho de partículas (MARVERN Mastersizer 2000).

#### **4.2.6 Análise de superfície específica pelo método BET**

A análise de superfície específica para a o resíduo de lama de cal foi realizada em um equipamento *Micromeritics* modelo ASAP2020. Para a análise a amostra foi seca em estufa a 60°C por 24 horas. O pré tratamento foi realizado a 300°C por 12 horas e a análise utilizou nitrogênio como gás adsorvente.

#### **4.3 Preparação das misturas dessulfurantes**

Após a determinação da composição química do resíduo lama de cal e do ferro-gusa, foram elaboradas misturas dessulfurantes a base de resíduo e fluorita, uma mistura apenas com resíduo de lama de cal e uma mistura apenas com cal convencional.

As misturas foram calculadas mantendo-se a quantidade em massa de CaO constante, variando apenas a quantidade de fluorita adicionada na mistura total de 5% 7% e 9%. Para este cálculo da quantidade de fluorita foi

desconsiderado a massa de CO<sub>2</sub> liberada na decomposição do carbonato de cálcio.

Os experimentos de dessulfuração foram realizados em três temperaturas 1450°C, 1500°C e 1550°C. Estas temperaturas foram utilizadas pois trata-se da faixa habitual de tratamento de remoção de enxofre nas usinas siderúrgicas.

A nomenclatura das misturas descritas na Tabela 8 descreve a fonte de CaO (cal ou resíduo de lama de cal), a quantidade de fluorita (5%, 7% e 9%) e a temperatura dos experimentos (1450°C, 1500°C e 1550°C).

Tabela 8. Nomenclaturas adotadas para as misturas dessulfurantes, a base de resíduo e fluorita, somente resíduo e cal convencional.

<b>RF9_1450</b> <b>RF9_1500</b> <b>RF9_1550</b>	Misturas elaboradas a base de resíduo lama de cal e 9% de fluorita em suas composições e temperaturas de 1450°C, 1500°C e 1550°C, correspondentes ao ensaio de refino.
<b>RF7_1450</b> <b>RF7_1500</b> <b>RF7_1550</b>	Misturas elaboradas a base de resíduo lama de cal e 7% de fluorita em suas composições e temperaturas de 1450°C, 1500°C e 1550°C, correspondentes ao ensaio de refino.
<b>RF5_1450</b> <b>RF5_1500</b> <b>RF5_1550</b>	Misturas elaboradas a base de resíduo lama de cal e 5% de fluorita em suas composições e temperaturas de 1450°C, 1500°C e 1550°C, correspondentes ao ensaio de refino.
<b>RP_1500</b>	Mistura elaborada apenas com resíduo lama de cal (1500°C).
<b>C_1500</b>	Mistura elaborada apenas com cal convencional (1500°C).

A Tabela 9, mostra as massas das matérias primas adicionadas em cada experimento.

Tabela 9. Massa em gramas das matérias primas adicionadas em cada mistura dessulfurante e temperaturas correspondentes utilizadas nos ensaios de refino.

Mistura	Ferro-Gusa	Resíduo	Fluorita	Cal	Total	CaO <sub>(g)</sub> *	%CaF <sub>2</sub> **
RF9_1450	509,9	16,4	0,9	-	17,3	9,0	9,0%
RF9_1500	502,2	16,1	0,9	-	17,0	8,9	9,0%
RF9_1550	513,4	16,5	0,9	-	17,4	9,1	9,0%
RF7_1450	507,2	16,7	0,7	-	17,4	9,2	7,0%
RF7_1500	512,2	16,8	0,7	-	17,5	9,3	7,0%
RF7_1550	509,3	16,7	0,7	-	17,4	9,2	7,0%
RF5_1450	507,8	16,5	0,5	-	17,0	9,1	5,0%
RF5_1500	511,3	16,6	0,5	-	17,1	9,1	5,0%
RF5_1550	506,5	16,4	0,5	-	16,9	9,1	5,0%
RP_1500	506,4	16,9	-	-	16,9	9,3	-
C_1500	509,2	-	-	9,2	9,2	9,2	-

\* Massa de CaO resultante da decomposição do carbonato de cálcio presente no resíduo

\*\* Porcentagem de CaF<sub>2</sub> nas misturas. Obtida pela divisão da massa de CaF<sub>2</sub> com a soma da massa de CaO e CaF<sub>2</sub>.

O objetivo foi elaborar misturas dessulfurantes utilizando o resíduo lama de cal, mantendo a quantidade em massa de CaO de ensaios que não estivessem utilizando resíduo. Sendo assim os ensaios que são elaborados com o resíduo em sua composição a massa total é sempre superior, pois o resíduo contém o CaO na forma de carbonatos (CaCO<sub>3</sub>) e a perda de massa obtida foi de 42,8 %. Este valor foi considerado para o cálculo da composição das misturas contendo o resíduo, considerando que cerca de 42,8% da massa seriam desaproveitados na forma de CO<sub>2</sub>.

#### 4.4 Realização dos experimentos

Para os ensaios de refino, o forno de resistência elétrica constituídas de dissiliceto de molibdênio, modelo FE50RP, fabricado pela indústria MAITEC LTDA, foi parametrizado para atingir temperaturas dos ensaios de 1450°C, 1500°C e 1550°C. Sendo o mesmo dotado de um sistema de injeção de gás inerte, com o objetivo de evitar a oxidação do metal durante a realização dos ensaios e está localizado no Laboratório de reciclagem tratamento de resíduos e extração (LAREX), do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Na Figura 23 pode ser observar o forno utilizado nos experimentos.



Figura 23. Forno de resistência elétrica de MoSi<sub>2</sub> modelo FE50RP utilizado nos experimentos de dessulfuração de ferro-gusa.

O forno possui uma plataforma elevatória no sentido vertical. Esta plataforma possibilita a abertura e fechamento do forno para adição do cadinho com a amostra a ser fundida. Além disso, o forno possui uma câmara de base quadrada de 195mm e 217mm de altura fabricada de fibra cerâmica. Um termopar do tipo S faz parte do forno e está disposto de um dos lados da câmara

Durante os experimentos utilizou-se atmosfera inerte, usando argônio do tipo comercial com uma vazão de 6NL/min, sendo injetado através de uma lança (tubo) de alumina. A injeção de argônio se iniciou ao mesmo tempo do aquecimento e permaneceu durante todo o processo.

Na sequência, ao atingir a temperatura de trabalho (1450°C, 1500°C e 1550°C.) a fusão do ferro-gusa foi acompanhada visualmente pela parte superior do forno durante todo o processo. Foi realizada a adição do alumínio para desoxidação do banho, após esta etapa uma amostra inicial foi retirada e logo após, foi feita a adição da escória dessulfurante através de um tubo de aço inox e um funil acoplado no mesmo, para que as misturas fossem em direção do cadinho e atingissem o topo do banho. A adição da mistura dessulfurante foi feita com cautela para que o tubo de aço inox que auxiliava o direcionamento das mesmas não tocasse no banho. A Figura 24 mostra a injeção de argônio e a

parte superior do forno (abertura onde as escórias dessulfurantes foram adicionadas no banho e retirada das amostras).



Figura 24. Abertura na parte superior do forno utilizado para adição das escórias dessulfurantes e a retirada das amostras.

Após a adição da mistura, o tempo de reação passou a ser contado imediatamente utilizando um cronômetro digital. Foram retiradas amostras no tempo de 3, 6, 12 e 24 minutos após a adição, através de amostradores a vácuo, como podem ser observados na Figura 25.



Figura 25. Amostradores a vácuo utilizados para retirada de amostras de ferro-gusa.

Os amostradores foram encaixados em uma haste de aço inoxidável, para que o amostrador chegasse até o banho. A Figura 26 apresenta o croqui da câmara de reação.

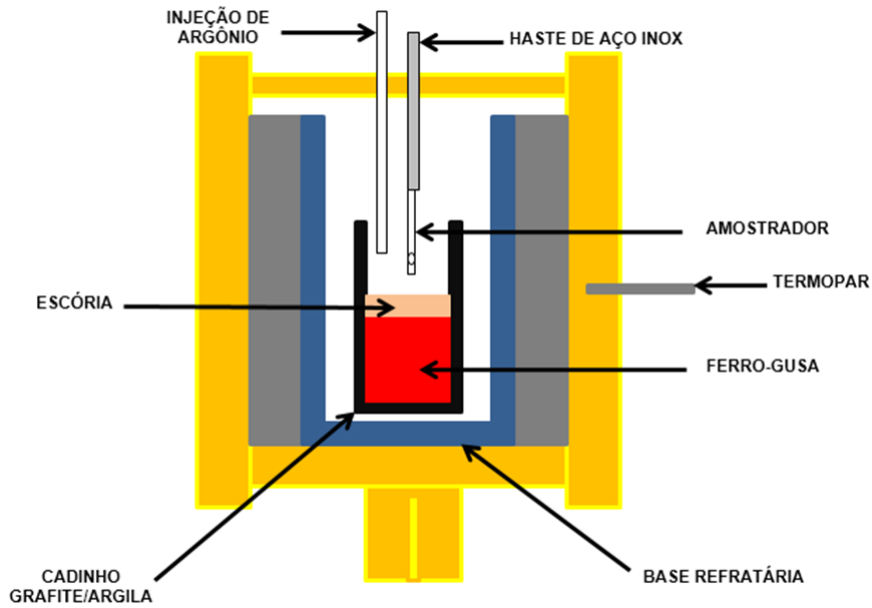


Figura 26. Figura esquemática da câmara de reação do ensaio de refino.

A Figura 27 apresenta detalhadamente uma sequência de operações para cada amostra realizada no ensaio de refino.

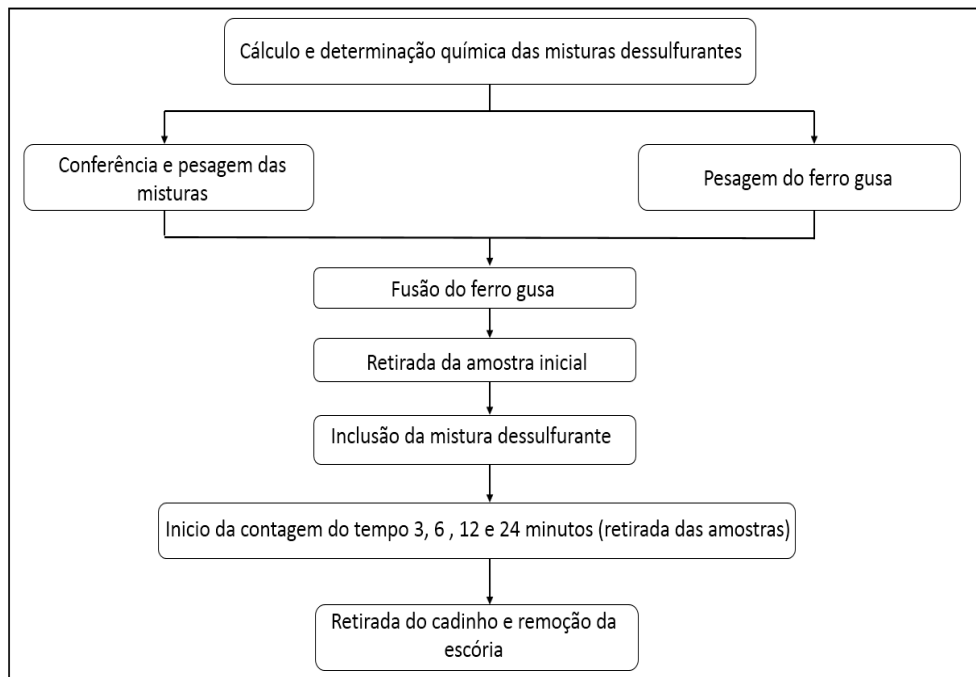


Figura 27. Diagrama detalhado demonstrando a sequência de operações para os ensaios de refino do ferro-gusa utilizando as misturas dessulfurantes.

A Figura 28 apresenta o procedimento utilizado nos ensaios de dessulfuração do ferro-gusa (experimentos sem agitação).

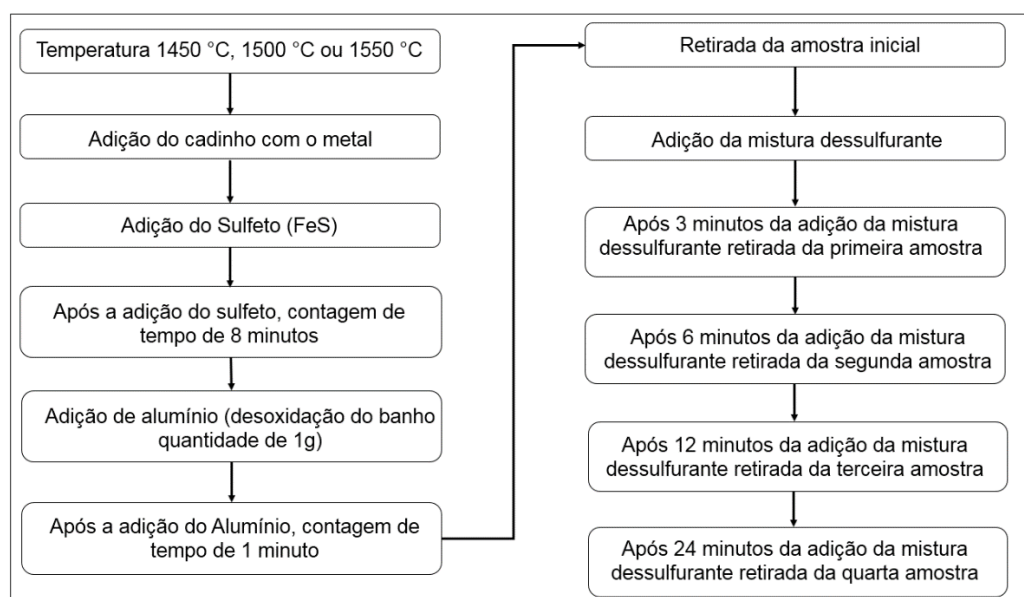


Figura 28. Sequência de etapas procedimento utilizado nos ensaios de refino para dessulfuração de ferro-gusa com misturas a base do resíduo.

### Determinação do teor de enxofre nas amostras

O teor de enxofre no metal das amostras colhidas nos experimentos foi determinado por espectrometria de infravermelho, através de um equipamento Eltra, modelo CS2000.

### 4.5 Simulação termodinâmica computacional

O *software* FactSage versão 8.1 com licença do Laboratório de reciclagem tratamento de resíduo e extração no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP foi utilizado com o objetivo de determinar as frações de fase líquida e sólida das misturas nas temperaturas dos experimentos de dessulfuração. Para as simulações foram utilizados os bancos de dados FactPS, FToxid e FTmisc. As simulações foram realizadas no módulo Equilib do *software*. A aparência da tela inicial do *Factsage* 8.1 pode ser visualizada na Figura 29.





Figura 29. Tela inicial do *software* FactSage mostrando as opções de módulos de cálculos disponíveis.

As simulações foram realizadas para as misturas dessulfurantes testadas com resíduo de lama nas temperaturas de 1450°C, 1500°C e 1550°C. Foi tomado como base a adição de 100g do resíduo no *software*, acrescido da massa para se obter 5%, 7% e 9% de fluorita na mistura.

Além disso, foram realizadas simulações de equilíbrio nas mesmas temperaturas anteriores adicionando-se ferro-gusa e a mistura dessulfurante no sistema para se avaliar o enxofre de equilíbrio termodinâmico possível de ser atingido. As proporções mássicas utilizadas de ferro-gusa e mistura dessulfurante foram as mesmas dos experimentos físicos de dessulfuração.

#### 4.6 Cálculo de eficiência dessulfurante

Para a determinação da eficiência de dessulfuração aplicou-se a Equação 44.

$$\eta(\%) = \left( \frac{\%S_I - \%S_F}{\%S_I} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 44}$$

Sendo,  $\eta$  (%) a eficiência de dessulfuração,  
[% S<sub>i</sub>] é a concentração de enxofre inicial; e  
[%S<sub>f</sub>] é a concentração final de enxofre.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos, primeiro, os resultados obtidos na caracterização do resíduo lama de cal e, na sequência, os resultados dos experimentos de dessulfuração realizados.

### 5.1 Caracterização do resíduo de Lama de Cal

#### 5.1.1 Análise química do resíduo de lama de cal

Na Tabela 10 pode ser observado a composição química do resíduo lama de cal.

Tabela 10. Resultado da análise química do resíduo lama de cal.

Componente	CaO	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
% em Massa	55,12	0,70	0,49	0,27	0,21	0,19	0,14	42,80

Como pode ser visto na Tabela 10, o resíduo apresenta um teor de 55,12% de CaO, mostrando sua capacidade como agente dessulfurante.

Alguns autores em seus estudos encontraram valores semelhantes na análise química do resíduo. Oliveira *et al*<sup>(86)</sup> utilizou o resíduo em massa de revestimento tipo *semiGres* e em sua análise química obteve um percentual de CaO em massa de 53,2% e de 42,7 % de perda ao fogo, Wolf<sup>(88)</sup>, utilizou o resíduo para produção, de cerâmica vermelha e em sua análise obteve um percentual em massa de CaO de 55,8% e de 41,8% de perda ao fogo. Simão<sup>(87)</sup>, utilizou o resíduo no desenvolvimento e aplicação de *ecoclinker* e em sua análise química obteve um percentual em massa de CaO de 53,5% e de 42,2 de perda ao fogo. Assim, a porcentagem de CaO (55,12%) e o valor de perda ao fogo (42,8%) obtidos na caracterização da lama de cal, estão próximos dos resultados encontrados por outros autores em pesquisas que estudaram resíduos semelhantes.

### 5.1.2 Difratometria de raios x do resíduo de lama de cal

Os resultados da difração de raios X do resíduo lama de cal são mostrados na Figura 30.

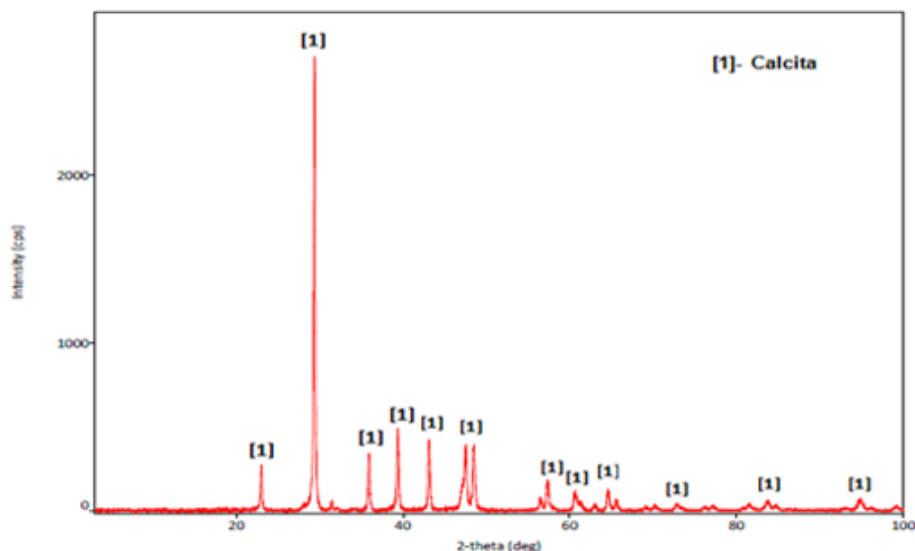


Figura 30. Difratograma de raios-X do resíduo de lama de cal utilizado: 1 – calcita ( $\text{CaCO}_3$ ).

Os resultados do DRX mostraram a presença de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), sendo que a análise química confirmou a presença predominante de  $\text{CaO}$  de 55,12% e uma perda ao fogo de 42,8%, decorrente da decomposição do carbonato de cálcio.

Kossmann *et. al.*<sup>(93)</sup> em estudo de caracterização de uma amostra de lama de cal para aplicação na siderurgia também obteve calcita como fase na Difratometria de raios-X. Oliveira *et. al.*<sup>(94)</sup> em sua caracterização do resíduo de lama de cal também encontrou calcita como fase cristalina presente no material.

### 5.1.3 Perda por calcinação e análise térmica do resíduo de lama de cal

O experimento de perda por calcinação realizado em mufla a  $1000^\circ\text{C}$  por 90 minutos do resíduo lama de cal, resultou em uma perda de massa de 42,8%. Esta perda de massa se deve a decomposição térmica da calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) que tem como resultado a formação de ( $\text{CaO}$ ) e a liberação de ( $\text{CO}_2$ ).

Além da calcinação em mufla do material, uma outra caracterização através de balança termogravimétrica foi realizada e o resultado obtido é mostrado na Figura 31.

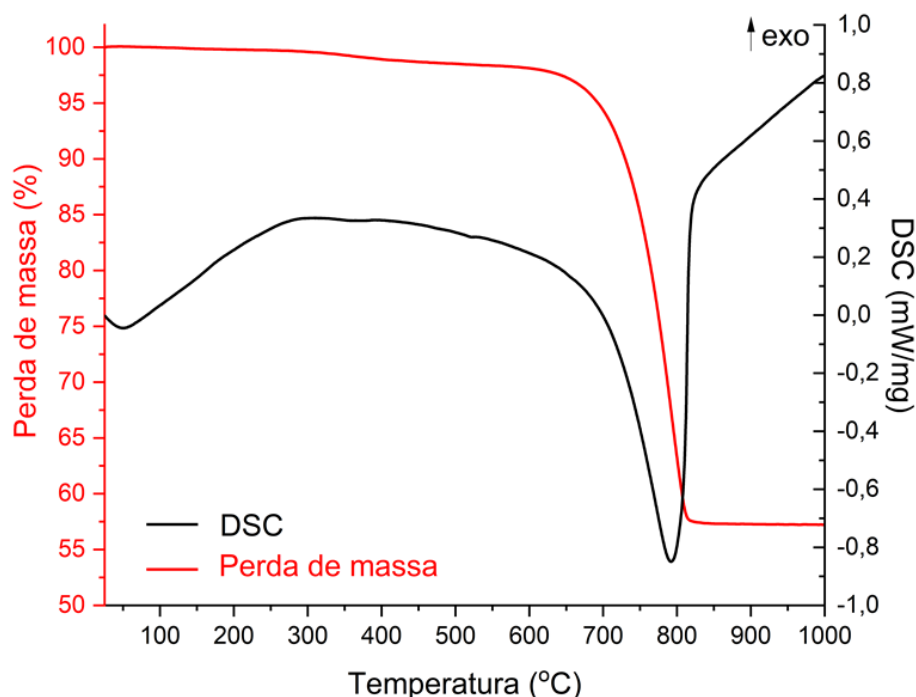


Figura 31. Experimento de perda de massa em balança termogravimétrica mostrando a decomposição do carbonato de cálcio entre 700°C e 800°C.

Observa-se que o material perde massa abruptamente entre 700°C e 800°C, caracterizando a decomposição do carbonato de cálcio presente no material. Ao todo o experimento ilustra uma perda de massa de 42,8%. Além disso, observa-se no experimento um evento endotérmico indicado pelo sinal de DSC obtido, comprovando a existência de carbonato no material.

Kossmann *et. al.*<sup>(93)</sup> realizou a caracterização de uma amostra de lama de cal e observou uma perda de massa de 40,1% devido a decomposição de carbonato presente no material. Oliveira *et. al.*<sup>(94)</sup> em seu trabalho com lama de cal obteve uma perda de massa nesta faixa de temperatura de 42,25%. Por fim, Coleti *et. al.*<sup>(95)</sup> em caracterização semelhante, através de análise térmica, de um resíduo proveniente do corte de mármore, também encontrou uma perda de massa similar atrelada a decomposição de carbonatos de cálcio e magnésio na mesma faixa de temperatura indicada na Figura 30.

#### 5.1.4 Análise granulométrica do resíduo de lama de cal

A Figura 32 apresenta a curva de distribuição granulométrica do resíduo lama de cal obtida através do equipamento Malvern - Mastersizer 2000.

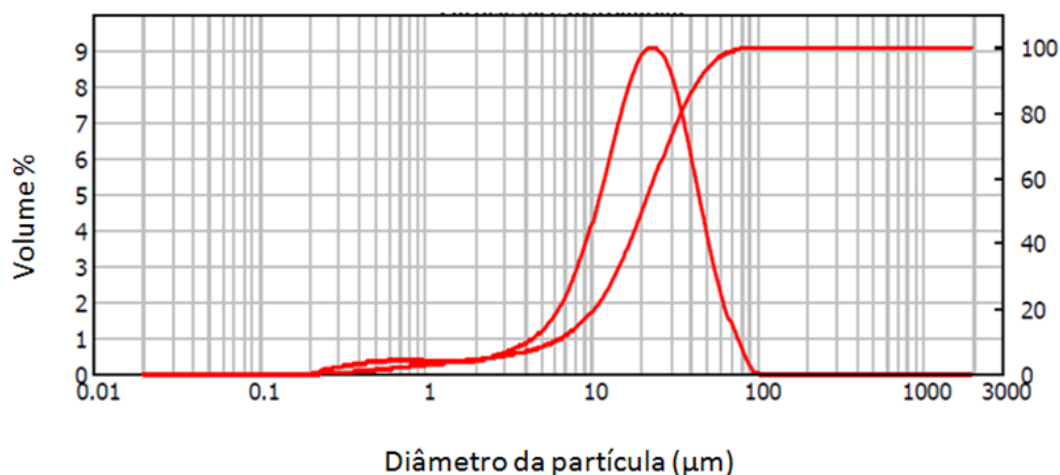


Figura 32. Distribuição granulométrica do resíduo lama de cal.

A Figura 32 mostra que o resíduo apresentou um d10 de 6,2µm, um d50 de 20,5µm e um d90 de 44,1µm. Ou seja, 50% das partículas do resíduo de lama de cal caracterizado neste trabalho estão abaixo de 20,5µm.

Rodrigues *et. al.*<sup>(96)</sup> em pesquisa relacionada a caracterização de resíduos da indústria de papel e celulose encontrou para a amostra de lama de cal um d50 de 17,5µm. Já Oliveira *et. al.* obtiveram um valor de d50 de 22µm. Ou seja, muito semelhante ao encontrado durante a caracterização da amostra deste trabalho que foi de 20,5µm.

A granulometria encontrada no resíduo lama de cal abaixo de 400µm pode favorecer o processo de dessulfuração, conforme os estudos de Shevchenko *et. al.*<sup>(97)</sup>, que analisou as possibilidades da injeção de pó de cal convencional em ferro-gusa líquido e pode observar que a melhor condição de dessulfuração ocorre com partículas menores que 400µm.

### **5.1.5 Análise da área específica do resíduo de lama de cal**

A análise realizada com o resíduo de lama de cal estudado apresentou uma área superficial de  $2,0\text{m}^2/\text{g}$ .

Kossmann *et. al.*<sup>(93)</sup> em seu estudo de caracterização de uma amostra de lama de cal para aplicação na indústria siderúrgica obteve uma área superficial de  $0,8\text{m}^2/\text{g}$ . Oliveira *et. al.*<sup>(94)</sup> caracterizaram o resíduo de lama de cal para aplicação em cimento Portland e obtiveram de área superficial  $14,8\text{m}^2/\text{g}$ . Portanto, o valor da área superficial do material depende da unidade geradora do mesmo.

### **5.1.6 Análise microscópica do resíduo de lama de cal**

As microscopias eletrônicas de varredura do resíduo são demonstradas na Figura 33 e o EDS na Figura 34 sendo todas as microscopias apresentadas na Figura 33, são da mesma amostra, sendo apenas o aumento diferenciado de uma imagem para outra.

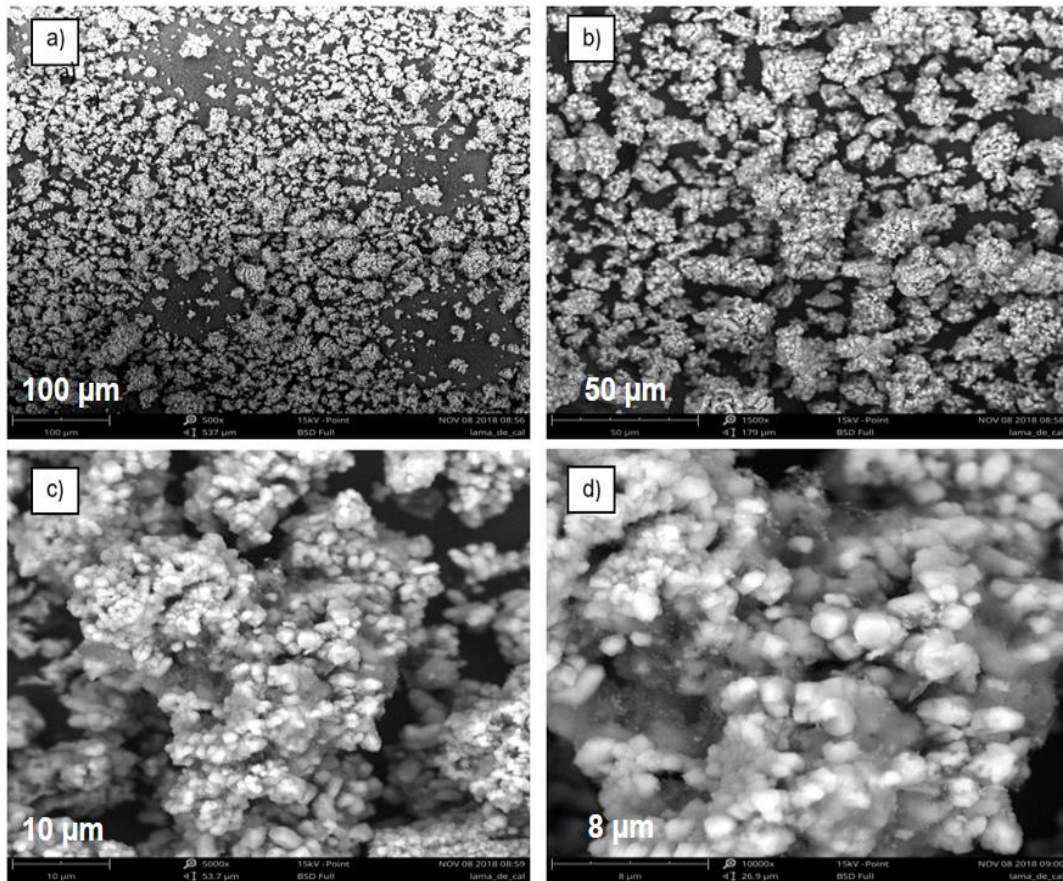


Figura 33. Imagens de elétrons retroespalhados obtidas por MEV-EDS do resíduo lama de cal: A) 500X; B) 1500X; C) 5000X; D) 10000X.

Conforme a Figura 33 partículas demonstram uma morfologia irregular e sua textura se apresenta rugosa, como pode ser observado na Figura 30d, devido a estas características essa morfologia apresentada pelo resíduo pode contribuir para a reação de dessulfuração, em função do aumento da área superficial.

No trabalho de Rodrigues *et. al.*<sup>(96)</sup> os autores sugerem que o aspecto aglomerado do material estudado por eles é devido ao fato de o resíduo ser gerado por um processo de precipitação. Neste trabalho, como pode ser observado na Figura 33, também é possível observar um aspecto aglomerado das partículas que compõem o resíduo de lama de cal.



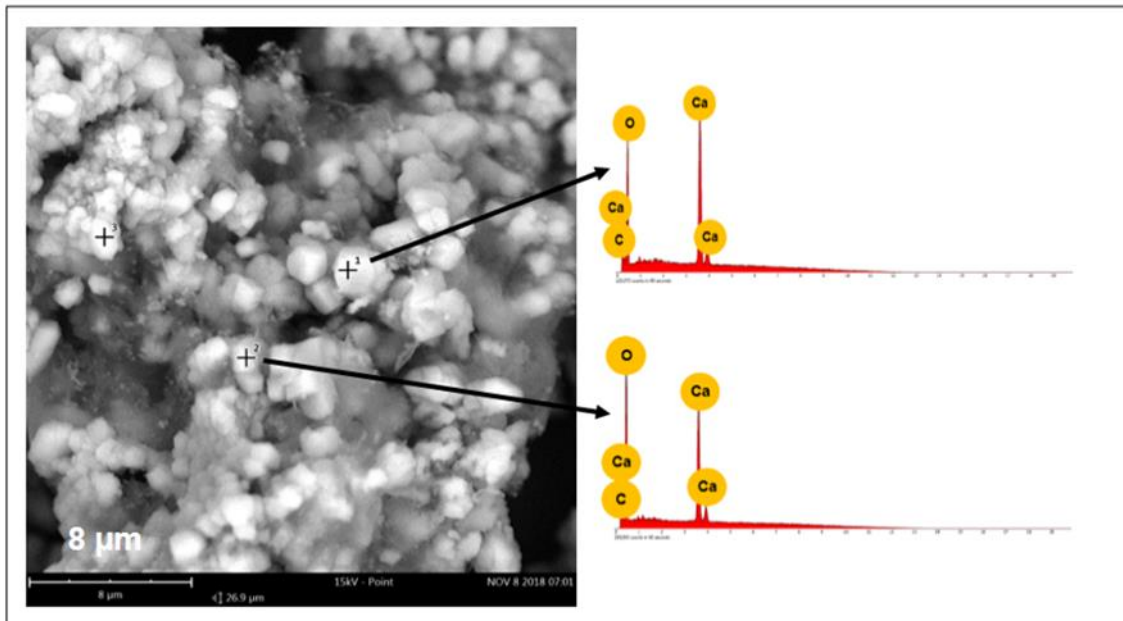


Figura 34. Imagem de elétrons retroespalhados obtida em microscópio eletrônico de varredura do resíduo lama de cal e análise de microrregiões por dispersão de energia (EDS) das regiões em destaque.

Como pode ser observado na Figura 34, o espectro de EDS revelou que os principais elementos encontrados foram o Ca, O e C. Dessa forma, pode-se inferir que o material é constituído majoritariamente por carbonato de cálcio.

## 5.2 Caracterização do ferro-gusa utilizado nos experimentos de dessulfuração.

Para caracterizar o ferro-gusa utilizado nos experimentos de dessulfuração foi realizada a análise química do material com espectrometria de emissão óptica por centelhamento. A composição química obtida é apresentada na Tabela 11.

Tabela 11. Composição química inicial do ferro-gusa recebido para a realização dos experimentos de dessulfuração

Elemento	C	Si	Mn	P	S	V	Ti	Cr
Teor (%)	4,2	0,17	0,06	0,046	0,0138	0,006	0,013	0,05

Os resultados da análise química mostraram que o teor de enxofre do ferro-gusa é de 0,0138%. Este valor indica que provavelmente a amostra

recebida foi dessulfurada em operações de pré-tratamento de gusa. Assim, foi necessário realizar uma adição de FeS para ajustar a composição de enxofre para 500ppm (0,05%).

### 5.3 Experimentos de dessulfuração do ferro-gusa

A Tabela 12 apresenta a variação da concentração do enxofre em função do tempo e a eficiência de dessulfuração para cada experimento. A eficiência de dessulfuração foi calculada segundo a Equação 44.

Tabela 12. Variação do teor de enxofre em percentual no ferro-gusa durante o processo de dessulfuração.

Misturas	Tempo em minutos					$\eta$ (%)
	Inicial	3	6	12	24	
RF9_1550	500	331	238	168	59	88%
RF9_1500	500	324	297	199	83	83%
RF9_1450	500	467	382	332	227	55%
RF7_1450	500	483	407	396	308	38%
RF7_1500	500	358	352	312	286	43%
RF7_1550	500	358	260	253	167	67%
RF5_1450	500	453	398	368	352	30%
RF5_1500	500	465	443	401	310	38%
RF5_1550	500	452	398	329	291	42%
RP	500	477	384	352	301	40%
C	500	442	422	408	371	26%

Com a finalidade de avaliar o comportamento dos ensaios de dessulfuração, foram construídas curvas entre a variação do enxofre em função do tempo de experimento nas Figuras 35 a 38.

Além disso, a análise das eficiências de dessulfuração foram divididas em grupo de interesse, primeiro, de acordo com a variação de temperatura e posteriormente, de acordo com variação de concentração de fluorita.

### 5.3.1 Análise da adição de 9% fluorita e variação de temperatura.

As misturas RF9\_1450, RF9\_1500 e RF9\_1550 apresentaram os melhores percentuais de dessulfuração, sendo as misturas compostas de 9% de fluorita. Como pode ser observado na Figura 35.

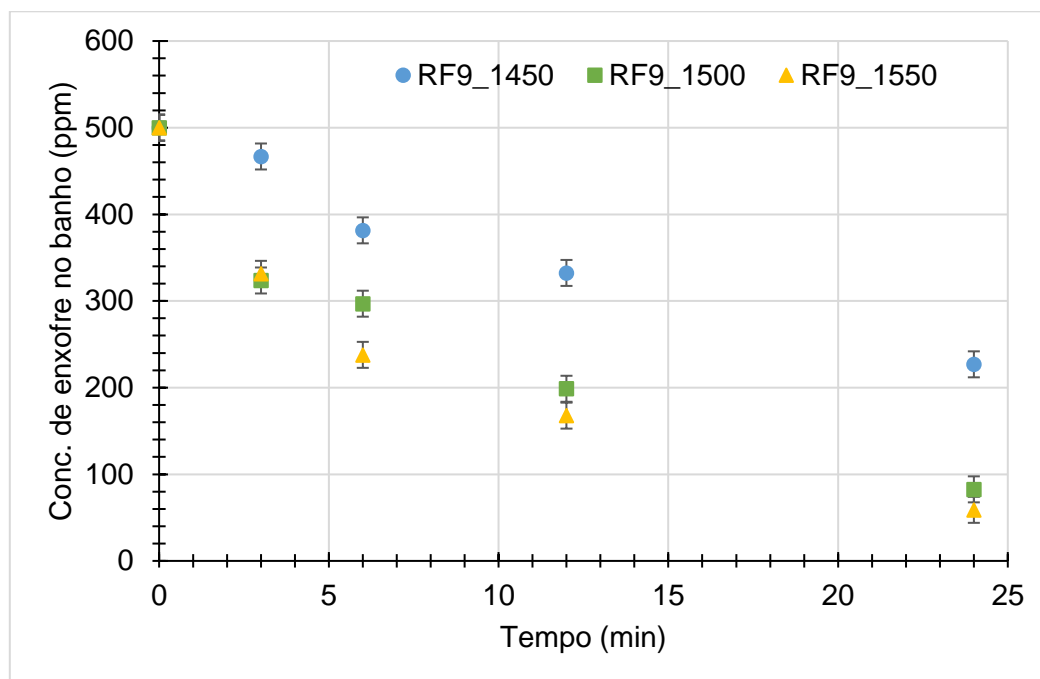


Figura 35. Variação do teor de enxofre no ferro-gusa em função do tempo para experimentos utilizando 9% de fluorita.

Observa-se a partir da Figura 35 que a mistura RF9\_1550°C obteve a menor concentração de enxofre no final do experimento, correspondendo a uma eficiência de 88% de remoção do contaminante, ou 59ppm de enxofre final obtido. Pode ver também que, o aumento da temperatura de 1450°C para 1550°C tende a melhorar a eficiência de dessulfuração do banho metálico de gusa.

A fluorita influencia na redução do ponto de fusão das misturas, sendo assim, resulta em uma maior porcentagem de fase líquida, facilitando o transporte de massa e favorecendo o processo de dessulfuração. Segundo Campos <sup>(3)</sup> a fluorita adicionada na mistura com fundente evita a formação de cálcio-silicato, condição que retardaria o processo de dessulfuração.

Estudos de Niedringhaus & Fruehan <sup>(6)</sup>, relatam que o aumento da adição de fluorita e sílica aumentam a parcela de fase líquida. Sendo assim a

transferência de massa do CaS formado da escória, fazendo-se assim favorecer a dessulfuração. Os mesmos autores demonstram que 5% de fluorita a 1450°C, resultam em 20% de fase líquida.

### 5.3.2 Análise da adição de 7% fluorita e variação de temperatura.

Os resultados obtidos para os experimentos RF7\_1450, RF7\_1500 e RF7\_1550, misturas compostas de 7% de fluorita nas respectivas temperaturas de 1450, 1500 e 1550°C podem ser observados na Figura 36.

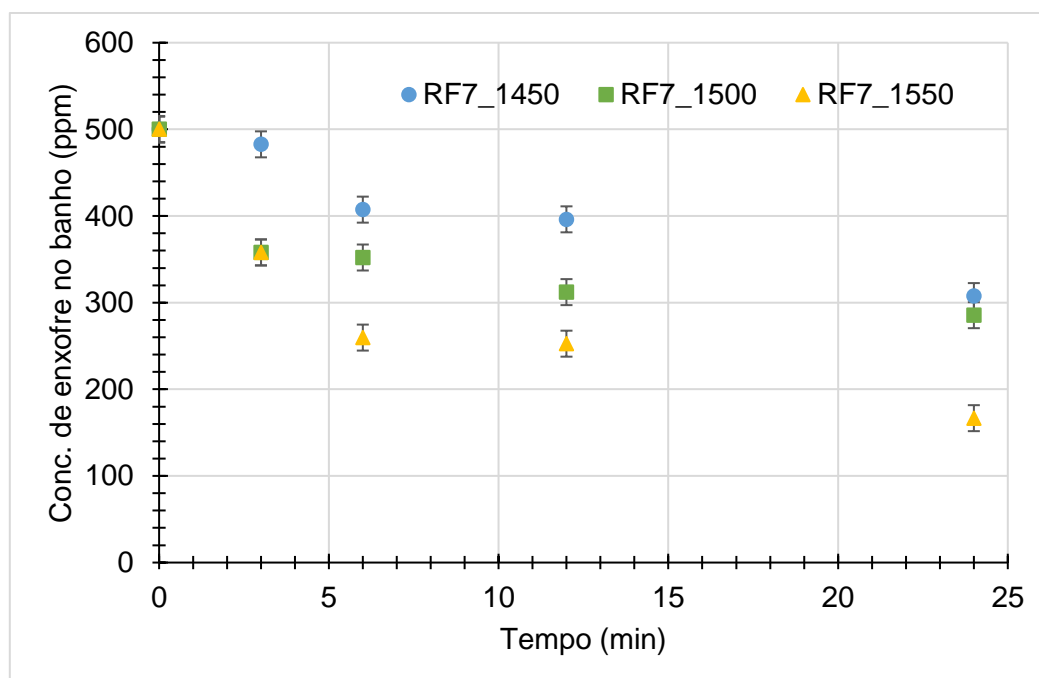


Figura 36. Variação do teor de enxofre no ferro-gusa em função do tempo para experimentos utilizando 7% de fluorita.

O teor final de enxofre obtido para os experimentos com 5% de fluorita no tempo final colhido com 24 minutos apresentou, respectivamente, para as temperaturas 1550°C, 1500°C e 1450°C, como enxofre final, 167ppm, 286ppm e 308ppm.

Dessa forma, os experimentos utilizando 7% de fluorita apresentaram resultados inferiores aos experimentos utilizando 9% de fluorita nas mesmas composições e temperaturas.

### 5.3.3 Análise da adição de 5% fluorita e variação de temperatura.

Os resultados obtidos para os experimentos RF5\_1450, RF5\_1500 e RF5\_1550 contendo 5% de fluorita nas respectivas temperaturas de 1450°C, 1500°C e 1550°C. são apresentados na Figura 37.

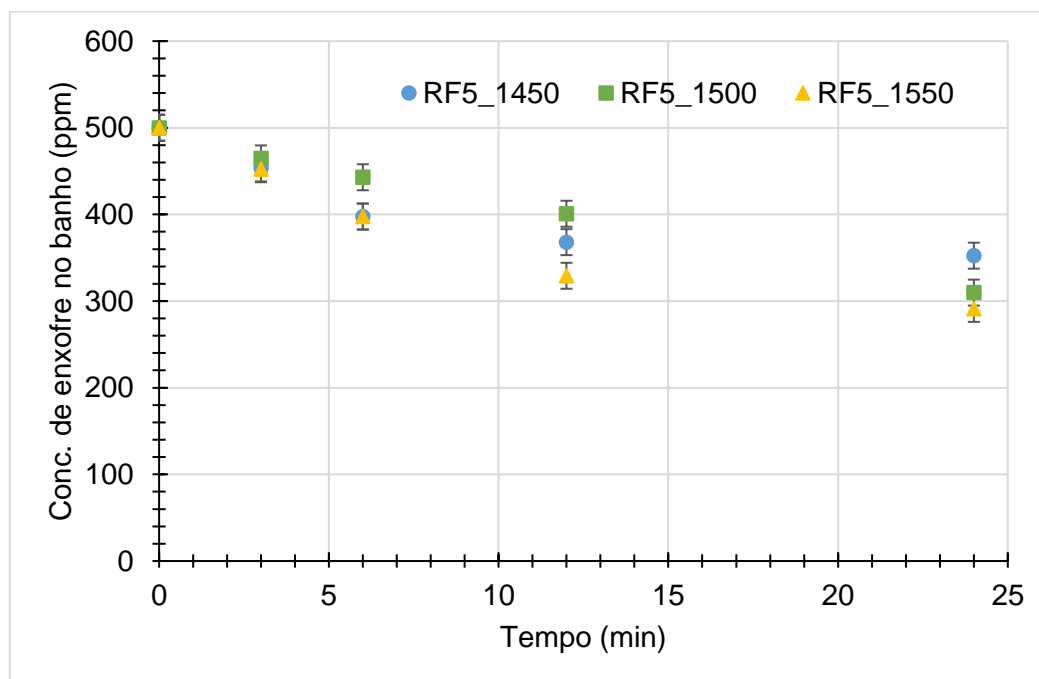


Figura 37. Variação do teor de enxofre no ferro-gusa em função do tempo para experimentos utilizando 5% de fluorita.

Observa-se a partir da Figura 37 que os teores finais de enxofre obtidos nestes experimentos, foram, respectivamente, para as temperaturas de 1450°C, 1500°C e 1550°C; 352ppm, 310ppm e 291ppm.

Segundo estudos <sup>(92,98,99)</sup>, a menor eficiência de dessulfuração para estes ensaios quando comparados pontualmente com a composição e temperatura dos outros grupos de ensaios é devido, provavelmente, a quantidade fase líquida da mistura dessulfurante utilizada.

Estes experimentos utilizando 5% de fluorita, apresentam um grau de dessulfuração inferior ao das misturas utilizando 7% de fluorita em suas composições, para estes experimentos utilizando 5% de fluorita foram também utilizadas as mesmas temperaturas das misturas que utilizam 7% e 9% de fluorita em suas composições.

### 5.3.4 Análise da adição de lama de cal em comparação com a cal convencional

Como pode ser observado na Figura 38 a comparação entre a utilização de resíduo de lama de cal e cal convencional mostrou uma eficiência maior para o experimento que continha apenas o resíduo carbonatado (RP\_1500). A eficiência do experimento C\_1500, apenas com a cal convencional, foi de 26%, enquanto que a eficiência para o experimento R\_1500 foi de 40%.

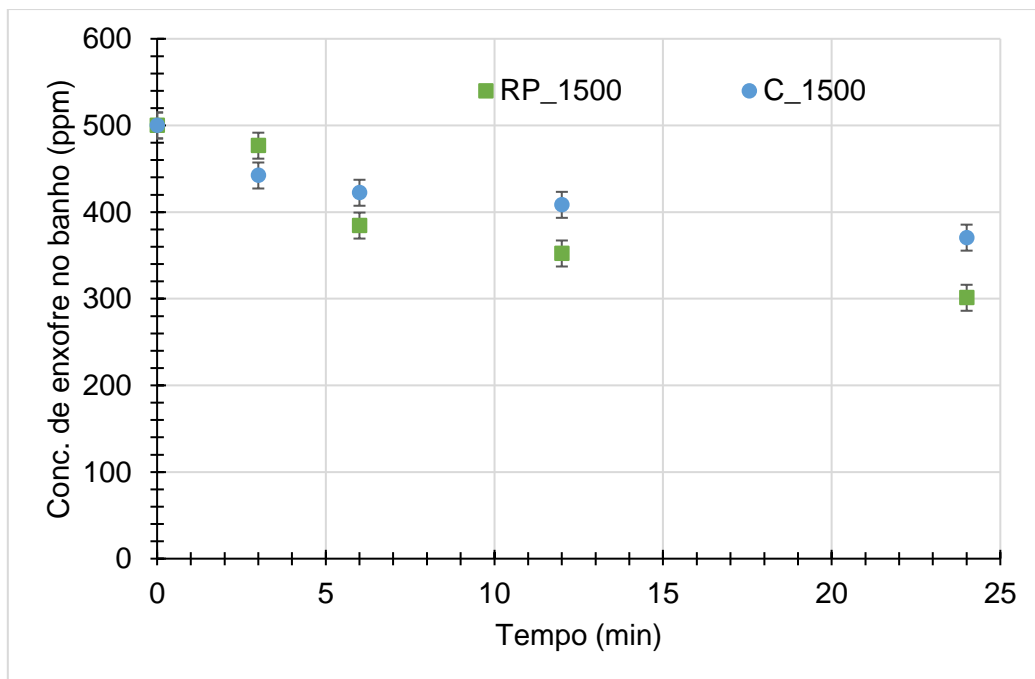


Figura 38. Variação do teor de enxofre no ferro-gusa em função do tempo para experimentos utilizando cal convencional e resíduo lama de cal.

Aguiar<sup>(91)</sup> e Grillo<sup>(92)</sup> afirmam que o melhor desempenho do resíduo carbonatado em comparação à cal convencional pode estar correlacionada ao fato da decomposição do carbonato promover a agitação do banho metálico fazendo com que a dessulfuração seja favorecida devido ao maior contato entre o agente dessulfurante e o enxofre presente no banho metálico.

#### 5.4 Análise da eficiência da dessulfuração entre as misturas dessulfurantes em função do percentual de fluorita para mesmas temperaturas.

A Figura 39 apresenta a eficiência de dessulfuração em função da variação de fluorita na composição das misturas testadas a 1550°C.

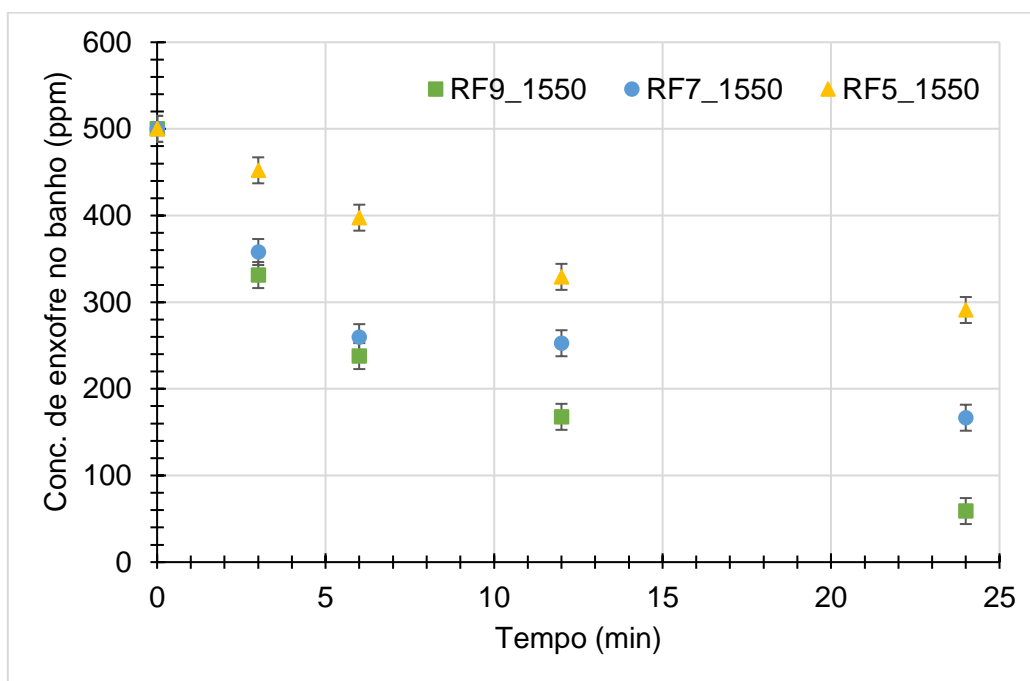


Figura 39. Variação da concentração de enxofre do banho metálico em função do tempo de experimento para misturas com 5%, 7% e 9% de fluorita na temperatura de 1550°C.

Pode ser observado na Figura 39 que a mistura RF9\_1550 apresenta o melhor resultado para remoção de enxofre quando comparado a outras misturas contendo 7% e 5% de fluorita nesta mesma temperatura.

A mistura RF9\_1550 apresentou com 24min de experimento um teor de enxofre final de 59ppm, a mistura RF7\_1550 um teor de 167ppm e a mistura RF5\_1550 um teor de 291ppm

A Figura 40 mostra a variação da concentração de enxofre durante os experimentos. São mostrados experimentos realizados com 5%, 7% e 9% de fluorita na temperatura de 1500 °C.

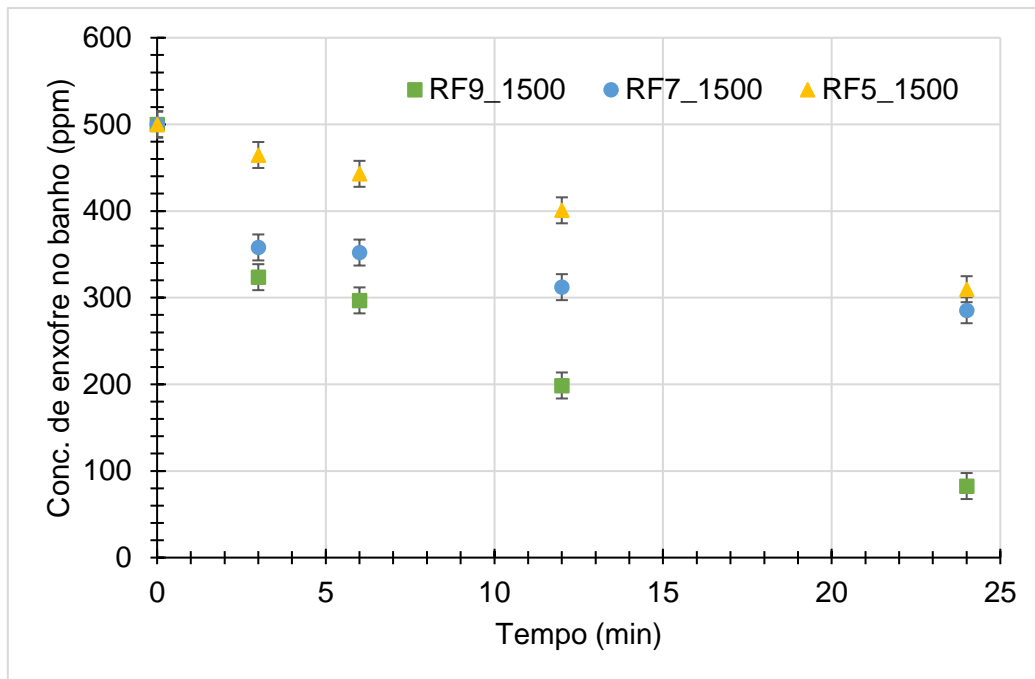


Figura 40. Variação da concentração de enxofre do banho metálico em função do tempo de experimento para misturas com 5%, 7% e 9% de fluorita na temperatura de 1500°C.

A Figura 40 mostra que a mistura RF9\_1500 apresenta o melhor resultado para remoção de enxofre quando comparado a outras misturas contendo 7% e 5% de fluorita nesta mesma temperatura.

A mistura RF9\_1500 apresentou com 24min de experimento um teor de enxofre final de 83ppm, a mistura RF7\_1500 um teor de 286ppm e a mistura RF5\_1500°C um teor de 310ppm.

Da mesma forma, a Figura 41 mostra a variação da concentração de enxofre durante os experimentos com 5%, 7% e 9% de fluorita na temperatura de 1450 °C.



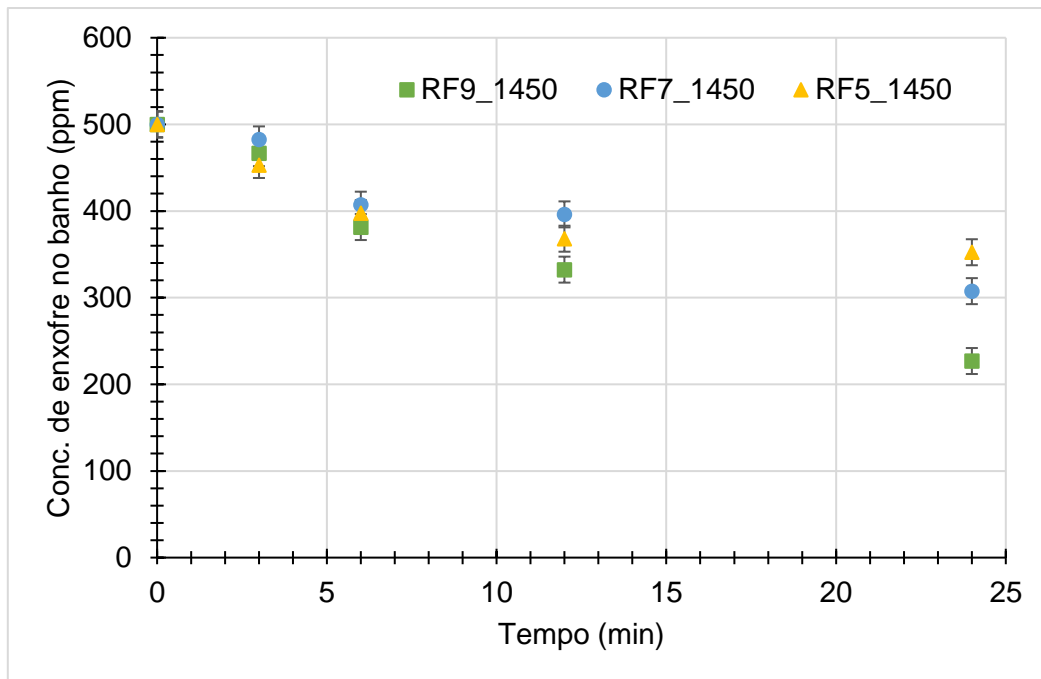


Figura 41. Variação da concentração de enxofre do banho metálico em função do tempo de experimento para misturas com 5%, 7% e 9% de fluorita na temperatura de 1450°C.

A Figura 41 corrobora que a mistura contendo maior quantidade de fluorita (9%) apresenta o menor teor de enxofre no final do experimento com 24min. O experimento RF9\_1450°C apresentou um teor final de enxofre de 227ppm, o experimento RF7\_1450°C um teor final de 308ppm e o experimento RF5\_1450°C um teor final de 352ppm

Dessa forma, o aumento da quantidade de fluorita, como mencionado anteriormente promove possivelmente um aumento da fração de líquido na mistura dessulfurante, melhorando a eficiência da dessulfuração.

### 5.5 Eficiência da dessulfuração entre as misturas dessulfurantes em função da variação de temperatura.

Foram obtidas curvas para melhor representar a eficiência de dessulfuração em função do aumento da temperatura conforme ilustra a Figura 42.

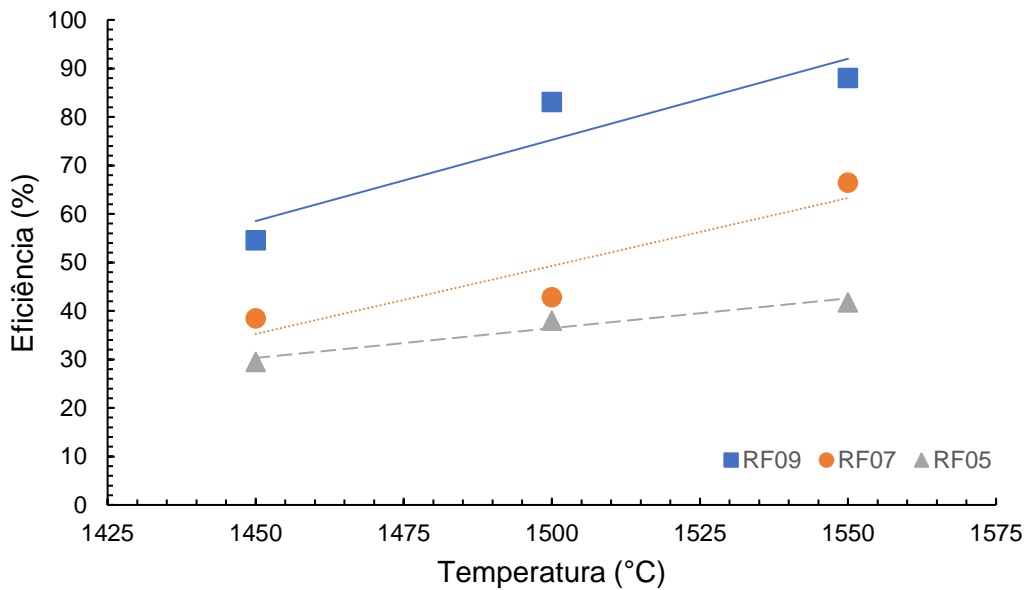


Figura 42. Eficiência de dessulfuração em função da temperatura (1450°C, 1500°C e 1550°C).

Na Figura 42 pode ser observado que, para os experimentos em questão, a eficiência da dessulfuração aumenta com o aumento da temperatura.

As misturas dessulfurantes apresentam a capacidade de dessulfuração e possuem como componente predominante o óxido de cálcio conforme a Equação 45.



Esta reação é endotérmica<sup>(3)</sup>, sendo assim, quanto maior a temperatura, mais o equilíbrio se deslocará para direita, ou seja, sentido em qual a dessulfuração é favorecida.

## 5.6 Análise por meio de *software* termodinâmico das fases presentes nas misturas dessulfurantes

Com o objetivo de avaliar e quantificar as fases sólidas e líquidas e observar qual a influência das mesmas na dessulfuração do ferro-gusa foram

calculadas as frações de fase líquida e sólida das misturas dessulfurantes através da termodinâmica computacional (FactSage), como mostra a Tabela 13.

As simulações das fases presentes nas misturas dessulfurantes foram realizadas tomando como base 100g de adição do resíduo, acrescido das respectivas quantidades de fluorita para se obter 5%, 7% e 9%. Essas simulações foram tomadas no módulo *Equilib* do FactSage utilizando as bases de dados FactPS e FToxid nas temperaturas de 1450°C, 1500°C e 1550°C. Entretanto, para efeito de apresentação dos dados, optou-se por fornecer os resultados em porcentagem.

Tabela 13. Quantidade em porcentagem de fases gasosas, líquidas e sólidas utilizando o *software* FactSage.

Mistura	Gás	Fase Líquida	Fases sólidas		
			CaO	MgO	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>
RF9_1450	39,1%	15,3%	45,6%	0,0%	0,0%
RF9_1500	39,1%	15,6%	45,3%	0,0%	0,0%
RF9_1550	39,1%	16,0%	44,8%	0,0%	0,0%
RF7_1450	39,1%	12,7%	46,0%	0,0%	0,0%
RF7_1500	39,1%	13,0%	45,7%	0,0%	0,0%
RF7_1550	39,1%	13,3%	45,4%	0,0%	0,0%
RF5_1450	39,1%	10,2%	46,4%	0,0%	0,0%
RF5_1500	39,1%	10,4%	46,2%	0,0%	0,0%
RF5_1550	39,1%	10,6%	46,0%	0,0%	0,0%
R1500	39,1%	3,5%	47,5%	0,2%	0,6%

É possível observar que as misturas simuladas apresentam cerca de 39%% de gases gerados devido a decomposição do carbonato de cálcio presente no resíduo entre 700 e 800°C. Além disso, observa-se que do material adicionado para a simulação, entre 3,5% e 16,0% estão na fase líquida, ou seja, como escória líquida no sistema durante a reação de dessulfuração. Por fim, observando os sólidos presentes, verifica-se que a concentração majoritária é de CaO sólido que se forma nas temperaturas simuladas, com valor em torno de 45%.

Pode ser observado também que, o aumento da eficiência de dessulfuração aumenta com o incremento de fase líquida presente nas misturas dessulfurantes avaliadas, isso devido ao aumento da temperatura e também ao aumento da concentração de fluorita adicionada. Grillo<sup>(92)</sup> obteve resultados

similares em pesquisa utilizando o resíduo de mármore para dessulfuração de ferro-gusa.

### 5.7 Concentração de equilíbrio do ferro-gusa.

A partir da Tabela 14 pode ser observado a concentração de equilíbrio do enxofre.

Tabela 14. Concentração de equilíbrio de enxofre do ferro-gusa para diferentes temperaturas obtida através de simulação no *software* FactSage.

Mistura	Seq
<b>RF9_1450</b>	8,99E-06
<b>RF9_1500</b>	1,42E-05
<b>RF9_1550</b>	2,15E-05
<b>RF7_1450</b>	1,12E-05
<b>RF7_1500</b>	1,78E-05
<b>RF7_1550</b>	2,72E-05
<b>RF5_1450</b>	1,45E-05
<b>RF5_1500</b>	2,31E-05
<b>RF5_1550</b>	3,55E-05
<b>R1500</b>	4,44E-05
<b>C1500</b>	4,27E-05

A partir da Tabela 14 pode-se verificar que termodinamicamente todas as composições das misturas dessulfurantes possuem capacidade para atingir equilíbrios de enxofre abaixo de 10ppm. Condição essa, necessária para algumas aplicações de aços.

Além disso, observa-se que a eficiência de dessulfuração obtida nos resultados experimentais não atingem os valores indicados na simulação. Isso pode estar atrelado a fatores cinéticos que impedem o estabelecimento do equilíbrio na reação de remoção de enxofre estudada.

Outros estudos<sup>(92,98, 99)</sup>, que utilizaram simulações para prever o enxofre de equilíbrio também obtiveram resultados similares em que fatores cinéticos podem afetar a eficiência de dessulfuração.

## 6 CONCLUSÃO

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

1. Através da caracterização física, química e mineralógica do resíduo, pode ser observado que aproximadamente 90% das partículas com diâmetro abaixo de 44 $\mu$ m. A difratometria de raios-X mostrou que o resíduo é composto por carbonato de cálcio. A análise de perda de massa apresentou que a perda está por volta de 42% e é devido a decomposição do carbonato presente.
2. O resíduo lama de cal apresentou 55% CaO em sua composição. Tendo em vista este teor, o resíduo pode ser uma alternativa para substituição da cal convencional no processo de dessulfuração do ferro-gusa;
3. As misturas com maior percentual de fluorita em suas misturas obtiveram as melhores eficiências de dessulfuração. A mistura (RF9\_1550) a que obteve a melhor eficiência, removendo 88%
4. O aumento da temperatura nos experimentos favoreceu a dessulfuração do ferro-gusa. O experimento a 1550°C e com 9% de CaF<sub>2</sub> apresentou a melhor eficiência.
5. A comparação entre a cal convencional e o resíduo de lama de cal mostrou que o resíduo se comporta de forma similar a cal habitualmente utilizada. A decomposição do carbonato presente no resíduo influenciou positivamente na eficiência de dessulfuração.
6. A simulação termodinâmica mostrou que o aumento da fração de fase líquida, devido a maior porcentagem de fluorita na mistura, influencia no mesmo sentido a eficiência de dessulfuração. Além disso, fatores cinéticos possivelmente afetaram os experimentos e por isso o teor de equilíbrio de enxofre no banho metálico encontrado na simulação não foram alcançados.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- 1- WORLD STEEL ASSOCIATION. **Infographics**, 2021. Disponível em: <https://www.worldsteel.org/publications>. Acesso em 31/08/2021.
- 2- WORLD STEEL ASSOCIATION. **Steel's contribution to a low carbon future and climate resilient societies**, 2021. Disponível em: <https://www.worldsteel.org>. Acesso em: 31/08/2021
- 3- CAMPOS, V.F. **Tecnologia de Fabricação do Aço Líquido**. Belo Horizonte: UFMG, 1985. Cap. 4. P. 76-113.
- 4- OETERS, F. **Metallurgy of steelmaking**. 2 ed. Berlin: Editora Druckzentrum Sutter Partner, Essen. 1994. 512 p.
- 5- LANNA, A. A. **Análise do comportamento do enxofre e de sua retenção pela escória no interior do alto-forno**. Dissertação (Mestrado em Metalurgia Extrativa) – Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1981.
- 6- NIEDRINGHAUS JC and FRUEHAN R.J. Reaction mechanism for the CaO-Al and CaO-CaF<sub>2</sub> desulfurization of carbon saturated iron. **Metallurgical Transactions B**. vol 19b. p. 261-268. 1988.
- 7- MACEDO, A. R. P. e VALENÇA, A. C. de V. **A indústria de papel no Brasil e no mundo: Uma visão geral**, S/D. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br>. Acesso em: 01/09/2021.
- 8- FALEIROS, M. **Brasil alcança a posição de quarto maior produtor mundial de celulose**, 2009. Disponível em: <http://www.revistaopapel.org.br/>. Acesso em: 02/09/2021.
- 9- GONÇALVES, J. L. M.; BENEDETTI, V. (Ed.). **Nutrição e fertilização florestal**. Piracicaba: Instituto de pesquisas e Estudos Florestais. p. 386-414. 2000.
- 10- BARRETO, V. C. DE M. **Resíduos de indústria de celulose e papel na fertilidade do solo e no desenvolvimento de eucalipto**. [s.1.] UNESP, 2008.

- 
- 11- D'ALMEIDA, M.L.O. **Celulose e Papel: tecnologia de fabricação de pasta Celulósica**. São Paulo, SENAI & IPT, v.1. 1981.
- 12- MITSUO, T.; SHOJI, T.; HATTA, Y.; ONO, H.; MORI, H.; KAI, T.  
Improvement of desulfurization by addition of aluminum to hot metal in the lime injection process. **Transactions of the Japan Institute of Metals**. v. 23, n. 12, p. 768-779, 1982.
- 13- TURKDOGAN, E. **Fundamentals of Steelmaking**. London: The Institute of Materials, 331p. 1996.
- 14- PRETORIUS, E. **Slags and the relationship with the refractory life and steel production**. LWB Refractories, 121p. 2002.
- 15- PRETORIUS, E. **Introduction to slag Fundamentals**. Process Technology Group – LWB Refractories. S/D.
- 16- GEYER, R. M. **Estudo sobre a potencialidade de uso das escórias de aciaria como adição ao concreto**. 2002, 170p. Tese (Doutorado em Engenharia) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre-RS, 2002.
- 17- ROSENQVIST, T. **Principles of extractive metallurgy**. Singapura: Mc Graw Hill, p. 295-323. 1988.
- 18- TURKDOGAN, E. T. **Fundamentals of steelmaking**., London: Institute of materials, 331p. 1996.
- 19- MILLS, K. C., **Structure of liquid slags**. In: Slag atlas. 2<sup>nd</sup> edition .Dusseldorf: Vereindeutscher Eisenhuttenleute, Chapter 9, p. 349-402. 1981
- 20- . SEETHARAMAM S., **Fundamentals of metallurgy**. CRC Press Boca Raton Boston New York Washington, DC. 574p. 2005.
- 21- EISENHUTTENLEUTE, V. D (VDEh), **Slag Atlas**. 2<sup>nd</sup> edition. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 616p. 1995.
- 22- MILLS, K. C., **The Estimation of Slag Properties**. In: Short course presented das part of Southern African Pyrometallurgy, 2011.

- 
- 23- MILLS, K. C. **Structure of liquid slags**. In: slag atlas. 2nd ed. Dusseldorf: Verein Deutsche Eisenhüttenleute, cap. 1, p. 1-8. 1891
- 24- TURKDOGAN, E. T.; FRUEHAN, R. J. **Fundamentals of iron and steelmaking**. 11. Ed. Pittsburgh: The AISE Steel Foundation, 1998.
- 25- PROCTOR, D. M.; SHAY, E. C.; FHELING, K. A.; FINLEY, B. L. Assessment of Human Health and Ecological Risks Posed by the uses of Steel-Industry Slags in the Environment. **Human and Ecological Risk Assessment: An international Journal**. Vol. 8. Nº 4. p 681-711, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/20028091057150>.
- 26- Departamento Nacional de Estradas de Rodagem - **DNER - EM 262/94. Norma rodoviária**. Procedimento. Emprego de escórias de aciaria em pavimentos rodoviários. 4p. 1994. Disponível em: <https://www.gov.br/dnit/pt-br>.
- 27- ALTUN, Í. A.; YILMAZ, Í. Study on steel furnace slags with high MgO as additive in Portland cement. **Cement and concrete research**. V.32, p. 1248-1249, 2002. Disponível em: [10.1016/S0008-8846\(02\)00763-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00763-9)
- 28- LIMA, L. A. **Hormigones com escórias de forno eléctrico como áridos: propriedades, durabilidade comportamento ambiental**. 1999. 243p. Tese de Doutorado em Engenharia, Universitat Politècnica de Catalunya, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports, Department D'Enginyeria de la Construcció, Barcelona, 1999.
- 29- GUMIERI, A. G. **Estudo da viabilidade técnica da utilização de escórias de aciaria do processo LD como adição em cimentos**. 2002. 226p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais – PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2002.
- 30- ROHDE, L. **Escória de aciaria elétrica em camadas granulares de pavimentos – estudo laboratorial**. 2002. 118p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre 2002.



- 
- 31- ROSSI, L. A. A escória de aciaria e a política ambiental da CST / Política de destinação de resíduo da CST. In: **Seminário de escória de aciaria**. Vitória. Jul. 2003.
- 32- POLISSENI, A. E. **Estudo da viabilidade técnica da utilização de escória de aciaria elétrica micronizada como material cimentício**. 2005. 220f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- 33- KOROS, P. J. Steel Pre-Treatment of Hot Metal. **The Making, Shaping and Treating of Steel**; Steelmaking and Refining Volume. 11<sup>a</sup>. Pittsburgh: The AISE Steel Foundation, cap.7, p. 413-429. 1998.
- 34- GEERDES, M. TOXOPEUS, H. VLIET, C. V. der. **Modern Blast Furnance Ironmaking: An Introduction**. 2. ed. London, 118p. 2009.
- 35- EISENHUTTENLEUTE, V. D (VDEh), **Slag Atlas**. 2<sup>nd</sup> edition. Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 616p. 1995.
- 36- MASSUCATO, C.J. **Utilização de escória de alto-forno à carvão vegetal como adição no concreto**. 2005. 105p. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
- 37- SMOLCZYK, H.G. Structure of slags and hydration of slag cements. In. **7<sup>th</sup> International congress chemistry of cement**, Paris, 1980, Proceedings. Paris, vol. I, p1-17. 1980.
- 38- CHIAVERINI, V. **Tecnologia Mecânica: Processos de Fabricação e Tratamento**. 2<sup>a</sup> edição. Makron Books. São Paulo, vol. 2. 315p. 1986.
- 39- GROOVER, M. P., **Fundamentals of modern manufacturing: materials, processes and systems**, 4<sup>th</sup> ed. pp 352-357, 2010.
- 40- GHOSH, A. **Secondary Steelmaking: Principles and Applications**. Boca Raton CRC Press LLC, 307p. 2001.

- 
- 41- KIRMSE, O. J. **Estudo do comportamento metalúrgico do reator kambara através de modelagem física**. 2006. 119p. Dissertação (Mestrado) – REDEMAT- Universidade Federal de Ouro Preto, 2006.
- 42- BARÃO, C. D. **Fabricação de aço em forno básico a oxigênio – LD**. ABM, 598p. 2008.
- 43- PRETORIUS, E. **The Effect of Fluorspar in Steel making slags**. Baker Refractories. 21p. S/D Acesso em: 20Jun. 2017.
- 44- LEMOS, L. R.; SILVA, I. A.; MANSUR, F. V., KIRMSE, O. J. Aumento da eficiência de dessulfuração do gusa líquido em um reator kambara. **Tecnologia Metalurgia Materiais e Mineração**, n.1 v. 8, p. 31-36, 2011.
- 45- NKK, Corporation; Mecha-Stir: **Mechanical Stirring desulfurization system with Impeller**, Anual Report 1999.
- 46- GAYE, H.; GATELLIER, C.; NADIF, RIBOUD, P.; SALEIL, J.; FARAL, M. Réaction métal-laitier et contrôle de la composition des inclusions résiduelles em métallurgie secondaire. In: **Clean Steel**, 3th, 1986, Balatonfured, Hungria.
- 47- GHOSH, A. and CHATTERJEE, A. **Ironmaking and Steelmaking: Theory and Practice**. PHI Learning Private Limited, New Delhi. 472p. 2008.
- 48- TAKANO, C., Termodinâmica de Cinética no Processo de Dessulfuração de Ferro e Aço, **Conferência Internacional sobre Dessulfuração e Controle de Inclusões da ABM**. Volta Redonda, RJ, pg 1-18. 1997.
- 49- KIRMSE, O. J.; BERNARDO, B. das C.; ANDREATTA, V. Avaliação da viabilidade de consumo de pré-cal no KR. In: **49° Aciaria, fundição e met. não ferrosos**. Proccedings ABM week 2018.
- 50- FINARDI, J., Revisão dos Processos e dos Reagentes para Dessulfuração de Ferro Líquido, **Conferência Internacional sobre Dessulfuração e Controle de Inclusões da ABM**. Volta Redonda, RJ, p.19-90. 1997.
- 51- DAMASCENO, E.C. **Disponibilidade, suprimento e demanda de minérios para metalurgia**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007.

- 
- 52- PRETORIUS, E. **Can Fluorspar be replaced in steelmaking?**. Baker Refractories. 21p. S/D.
- 53- CAMPOS, V. F. **Curso sobre pré-refino de ferro-gusa**. Belo Horizonte: UFMG, 119p, 1984.
- 54- MILLER, T. W. **Oxygen steelmaking processes**. The making, shaping and treating of steel. 11. Ed. Pittsburgh: The AISE Steel Foundation. Ch 9, p. 475-524 1998.
- 55- LUZ, A. B.(Ed.); LINS, F. A. F.(Ed). **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. 2.Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. 990p.
- 56- VISSER, H.; BOOM, R. Advanced process modelling of hot metal desulphurization by injection of Mg and CaO. **ISIJ International**, n.12, v.46, p.1772-1777, 2006.
- 57- BRAHMA DEO, ROB BOOM. **Fundamentals of steelmaking metallurgy**. Hertfordshire (UK): Prentice Hall International. Cap 6, p.188-205, 1993.
- 58- SESHADRI, V.; SILVA, C.; SILVA, I.; KRÜGER, P. A kinetic model applied to the molten pig iron desulfurization by injection of lime-based powders. **ISIJ International**. v. 37, n. 1, p. 21-30, 1997.
- 59- SILVA, Y, I A. **Estudo Físico-Químico da Dessulfuração do Gusa**. Dissertação (Mestrado). 1976, 116p. Universidade Federal de Minas Gerais, 1976, p.26-38.
- 60- TAKANO, C. Termodinâmica de cinética no processo de dessulfuração de ferro e aço. In: **conferência internacional sobre dessulfuração e controle de inclusões da abm**. 1997, Volta Redonda, Anais ABM, 1-18.
- 61- WILSON, G. W.; McLean, A.; **Dessulfurization of Iron and Steel and Sulfide Shape Control**, The Iron & Steel Society of AIME, Warrendale, USA,1980, pg 1-41.

- 
- 62- FINCHAM, C.J.B.; RICHARDSON, F.D. The behavior of sulphur in silicate and aluminate e melts. **Proceedings of the Royal Society of London A**, vol 223, n. 1152, p. 39-62, 1954.
- 63- ANDERSON, M.; JÖNSSON, P.; HALLBERG, M. Optimisation of ladle slag composition by application of sulphid capacity model. **Iron making and Steelmaking**. vol. 27, n. 4, p. 285-293, 2000.
- 64- SOSINSKY, D.J; SOMMERVILLE, I.D. The Composition and Temperature Dependence of the Sulfide Capacity of Metallurgical Slags. **Metallurgical Transactions B**, vol 17B, n. June, p. 330-337, 1986.
- 65- CARVALHO, J.; ASSIS, P.; FIGUEIRA, R.; CAMILO, R.; CAMPOS, V **Dados Termodinâmicos para Metalurgistas**. Belo Horizonte: UFMG, p. 391-392. 1997.
- 66- INOUE, R.; SUITO, H. Sulfur partitions between carbon-saturated melt and Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> Slags. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, vol. 22 p. 513-524, 1982.
- 67- SHI, C.; YANG, X.; JIAO, J.; LI, C; GUO, H. A Sulphid e Capacity Prediction Modelo CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ironmaking slags based on the íon and molecule coexistence theory. **ISIJ International**, n. 10, vol. 50, p. 1361- 1372, 2010.
- 68- COSTA E SILVA, A (1998). Notas de Aula. **Termodinâmica aplicada a Aciaria**. Disponível em: [https://equilibriumtrix.net/indice\\_termodinamica.html](https://equilibriumtrix.net/indice_termodinamica.html). Acesso em: 10/09/2020.
- 69- PRETORIUS, E. PRETORIUS, E. **The Effect of Fluorspar in Steel making slags**. Baker Refractories. 21p. S/D.
- 70- DUFFY, J. A.; INGRAM, M. D. Na interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 21, p. 373-410, 1976.
- 71- DUFFY, J. A. A review of optical basicity its applications to oxide systems. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, n. 16, v. 57, p. 3961-3970, 1993.

---

72- CRUZ, E. B. **Reações simultâneas de dessulfuração e desfosforação de ferro-gusa com escórias à base de CaO e BaO content MnO**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica – Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

73- SESHADRI, V.; DA SILVA, C. A.; DA SILVA, I. A.; KRUGER, P. A Kinetic model applied to the molten pig iron desulfurization by injection of lime-based power. **ISIJ International**, n. 1, vol. 37, p. 21-30, 1997.

74- Indústria Brasileira de Árvores – IBÁ (2015). **Relatório Anual**. 64 p. Disponível em: [http://iba.org/images/shared/iba\\_2015.pdf](http://iba.org/images/shared/iba_2015.pdf). Acesso em: 26/06/2017.

75- IBA. **Indústria Brasileira de Árvores**. Brasília: IBA, 2014. Disponível em: <https://iba.org/celulose-2>. Acesso em: 01/09/2020

76- RIBEIRO, A. P. **Avaliação do uso de resíduos sólidos inorgânicos da produção de celulose em materiais cerâmicos**. Tese (Doutorado em Engenharia) Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 141p. 2010.

77- SOUZA, R. G. **Estudo de pozolana autoclavada baseada em óxido de cálcio derivado da concha da ostra Crassostrea Gigas**. Florianópolis, UFSC, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, 2008., 71 p. Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

78- MAITAM, M. V. G.; COSTA JR., E. F.; COSTA, A. O. S. Modelagem fenomenológica e em regime estacionário do processo de recuperação Kraft. **Revista Enciclopédia Biosfera**, Goiania, vol. 8, n. 15, p. 2392-2402, 2012.

79- GARCÍA, R. et al. The pozzolanic proprieties of paper sludge waste. **Construction and Building Materials**, vol. 22, n. 7, p. 1484-1490, 2008.

80- CASTRO, F. ET al. Utilization of pulp and paper industry wastes as raw materials in cement clinker production. **International Journal of Materials Engineering Innovation**, v. 1, n° 1, p. 74-90, 2009.

- 
- 81- MARTINS, F. M. ET al. Mineral phases of Green liquor dregs, slacker grits, lime mud and Wood a shove a Kraft pulp and paper Mill. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 147, n. 1-2, p. 610-618, 2007.
- 82- NAIK, T. R.; FRIBERG, T. S.; CHUN, Y. M. Use of pulp and paper Mill residual solids in production of cellucrete. **Cement and Concrete Research**, vol. 34, n. 7, p. 1228-1234, 2004.
- 83- GUERRA, I. A. **Uso De Resíduos Industriais De Fábrica De Celulose E Papel Em Plantios De Eucalipto**. Tese (Livre Docência). Botucatu – SP, Faculdade de Ciências Agronômicas. 2007.
- 84- OLIVEIRA, E. C. (2009) **Tufas Cálcareas da Serra da Bodoquena**. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-graduação em Geoquímica e Geotectônica, Universidade de São Paulo – USP. 147p. 2009.
- 85- MARTINS, F. M. ET al. Mineral phases of Green liquor dregs, slacker grits, lime mud and Wood a shove a Kraft pulp and paper Mill. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 147, n. 1-2, p. 610-618, 2007
- 86- OLIVEIRA, H. A., CUNHA, E. S., GIBO, R. M., BRESSIANI, J. C. **Aproveitamento de resíduo do Processo de fabricação de papel em massas de revestimento tipo Semi Grés**. Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Florianópolis – SC. p. 201-210. 1999.
- 87- SIMÃO, LISANDRO. **Desenvolvimento e aplicação de ecoclínquer obtido a partir de resíduos do setor de papel e celulose**. (2016) Dissertação (Mestrado) – Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Criciúma – SC. 100p. 2016.
- 88- WOLFF, E. **O uso do lodo da estação de tratamento de água e resíduos de celulose (Dregs, Grits e lama de cal) na produção de cerâmica vermelha**. 2008 Tese (Doutorado)- Universidade federal de Minas Gerais-UFMG-Belo Horizonte - MG. 183p. 2008.

- 
- 89- SIMONETE, M. A., CHAVES, D. M., TEIXEIRA, C. F. A., MORO, L., NEVES, C. U. **Fornecimento De Cálcio Para Plantas De Eucalyptus Saligna Por Meio De Aplicação De Resíduo Industrial Lama De Cal.** *In: XXXII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo.* 37:1342-1351. 2013.
- 90- OLIVEIRA, H.A. **Estudo para reaproveitamento do resíduo lama de cal do processo KRAFT de fabricação de celulose e papel em cerâmicas de revestimento.** Dissertação (Mestrado) - São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares 2000.
- 91- AGUIAR, F.N. **Utilização de resíduo de mármore como dessulfurante de ferro-gusa.** 2011. Dissertação (Mestrado) – Instituto Federal do Espírito Santo. Vitória, 104p. 2011.
- 92- 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 Politécnica da Universidade de São Paulo. Programa de pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de materiais.
- 93- KOSSMANN, C. H. ; ZOTTICH, F. De S. ; BORGERT, C. H.; ROSSO NETO, L. ; JUNCA, E. ; OLIVEIRA, J. R. De ; TELLES, V. B. e GRILLO, F. F. . **Caracterização da lama de cal da indústria de celulose visando sua aplicação na indústria siderúrgica.** *In: 18º ENEMET, 2018, São Paulo. ABM Proceedings.* São Paulo: Editora Blucher, 2018. v. 18. p. 72-77.
- 94- OLIVEIRA, K. A., NAZÁRIO, B. I., DE OLIVEIRA, P. N., HOTZA, D, RAUPP-PEREIRA, F. **Industrial Wastes as Alternative Mineral Addition in Portland Cement and as Aggregate in Coating Mortars.** **Materials Research.** 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-1139> .
- 95- COLETI, J. L. ; GRILLO, F. F. ; OLIVEIRA, J. R. ; TENÓRIO, J. A. S. . **Caracterização do resíduo de mármore como componente de escórias dessulfurantes para aço.** *In: 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2014, Cuiabá. 21º CBECIMAT, 2014.* p. 4708-4715.

---

96- RODRIGUES, L. R.; FRANCISCO, M. A. C. O; SAGRILLO, V. P. D; LOUZADA, D. M; ENTRINGER, J. M. S. **Caracterização de resíduos sólidos da indústria de celulose tipo kraft visando sua aplicação no desenvolvimento de materiais cerâmicos**. 22º CBECiMat, 2016, Natal, RN p.750-760.

97- SHEVCHENKO, A., KIYASHKO, A., MAL'KOV, A. Influence of particle size of lime on effectiveness of pig iron desulphurization. **Steel in the USSR**, vol.14, n.3, p. 116-117, 1984.

98- COLETI, J. L. **Utilização de resíduo de mármore e de óxido de boro em escórias sintéticas dessulfurantes para aços**. 2015. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química. São Paulo – SP. 115 p. 2015.

99- PEZZIN, R. de O.; BERGER, A. P. L.; GRILLO, F. F.; JUNCA, E.; FURTADO, H. S.; OLIVEIRA, J. R. de. Analysis of the influence of the solid and liquid phases on steel desulfurization with slags from the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems using computational thermodynamics. **Journal of Materials Research and Technology-JMR&T**, vol. 9, p. 838-846, 2020.