

UTILIZAÇÃO DE CAULIM E RESÍDUO DE MÁRMORE NA DESSULFURAÇÃO DE FERRO-GUSA

Felipe Nylo de Aguiar ¹

Ranieri Silveira do Rosário ²

Jorge Alberto Soares Tenório ³

José Roberto de Oliveira ⁴

Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar a utilização de uma mistura de resíduo de mármore e caulim na dessulfuração de ferro-gusa. Para a realização deste trabalho foram utilizados: resíduo de mármore, caulim, fluorita e ferro-gusa. Em princípio foi realizada a caracterização do resíduo de mármore e do caulim por meio de suas análises químicas e granulométricas. Foram elaboradas quatro diferentes misturas, que foram adicionadas em um banho de ferro-gusa a 1.450°C com composição conhecida, além de um experimento adicional utilizando apenas cal e um outro utilizando apenas carbonato de cálcio. Amostras foram retiradas por meio de amostradores a vácuo e realizadas análises da variação de enxofre no banho. Pela análise dos resultados obtidos com as adições, pode-se constatar que o melhor resultado foi obtido quando se utilizou a mistura com resíduo de mármore e fluorita, superando os materiais geralmente utilizados nas empresas siderúrgicas, indicando a viabilidade da utilização do resíduo proposto na dessulfuração do ferro-gusa.

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

KAOLIN AND MARBLE WASTE APPLICATION IN HOT METAL DESULPHURISATION

Abstract

The objective of this paper is to study the utilization of a mixture of marble waste and kaolin in the hot metal desulphurisation. In this work, marble waste, kaolin, fluorite and pig iron were used. First it was done marble waste and kaolin characterization through their chemical analysis and particle size. Then it was elaborated four different mixtures which were added in a bath of pig iron at 1,450°C with known composition, besides the utilization of pure lime in an experiment and pure calcium carbonate in other one. Samples were collected by vacuum sampling and analysis to check the variation of sulfur in the bath was made. By analyzing the results of the additions, it can be seen that the best result was obtained when using the marble waste mixed with fluorite, surpassing the materials commonly used in steel companies, indicating the feasibility of using marble waste in the hot metal desulphurisation.

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

I INTRODUÇÃO

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

O enxofre presente no ferro-gusa é oriundo principalmente do coque, mas também pode estar presente no minério de ferro. A eliminação do enxofre no Alto Forno é bem expressiva devido ao ambiente redutor; entretanto, os teores de enxofre conseguidos no ferro-gusa líquido não atendem às especificações (~0,015%, chegando a 0,001% para aços especiais).⁽²⁾

¹ Mestrando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – IFES, Av. Vitória, 1729, Bairro Jucutuquara, Cep 29040-780, Vitória, ES, Brasil. E-mail: faguiar@ifes.edu.br

² Estudante de graduação do curso de Engenharia Metalúrgica – IFES, Av. Vitória, 1729, Bairro Jucutuquara, Cep 29040-780, Vitória, ES, Brasil. E-mail: ranieri.silveira@gmail.com

³ Professor Doutor e Titular do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – USP, Av. Prof. Mello Moraes, 2463, Cep 05508-030, Cidade Universitária, São Paulo, SP, Brasil. E-mail: jtenorio@usp.br

⁴ Professor Doutor e Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e Materiais – IFES, Av. Vitória, 1729, Bairro Jucutuquara, Cep 29040-780, Vitória, ES, Brasil. E-mail: jroberto@ifes.edu.br

Muitos materiais tem sido usados no processo de dessulfuração, com destaque para a cal. Este trabalho estuda a possibilidade da reutilização de resíduos do desdobramento do mármore. Foi também utilizado caulim, que contém SiO_2 , em torno de 40%, para verificar sua influência na dessulfuração de ferro-gusa. Ao mesmo tempo, este estudo contribui para a redução da degradação do meio ambiente, devido à redução da quantidade de resíduo a ser depositada no mesmo.

1.1 Resíduo de Mármore

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

As principais rochas carbonáticas abrangem calcários e dolomitos, que são rochas sedimentares compostas principalmente de dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, e calcita, CaCO_3 . As rochas carbonáticas constituem 50% ou mais dos minerais.⁽³⁾ Um exemplo de análise química de mármore é apresentado na Tabela 1. Este mármore foi extraído pela empresa capixaba Marsal S/A.

No mercado mundial de rochas ornamentais existe atualmente uma produção de mais de 90.000.000 t/ano, sendo os mármore responsáveis por cerca de 45% dessa produção. O Brasil está entre os 10 principais produtores, sendo o Espírito Santo o principal estado produtor.⁽⁵⁾ Porém, com uma grande produção, há também uma grande geração de resíduos. Considerando a produção brasileira em 2008 (7.800.000t)⁽⁶⁾ e que os mármore correspondem a 20% dessa produção,⁽⁷⁾ o País produziu um total de 1.560.000t de mármore. Considerando ainda que a taxa de geração de resíduos nas instalações de mármore é de cerca de 30%,⁽³⁾ chega-se a uma quantidade de 468.000t de resíduos de mármore gerados no referido ano.

1.2 Caulim

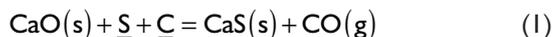
Os caulins são silicatos hidratados de alumínio, contendo outras substâncias sobre a forma de impurezas, como areia, quartzo e óxidos de ferro e titânio. A caulinita é o principal constituinte dos caulins e o termo caulim é usado tanto para denominar a rocha que contém a caulinita, quanto o produto resultante de seu beneficiamento.⁽⁸⁾

Basicamente, o caulim possui em sua composição química alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2). A Tabela 2 apresenta a composição química de um caulim extraído no Pará.

O caulim é um dos mais importantes e, provavelmente, um dos seis minerais mais abundantes do topo da crosta terrestre (profundidade até 10 metros), estando o Brasil entre os principais produtores do mundo.⁽¹⁰⁾ Este mineral industrial já tem aplicações em diversos setores, sendo o seu maior consumidor a indústria de papel, mas também com participação na indústria de cimento e indústria cerâmica.

1.3 Dessulfuração de Ferro-gusa

A dessulfuração do ferro-gusa é feita através da utilização de materiais como a barrilha (Na_2CO_3), o carbueto de cálcio (CaC_2) e a cal (CaO). Quando este processo acontece com o uso da cal, a reação de dessulfuração ocorre de acordo com a Reação global (1).⁽²⁾ Esta reação ocorre quando o oxigênio liberado pelo CaO , através da Reação (2) reage com o carbono dissolvido no gusa, de acordo com a Reação (3):



A premissa básica da dessulfuração do gusa é criar condições para que ocorra a formação do sulfeto em detrimento à formação de óxido. Um ambiente redutor favorece a formação do sulfeto e, por isso, as misturas dessulfurantes geralmente são constituídas do agente dessulfurante, um desoxidante e um fundente.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a elaboração deste trabalho foram desenvolvidas as seguintes etapas:

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

Tabela 1. Resultado da análise química dos mármore da Marsal S/A⁽⁴⁾

	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	RI	R ₂ O ₅	TiO ₂	CO ₂
%	38,00 a 49,80	3,60 a 13,60	0,20	0,06	1,50	0,03	0,01	44,60

Tabela 2. Composição química de um caulim da região do Rio Capim⁽⁹⁾

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	H ₂ O+	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
%	43,16	39,03	1,29	1,26	14,41	<0,01	0,01	0,13	0,01

2.1 Aquisição dos Materiais

Para a condução dos experimentos foram usados: 1) cadinhos de grafite-argila (Morganite Brasil); 2) resíduo de mármore (Mineração Capixaba); 3) caulim (Mineração Santa Bárbara do Paraíso); 4) fluorita, CaF_2 (ArcelorMittal Cariacica); e 5) ferro-gusa (ArcelorMittal Tubarão), com sua caracterização feita na própria empresa e os dados apenas informados.

2.2 Caracterização dos Materiais

Para a caracterização dos materiais utilizados neste trabalho foram feitas análises granulométrica e química. As análises granulométricas do resíduo de mármore e caulim seguiram as mesmas etapas. Inicialmente, os materiais foram secos em uma estufa, e separados em porções de 1,0 kg de cada material. Estes foram encaminhados a um peneirador para a realização das análises granulométricas, ficando aproximadamente 20 minutos no equipamento. A análise química do resíduo de mármore foi realizada no laboratório de análise química do IFES, pelo método de via úmida, e a análise do caulim fornecida pela empresa doadora do material, que realizou uma espectrometria de fluorescência de raios X.

2.3 Preparação das Misturas

A partir do resumo de operação do reator Kambara (KR) entre os dias 03 de outubro de 2007 e 03 de outubro de 2008 (Tabela 3), fornecido pela ArcelorMittal Tubarão (AMT), foi possível definir a massa de cal necessária para os experimentos de dessulfuração. Essa massa foi o valor do consumo específico médio por dessulfuração, que foi igual a 9,62 kg/t ou 0,962% da massa do gusa. Para facilitar os cálculos foi considerada igual a 1% da massa do gusa.

Tabela 3. Dados fornecidos pela ArcelorMittal Tubarão

RESUMO DE OPERAÇÃO DO KR		
Peso médio de reagente por dessulfuração	2.946,71	kg
Consumo específico médio por dessulfuração	9,62	kg/t
Enxofre inicial médio por dessulfuração	0,03251	%
Enxofre final médio por dessulfuração	0,00251	%
Tempo médio de tratamento por dessulfuração	29,35	Min
Tempo médio de agitação por dessulfuração	7,83	Min
Número de dessulfurações	3.000,00	-
Tempo total de tratamento	88.053,65	Min
Tempo total de agitação	23.503,22	Min
Total de gusa tratado	919.401,50	t
Total de consumo de cal	7.435.592,50	kg
Total de consumo de teste	381.860,75	kg
Total de consumo de fluorita	243.308,14	kg
Total de cal recebido no período	3.621.227,50	kg
Total de fluorita recebida no período	591.280,81	kg
Número total de tratamentos	3.063,00	-

Foram preparadas quatro misturas diferentes, considerado a proporção de 92% de CaO para 8% de CaF_2 e mantendo-se sempre a massa de CaO proporcional à massa do gusa. No caso da mistura Resíduo + CaF_2 + Caulim, além dos teores de CaO e CaF_2 foi considerado também um teor de 14% de SiO_2 a fim de avaliar a influência do aumento do teor deste óxido na dessulfuração junto ao CaF_2 . Além dessas quatro misturas, foram feitos experimentos adicionais, um utilizando apenas CaO e outro apenas carbonato de cálcio (CaCO_3). Todos os materiais utilizados nos experimentos foram adicionados na forma de pó sobre a superfície do banho metálico. Efetuados os cálculos, chegou-se às quantidades necessárias de cada material constituinte das misturas, conforme apresentado na Tabela 4.

2.4 Realização dos Experimentos

Os cadinhos contendo as amostras de gusa foram introduzidos em um forno elétrico tubular à resistência da marca INTI, modelo FE-1700, e aquecidos até a temperatura de 1.450°C, que foi a temperatura usada nos experimentos. No momento em que o forno foi ligado, iniciou-se a injeção de argônio no interior do tubo de alumina no qual o cadinho foi introduzido, na vazão de 6 NL/min com o objetivo de evitar a oxidação do banho e não comprometer a reação de dessulfuração. Verificada a completa fusão do gusa, foi retirada uma amostra com um amostrador a vácuo, apresentado na Figura 1, e, em seguida, adicionadas as misturas dessulfurantes. Observou-se que as adições do resíduo e do carbonato de cálcio causaram um grande borbulhamento no banho, provocando a sua agitação.

Foram retiradas amostras após 10, 20 e 30 minutos de adição, e encaminhadas para as análises químicas.

Tabela 4. Relações mássicas utilizadas (valores em gramas)

Mistura	Gusa	CaO	CaCO ₃	CaF ₂	Resíduo	Caulim	Total
M1	377,15	3,88	-	-	-	-	3,88
M2	390,50	-	7,18	-	-	-	7,18
M3	331,00	3,13	-	0,27	-	-	3,40
M4	375,00	-	6,34	0,31	-	-	6,65
M5	375,95	-	-	0,31	10,44	-	10,76
M6	341,00	-	-	0,30	6,26	6,56	13,12



Figura 1. Amostradores a vácuo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análises Químicas

A análise química do resíduo de mármore é mostrada na Tabela 5.

Tabela 5. Análise química do resíduo de mármore da Mineração Capixaba

Elemento	CaCO ₃	MgCO ₃	SiO ₂
%	59,70	37,20	2,50

Porém, quando este resíduo atinge o banho ocorre a decomposição dos carbonatos e a composição do resíduo passa a ser a apresentada na Tabela 6.

Tabela 6. Análise química do resíduo de mármore da Mineração Capixaba

Elemento	CaO	MgO	SiO ₂	CO ₂
%	34,02	18,72	2,50	43,60

Os 43,6% de CO₂ correspondem à perda ao fogo pelos carbonatos na calcinação. Nos cálculos das misturas dessulfurantes foram usados os valores da Tabela 6. Considerando apenas a massa de resíduo que atinge o banho, ou seja, apenas 56,4% da massa total, a composição do resíduo é: 61,6% de CaO, 33,9% de MgO e 4,5% SiO₂.

Como pode ser observado, o resíduo de mármore apresenta uma concentração de aproximadamente 19% de MgO, na forma de MgCO₃. Este óxido é normalmente

adicionado à escória para reduzir o desgaste do refratário da panela, o que não seria mais necessário caso fosse utilizado o resíduo de mármore como dessulfurante.

A análise química do caulim apresenta um teor de 48,66% de Al₂O₃ e 30,66% de SiO₂, conforme os valores dados na Tabela 7.

Pela análise da Tabela 7, nota-se que o caulim possui alto teor de SiO₂, o que não favorece a termodinâmica da dessulfuração. A presença desse material em misturas dessulfurantes pode sim, se adicionado em baixas quantidades, favorecer a cinética da dessulfuração pela diminuição da viscosidade da escória.

Já o Al₂O₃, em uma escória sintética, favorece a difusão de enxofre na camada contendo os produtos de reação. Testes de imersão do agente 3CaO.Al₂O₃ no banho metálico, conduzidos por Mitsuo et al.⁽¹¹⁾ mostram que o enxofre difunde mais facilmente na fase citada do que no CaO puro, melhorando a cinética da dessulfuração.

Segundo Niedringhaus e Fruehan,⁽¹²⁾ baixos teores de SiO₂ na escória aumentam a quantidade de fase líquida e fazem com que o CaS formado se dissolva na escória, não se solidificando em torno da partícula de CaO. Este processo é favorecido pela adição de CaF₂. Porém, à medida que o teor de SiO₂ aumenta, pode ocorrer a formação do silicato tricálcico (Ca₃SiO₅) em volta da partícula de cal, que impede que ocorra a reação de dessulfuração. O teor de SiO₂ no qual ocorre a formação de Ca₃SiO₅ depende da quantidade de CaF₂ e da temperatura.

Como a quantidade de SiO₂ é de 30,66%, a mistura contendo caulim pode favorecer a formação de Ca₃SiO₅, prejudicando a dessulfuração. Por meio das análises químicas do resíduo de mármore e caulim, é possível determinar a composição química de cada mistura (Tabela 8).

Tabela 7. Análise química do caulim da Mineração Santa Bárbara do Paraíso

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

Tabela 8. Composição química das misturas

Mistura	CaO	CaF ₂	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CO ₂	Outros	Total
M1	100,00% 3,88g							100,00% 3,88g
M2	56,00% 4,02g					44,00% 3,16g		100,00% 7,18g
M3	92,00% 3,13g	8,00% 0,27g						100,00% 3,40g
M4	53,38% 3,55g	4,66% 0,31g				41,95 2,79g		99,99% 6,65g
M5	33,04% 3,55g	2,88% 0,31g	18,18% 1,95g	2,43% 0,26g		42,34% 4,55g	1,13% 0,13g	100,00% 10,76g
M6	22,29% 2,13g	1,71% 0,30g	11,29% 1,17g	13,76% 2,17g	19,54% 3,19g	25,35% 2,73g	5,36% 1,43g	99,30% 13,12g

3.2 Análises Granulométricas

Algumas características dos materiais utilizados na dessulfuração devem ser levadas em consideração para maximizar a eficiência do processo, sendo a granulometria da partícula um fator importante, pois influencia a dissolução do agente particulado na escória de topo. A cal não dissolvida na escória de topo, por exemplo, não reage com o banho, reduzindo a eficiência da reação. Então, quanto menor a partícula, maior sua velocidade de dissolução na escória de topo.⁽¹³⁾

Kirmse⁽¹⁴⁾ estuda a influência do tamanho da partícula de cal sobre a taxa de dessulfuração do gusa líquido, cujos resultados são mostrados na Figura 2. Comparando esta figura, com os dados da granulometria do resíduo, mostrados na Tabela 9, pode-se notar que 97% das partículas do resíduo de mármore estão na faixa de 0,075 mm, o que possibilitará uma rápida dissolução e uma máxima taxa de dessulfuração para este material, principalmente para o caso em que este for adicionado em um sistema agitado, como na dessulfuração em KR, ou se o resíduo for injetado no banho.

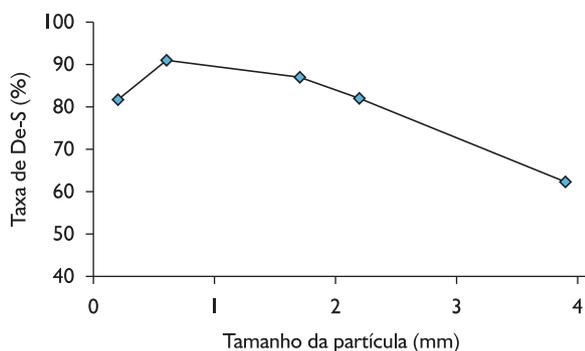


Figura 2. Influência do tamanho da partícula sobre a taxa de dessulfuração. Fonte: Adaptado de Kirmse⁽¹⁴⁾.

A Tabela 9 também apresenta a análise granulométrica do caulim, onde é possível notar uma maior variação no tamanho das partículas, com 44,87% na faixa de 0,075 mm e 87,34% delas abaixo de 0,6 mm.

Tabela 9. Análise granulométrica do resíduo de mármore e caulim

Peneiras (mm)	Resíduo de Mármore		Caulim	
	Peso (g)	Porcentagem (%)	Peso (g)	Porcentagem (%)
> 1,2	-	-	53,00	5,30
1,2	0,5052	0,05052	42,35	4,26
0,6	1,1241	0,11241	111,70	11,17
0,3	4,8273	0,48273	150,85	15,09
0,15	4,5940	0,45940	162,10	16,21
0,075	972,80	97,28	448,71	44,87
Perda de material	1,6		31,29	

3.3 Resultados dos Experimentos

Após realização dos experimentos e análise das amostras, obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Percentuais de enxofre após adição das misturas

Mistura	Enxofre Inicial	Enxofre Final	Mistura	Enxofre Inicial	Enxofre Final
M1	0,0310%	0,0270%	M4	0,0300%	0,0104%
M2	0,0300%	0,0261%	M5	0,0296%	0,0069%
M3	0,0280%	0,0200%	M6	0,0324%	0,0313%

A partir dos teores apresentados na Tabela 10 pode ser elaborada a Figura 3, que apresenta o percentual de dessulfuração conseguido por cada uma das misturas, possibilitando melhor análise e comparação dos resultados.

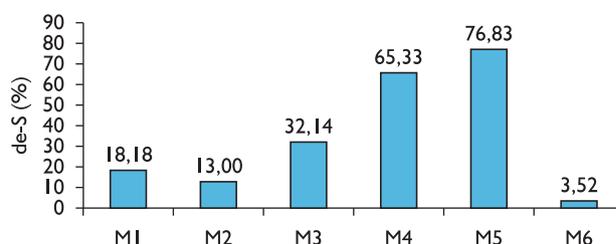


Figura 3. Evolução do teor de enxofre em relação ao tempo de tratamento.

Analisando a Figura 3, pode-se observar os experimentos 1 e 2, que utilizaram apenas CaO e apenas CaCO₃. O primeiro caso apresenta uma porcentagem de dessulfuração um pouco maior. Isto pode ter ocorrido porque o transporte de massa do enxofre do seio do metal até a partícula de cal, que é favorecido pela agitação provocada pela calcinação do CaCO₃, não é a etapa controladora. A agitação do banho provocada pela adição do resíduo e do carbonato de cálcio foi comprovada através de um grande borbulhamento na superfície do banho, causando a sua agitação.

Este fato comprova que, na ausência de CaF₂, a etapa controladora não é o transporte de massa do enxofre do metal até a interface com a cal, e sim o transporte de massa do enxofre através da camada de CaS sólida que se forma em volta das partículas de CaO, que não sofre alteração com a agitação provocada pela decomposição do CaCO₃. Ou então, considerando que a decomposição do CaCO₃ ocorre na superfície do banho, a agitação provocada não influencia em nada o processo.

Neste caso, o que prevalece com a adição do CaCO₃ no lugar do CaO, é a diminuição de temperatura maior com a adição do CaCO₃ (30°C, neste caso, contra 10°C no caso da adição do CaO). Mesmo a temperatura se recuperando rapidamente (em 10 e em 5 minutos, respectivamente), ocorre uma diminuição na porcentagem de dessulfuração.

Já no caso dos experimentos 3 e 4, que utilizaram $\text{CaO} + \text{CaF}_2$ e $\text{CaCO}_3 + \text{CaF}_2$, o segundo caso apresentou uma porcentagem de dessulfuração maior. Neste caso, a agitação provocada pela calcinação do CaCO_3 pode ter favorecido a dessulfuração, pois com a adição de CaF_2 , a camada de CaS que se formou em torno da partícula de cal estava líquida, não impedindo o transporte de massa do S até o CaO . Devido a este fato, ocorreu o melhor resultado obtido no experimento 4. Neste caso, a agitação provocada pela decomposição do CaCO_3 , favoreceu a cinética da dessulfuração.

Porém, a maior porcentagem de dessulfuração foi obtida no experimento 5, que utilizou Resíduo + CaF_2 , apresentando resultado superior a todos os outros.

Este resultado ocorreu devido à existência de SiO_2 no resíduo na quantidade de 2,5%, que, junto com o CaF_2 , criaram condições que proporcionaram que o enxofre entrasse em contato com o CaO .⁽¹²⁾ Isto porque a adição de CaF_2 e a presença de SiO_2 nos teores encontrados aumentaram a quantidade de fase líquida na escória, sem que ocorresse a formação de Ca_3SiO_5 .^(12,15) Isto fez com que o CaS formado se dissolvesse na escória não impedindo o transporte de massa do enxofre até a interface com o CaO , como afirmam Niedringhaus e Fruehan.⁽¹²⁾

Este processo facilita então a transferência de massa do CaS formado na escória, favorecendo a dessulfuração. Niedringhaus e Fruehan⁽¹²⁾ mostraram que 5% de CaF_2 , a 1.450°C , formam 20% de fase líquida, que é suficiente para evitar a precipitação de silicato tricálcico (Ca_3SiO_5), que interromperia a reação de dessulfuração.

O experimento 6, que utilizou Resíduo + Caulim + CaF_2 , apresenta o pior resultado. Este resultado pode ser atribuído à grande quantidade de SiO_2 presente no caulim. Segundo Niedringhaus e Fruehan,⁽¹²⁾ com o aumento do teor de SiO_2 provocado pela adição do caulim, ocorre a formação do Ca_3SiO_5 ,^(12,15) o que provavelmente aconteceu, diminuindo a eficiência de dessulfuração da mistura.

4 CONCLUSÕES

Pelos resultados dos experimentos realizados pode-se chegar às seguintes conclusões:

- a adição de CaO e CaCO_3 puros apresentam porcentagens de dessulfuração de 18% e 13%, respectivamente;
- a menor porcentagem de dessulfuração ocorrida com a utilização de CaCO_3 comparativamente com o CaO , deve-se à maior diminuição da temperatura com a adição CaCO_3 ;
- a adição de $\text{CaCO}_3 + \text{CaF}_2$ apresenta resultados melhores que adição de $\text{CaO} + \text{CaF}_2$ (65,33% e 32,14%, respectivamente), devido à melhoria do transporte de massa do enxofre no banho, através da agitação provocada pela calcinação do CaCO_3 , que na presença de fluorita é a etapa controladora da dessulfuração;
- a adição de Resíduo + CaF_2 apresenta o melhor resultado (76,83%) devido à formação de maior fase líquida proveniente da ação do CaF_2 e do SiO_2 do resíduo, que fez com que o CaS formado se dissolvesse na escória;
- a adição da mistura resíduo, caulim e CaF_2 apresenta o pior resultado (3,52%), devido à grande quantidade de SiO_2 presente no caulim, que favoreceu a formação da fase sólida Ca_3SiO_5 .

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, à ArcelorMittal Cariacica pela doação de fluorita, à empresa Mineração Santa Bárbara do Paraíso pelo caulim e à ArcelorMittal Tubarão, pelos dados fornecidos, pelo ferro-gusa e análises químicas.

REFERÊNCIAS

- 1 TURKDOGAN, E. T. *Fundamentals of steelmaking*. London: The Institute of Materials, 1996.
- 2 CAMPOS, V.c.f. *Tecnologia de fabricação do aço líquido*. 3..ed. Belo Horizonte: UFMG, 1985. V. I.
- 3 CHIODI FILHO, C. *Aspectos de interesse sobre rochas ornamentais e de revestimento*. Disponível em: <http://www.abirochas.com.br/rochas_ornamentais_02.php>. Acesso em: 4 maio 2009.
- 4 ARRIVABENE, D.; ALVES, G. F. *Estudo da utilização de resíduo de mármore como dessulfurante de ferro gusa*. 2008. 78 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Tecnologia em Processos Metalúrgicos) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo, Vitória, 2008.
- 5 CHIODI FILHO, C. *Informações mercadológicas de interesse para o projeto especificadores*. Disponível em: <http://www.sindirochas.com.br/arquivos/I_Seminario_Especificacao_Cid_Chiodi.pdf>. Acesso em: 9 maio 2009.
- 6 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. *Informe no 03/2009: Balanço das exportações e importações brasileiras de rochas ornamentais em 2008*. São Paulo, 2009.
- 7 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. *Informe no 022/2006: Aspectos de interesse sobre o mercado interno de rochas ornamentais e de revestimento*. São Paulo, 2006.
- 8 LUZ, A. B.; DAMASCENO, E. C. *Caulim: um mineral industrial importante*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1993.

- 9 CARNEIRO, B. S. et al. Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará. *Cerâmica*, v. 49, n. 312, p. 237-44, out.-dez. 2003. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132003000400008>
- 10 MÁRTINES, R. A. C. *Economia mineral do Brasil - 2009*. Brasília: DNPM, 2009.
- 11 MITSUO, T. et al. 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. 768-79, 1982.
- 12 NIEDRINGHAUS, J. C.; FRUEHAN, R. J. Reaction mechanism for the CaO-Al and CaO-CaF₂ desulfurization of carbon-saturated iron. *Metallurgical Transactions B*, v. 19, n. 2, p. 261-8, 1987. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02654211>
- 13 MUNDIM, M. J. *Tecnologia de fabricação do aço líquido: aciaria LD*. 2. ed. Belo Horizonte: UFMG, 1983.
- 14 KIMRSE, O. J. *Estudo do comportamento metalúrgico do "Reator Kambara" através de modelagem física*. 2006. 119 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Metalurgia) – Programa de Pós-Graduação da Rede Temática em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.
- 15 VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE. *Slag atlas*. 2. ed. Düsseldorf: Stahleisen GmbH, 1995.

Recebido em: 2/10/2011

Aprovado em: 18/3/2011