



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



Dissertação de Mestrado

“Caracterização, Beneficiamento e Reciclagem de Carepas Geradas em Processos Siderúrgicos”



Autor: Adriano Ferreira da Cunha

Orientador: Prof. Paulo Santos Assis



Fevereiro de 2006



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Adriano Ferreira da Cunha

**“Caracterização, Beneficiamento e Reciclagem de Carepas
Geradas em Processos Siderúrgicos”**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

Orientador: Prof. Paulo Santos Assis

Ouro Preto, Fevereiro de 2006.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado;

Ao professor Paulo Santos Assis, cuja orientação acadêmica me foi concedida;

À Rede Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT, pelo suporte acadêmico e financeiro aos trabalhos apresentados e publicados;

Às empresas: Vetorial Siderurgia, Gerdau – Barão de Cocais, RCM e Reciclos, pela oportunidade industrial ao desenvolvimento deste trabalho;

Aos professores membros da banca examinadora: Itavahn Alves da Silva e José Roberto de Oliveira, pela magnífica presença na avaliação desta dissertação;

Aos colegas e colaboradores que atuaram neste projeto: Gerson de Araújo Filho, Marcos Paulo Gomes Mol e Máximo Eleotério Martins;

Aos estimados professores: Cláudio Gouvêa dos Santos e Jorge Carvalho de Lena, obrigado novamente pela ajuda de vocês;

Ao Sr. Rafael do Centro de Apoio ao Estudante da UFOP, pela bolsa-alimentação concedida antes do início do curso;

Aos Srs. João Machado Coelho e família, José Geraldo Teodoro “in memoriam” e família, pelas amizades e prestezas oferecidas durante minha permanência em seus lares;

Ao estimado “irmãozinho”, Marcos Flávio de Oliveira, meus mais sinceros agradecimentos fraternos;

Aos queridos entes do Grupo Espírita de Fraternidade Jacó e Mateus, pelo precioso amparo e auxílio nas “renovações”;

Aos inúmeros colegas, familiares e colaboradores que contribuíram direta ou indiretamente ao desenvolvimento deste trabalho;

À Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, sem a qual não poderia tornar este tão sonhado e planejado investimento pessoal em realidade;

À histórica Ouro Preto, onde os melhores e piores acontecimentos de minha vida aconteceram nesses sete anos de permanência. Adeus e obrigado pelo aprendizado!

À minha namorada Áurea Teixeira, pela sua recente, importante e amável presença em minha vida;

À minha querida mãe, Marilene Crispim Ferreira, fonte de amor incondicional, apoio e esperança - te amarei sempre!

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	ii
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE NOTAÇÕES.....	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – OBJETIVOS	6
2.1 – Objetivo geral	6
2.2 – Objetivos específicos	6
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1 – Ferro-gusa: aspectos técnicos e econômicos	7
3.2 – Matérias-primas	11
3.2.1 – Minério de ferro.....	11
3.2.2 – Calcário.....	14
3.2.3 – Coque	15
3.3 – Ferro-gusa: aspectos técnicos.....	16
3.3.1 – Reações no interior do alto-forno.....	18
3.3.2 – Condições determinantes de silício e enxofre no gusa.....	21
3.4 – Dessulfuração.....	21
3.5 – Desfosforação.....	24
3.6 – Basicidade ótica	31
3.7 – Metalurgia secundária.....	34
3.8 – Elementos de liga.....	35
3.8.1 – Manganês.....	37
3.9 – Aço: aspectos técnicos e econômicos.....	38
3.10 – Barrilha	41
3.11 – Carepa	47
3.12 – Briquetagem.....	49

4 – PARTE EXPERIMENTAL.....	55
4.1 – Refino do ferro-gusa	55
4.2 – Caracterização.....	56
4.2.1 – Determinação da densidade	56
4.2.2 – Ensaio granulométrico	56
4.2.3 – Determinação de umidade e óleo.....	57
4.2.4 – Determinação dos óxidos de ferro	57
4.2.5 – Análise elementar.....	58
4.3 – Beneficiamento e briquetagem.....	58
4.4 – Reciclagem	59
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
6 – CONCLUSÕES	79
7 – RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	81
8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82
9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
10 – PUBLICAÇÕES	87
11 – ANEXOS	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ranking dos dez maiores produtores mundiais de aço bruto em 2004.	2
Figura 2 – Ranking dos dez maiores produtores mundiais de ferro-gusa em 2004.	3
Figura 3 – Ranking dos dez maiores consumidores de sucata em 2003.	4
Figura 4 – Ranking dos dez maiores produtores de aço bruto da América Latina.	5
Figura 5 – Evolução nacional de ferro-gusa a partir dos produtores independentes.	7
Figura 6 – Evolução das exportações brasileiras de ferro-gusa.	8
Figura 7 – Evolução nos preços dos principais insumos siderúrgicos.	8
Figura 8 – Dados da produção siderúrgica brasileira.	9
Figura 9 – Distribuição do fósforo por matéria-prima empregada na siderurgia.	14
Figura 10 – Esquema simplificado de um alto-forno.	17
Figura 11 – Gusa líquido sendo vertido nas lingoteiras de uma roda.	18
Figura 12 – Evolução do Kp em função da basicidade e da oxidação da escória.	25
Figura 13 – Diagrama de Ellingham simplificado para transformações do Fe e P.	30
Figura 14 – Evolução da basicidade ótica para os óxidos da tabela VIII.	34
Figura 15 – Esquema simplificado do processo BOF.	39
Figura 16 – Evolução dos teores dos elementos no LD.	39
Figura 17 – Fração de distribuição do fósforo em função da basicidade à 1200°C.	42
Figura 18 – Curvas da capacidade do fosfato em alguns sistemas.	43
Figura 19 – Curvas de isoatividade do P ₂ O ₅ para o sistema Na ₂ O-SiO ₂ -P ₂ O ₅ à 1200°C.	45
Figura 20 – Carepas na superfície e eliminadas do tarugo de aço.	48
Figura 21 – Tipos aglomeração de partículas finas com aplicação de pressão.	50
Figura 22 – Fluxograma simplificado do beneficiamento da carepa.	59
Figura 23 – Esquema da produção dos briquetes de carepa.	60
Figura 24 – Operação de refino e gusa refinado sendo vertido nas lingoteiras.	62
Figura 25 – Comparação dos principais elementos do gusa antes e depois do refino.	63
Figura 26 – Briquetes de carepa fabricados e suas dimensões.	66
Figura 27 – Frações da carepa oriunda pátio de resíduos abaixo de 1,0mm.	67
Figura 28 – Distribuição granulométrica simples e acumulada da carepa do LC.	68
Figura 29 – Distribuição granulométrica simples e acumulada da carepa de laminação.	68
Figura 30 – Representação relativa dos teores das espécies de ferro nas carepas.	71
Figura 31 – Gráfico da variação do teor de Al ₂ O ₃ contido nas escórias do LD.	76
Figura 32 – Gráfico da variação do teor de CaO contido nas escórias do LD.	76

Figura 33 – Gráfico da variação do teor de FeO contido nas escórias do LD.....	76
Figura 34 – Gráfico da variação do teor de MgO contido nas escórias do LD.....	77
Figura 35 – Gráfico da variação do teor de MnO contido nas escórias do LD.	77
Figura 36 – Gráfico da variação do teor de P₂O₅ contido nas escórias do LD.	77
Figura 37 – Gráfico da variação do teor de SiO₂ contido nas escórias do LD.....	78
Figura 38 – Gráfico da variação do teor de S contido nas escórias do LD.	78
Figura 39 – Gráfico da variação da basicidade das escórias do LD.....	78
Figura 40 – Resumo do pedido nacional de patente para "método de desfosforação de um ferro-gusa fundido".	89
Figura 41 – Resumo do pedido nacional de patente para "composição de fundente em partículas, processo para dessulfurar e/ou desfosforar aço fundido e processo para vaziar continuamente metal fundido em um molde".	89
Figura 42 – Resumo do pedido nacional de patente para "processo de desfosforação de dessulfuração contínua de ferro-gusa e ferro ligas".	90
Figura 43 – Resumo da patente para "processo para aumentar a quantidade de agente de resfriamento no decorrer do refino do ferro-gusa".	90
Figura 44 – Resumo do pedido nacional de patente para "processo de descarburização de desfosforação de um metal fundido".	91
Figura 45 – Resumo do pedido nacional de patente para "processo de desfosforação de dessulfuração de ligas no estado líquido contendo teores de 5% a 85%".	91
Figura 46 – Resumo do pedido nacional de patente para "processo de descarburização do ferro-manganês".	92
Figura 47 – Resumo do pedido nacional de patente para "processo para dessulfuração de desfosforação do ferro-gusa".	92
Figura 48 – Resumo do pedido nacional de patente para "processo para impedir a sobre-espumação no refino de ferro bruto para dar aço e diminuir o teor de fósforo, composição e dispositivo para a execução do processo".	93
Figura 49 – Resumo do pedido nacional de patente para "agente e processo de tratamento para metais ferrosos em fusão".	94
Figura 50 – Resumo do pedido nacional de patente para "mistura dessulfurante para adição em panela de gusa".	94
Figura 51 – Características físico-químicas da barrilha.....	95
Figura 52 – Características físico-químicas da barrilha leve.....	95
Figura 53 – Características físico-químicas da barrilha densa.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Teor médio de ferro contido nos principais minérios de ferro.	11
Tabela II – Composição química média de alguns minérios de ferro.	12
Tabela III – Produção mundial de minério de ferro em 2003.	13
Tabela IV – Tipos de calcário.	15
Tabela V – Composição média do coque.	16
Tabela VI – Composição média das cinzas do coque.	16
Tabela VII – Composição química típica dos principais ferros-gusa comerciais.	18
Tabela VIII – Parâmetros e resultados sobre alguns óxidos.	33
Tabela IX – Composição química típica de uma escória do LD.	40
Tabela X – Dados termodinâmicos para as principais reações de refino.	40
Tabela XI – Valores de densidade para algumas espécies de ferro.	49
Tabela XII – Exemplos de aglutinantes.	50
Tabela XIII – Força necessária para compressão de alguns materiais.	53
Tabela XIV – Limites de velocidade periférica para alguns materiais.	54
Tabela XV – Especificações das peneiras empregadas no ensaio granulométrico.	57
Tabela XVI – Dados do refino da panela do alto-forno I.	61
Tabela XVII – Dados sobre alguns materiais utilizados no refino.	65
Tabela XVIII – Preço do ferro-gusa, por tonelada (frete incluso).	66
Tabela XIX – Valores de densidade para as carepas beneficiadas e briquetadas.	66
Tabela XX – Valores de absorção de água para os briquetes.	67
Tabela XXI – Parâmetros da planta de beneficiamento (forno rotativo).	69
Tabela XXII – Parâmetros da planta-piloto de briquetagem.	69
Tabela XXIII – Quantificação dos teores de água e óleo presentes nas carepas.	70
Tabela XXIV – Quantificação dos óxidos de ferro presentes nas carepas.	70
Tabela XXV – Análise elementar das carepas beneficiadas.	71
Tabela XXVI – Valores de pH para os ensaios de lixiviação e solubilidade.	72
Tabela XXVII – Resultados dos parâmetros inorgânicos obtidos do ensaio de lixiviação.	72
Tabela XXVIII – Resultados dos parâmetros elementares obtidos do ensaio de solubilização.	73
Tabela XXIX – Especificação dos bags carregados no LD.	74
Tabela XXX – Resultados da composição química da escória do LD.	74
Tabela XXXI – Dados termodinâmicos para algumas das reações de refino.	96

LISTA DE NOTAÇÕES

PPC	perda por calcinação
AF	alto-forno
LC	lingotamento contínuo
AA	absorção atômica
ICP	plasma por acoplamento indutivo
BOF	forno básico a oxigênio
FEA	forno elétrico a arco
ΔG	variação da energia livre de Gibbs
Pf	ponto de fusão
Pe	ponto de ebulição
K_p	constante de equilíbrio
Fe_T	ferro total
T	temperatura absoluta
R	constante dos gases
p.NE	páginas não-enumeradas
t	tonelada
a	atividade raultiana
h	atividade henriana
f	coeficiente de atividade henriana
p	pressão parcial
x	fração molar
γ	coeficiente de atividade raultiana
ρ	densidade
μ	média aritmética
σ	desvio-padrão

RESUMO

Nos últimos anos, a fabricação de ferro e aço tem sido motivo de orgulho para a siderurgia nacional com grandes crescimentos e investimentos nesse ramo de atividade. Pela primeira vez na história, o mundo presenciou a transposição da marca de um bilhão de toneladas de aço bruto produzidos ao longo de um ano, por todas as empresas do mundo desse setor em 2004. A China, como bem conhecida pelas comunidades científica e de negócios, ainda mantém sua liderança com uma produção de mais de duzentos milhões de toneladas desse metal por ano. Entretanto, o Brasil também tem mostrado seu grande potencial com esse produto, estando em oitavo lugar entre os maiores produtores, alcançando uma produção de quase trinta e três milhões de toneladas no mesmo ano. Ademais, considerando-se a fabricação e a exportação de ferros primários, nosso país tem se destacado mais ainda no cenário mundial, de acordo com o dados fornecidos pelo relatório do *International Iron & Steel Institute*.

Ferro-gusa e ferro-esponja são os tipos de ferro primário empregados nas aciarias. Apesar do consumo de sucata estar crescendo em todo mundo, o ferro-gusa é ainda o material metálico mais utilizado nas plantas de fabricação do aço. Esse tipo de ferro primário é produzido principalmente através da redução de minérios de ferro dentro de altos-fornos que por sua vez, não são capazes de remover as impurezas que sempre acompanham as matérias-primas carregadas dentro desses reatores. Portanto, anterior à maioria das operações de fabricação do aço, o ferro-gusa precisa ser tratado previamente para se remover importantes quantidades de elementos que são nocivos às propriedades do aço. O fósforo e o enxofre estão entre essas impurezas deletérias onde, na maioria dos casos, é necessária a manipulação de mais de um material ou estágio de refino até que suas quantidades possam estar dentro de uma faixa aceitável para os próximos estágios da fabricação.

Crescentes investimentos em tecnologia e novos materiais têm levado empresas a pensar não só em novas rotas de melhoramento de produto a um custo mais baixo, mas também, em planejar uma gestão ambiental mais responsável tendo em vista a grande variedade e quantidade de resíduos e efluentes que são gerados nesses processos.

Dessa forma, o principal objetivo deste trabalho visou a reciclagem de um resíduo siderúrgico a fim de ser empregado nas operações de desfosforação do gusa e/ou fabricação do aço. Para tal, este projeto foi dividido em duas fases assim denominadas: revisão e inovação. Na primeira delas, um trabalho de acompanhamento das operações de redução e refino do ferro-gusa foi feito com o apoio de uma usina siderúrgica não-integrada. Foram

investigados alguns parâmetros que influenciaram no grau de desfosforação dos banhos metálicos, onde materiais tradicionais e usualmente utilizados, como o minério de ferro e a cal foram empregados em tais operações nas panelas de gusa da empresa. Na fase inovação, o procedimento foi realizado mediante o beneficiamento e a briquetagem de carepas oriundas das operações unitárias de laminação e lingotamento contínuo, onde o material processado puro e com barrilha, em presença de um ligante inorgânico, foi testado industrialmente com diferentes massas e composições, em corridas alternadas no LD de uma aciaria de uma usina integrada.

Os resultados da fase revisão confirmaram as condições teóricas necessárias acerca dos processos de desfosforação de banhos metálicos, ou seja, a presença de um alto potencial de oxigênio, alta basicidade da escória e a necessidade de baixas temperaturas no banho. Os resultados da fase inovação mostraram que a carepa é um resíduo industrial passível de reciclagem, onde o seu beneficiamento através de fornos rotativos e briquetagem pode ser facilmente realizado, minimizando ou eliminando o custo com a armazenagem do resíduo, reduzindo eventuais impactos ambientais pela sua disposição, agregando valor ao co-produto em questão e gerando receita para as empresas do setor com o novo produto, substituindo parcialmente tanto a sucata como adições no processo de fabricação do aço.

ABSTRACT

In the last years, iron and steelmaking have been a motive of pride for the national siderurgy with high growths and investments in this field. For the first time in steel history, the world has reported the figure transposition of one billion tons of crude steel in a one-year overall companies production in 2004. China, as well known by the scientific and business community, still keeps its leadership on manufacturing with more than two hundred millions tons of such metal per year. However, Brazil is also showing its great potential with that sort of product, being within the most iron and steel makers, eighth-ranked, reaching the production of almost thirty-three million tons in the same year. Furthermore, concerning the manufacturing and exportation of primary irons, Brazil has even been standing out in the worldwide scene, according to the International Iron & Steel Institute report.

Pig and sponge iron are the type of primary irons employed on steel mills. Although the scrap consumption is increasing all over the world, pig iron still is the most used metallic material on steelmaking plants. That sort of primary iron is mainly produced through the reduction of iron ores inside blast furnaces, which are unable to remove the impurities that often follow the raw materials fed into those reactors. Therefore, prior the most steelmaking operations, the pig iron has to be treated previously in order to take off important amounts of elements which are harmful to steel properties. Phosphorous and sulfur are among these deleterious impurities where, in the most cases, it is necessary to handle more than one material or refining stage until their contents could be within an accepted range for the following manufacturing steps.

Rising investments on technologies and new materials have led companies to think not only of new routes for improving products at a lower cost, but also thinking of a more responsible environmental management, planning it, since the great variety and quantity of wastes and effluents that are generated in those processes.

Then, the major of this research aimed the recycling of a steelmaking waste in order to be employed on pig iron desphosphorization operations and/or steelmaking processes. For that, this project was split into two stages, thus denominated: revision and innovation. In the first of them, an accompanying work of reduction and refining operations of pig iron was done with the support of a non-integrated ironmaking company. Some parameters related to the degree of desphosphorization of metallic baths were investigated, where traditional and usually used materials as iron ore and lime, were employed on such operations at the mill's pig iron ladles. In the innovation stage, the proceeding was carried out mediating the

improvement and recycling of scales raised from the unit operations of rolling and continuous casting, where the processed, pure and with soda ash material, in the presence of an inorganic binder, was industrially tested, applying several masses and compositions in alternated LD heats of an integrated steelmaking plant.

The results of the revision stage confirmed the main theoretical conditions about the desphosphorization processes of metallic baths, that is, the presence of a high oxygen potential, high basicity of slag and the necessity of low bath temperatures. The innovation stage results showed that the scale is an industrial waste passive of recycling, where its improvement through rotating ovens and briquetting can be easily realized, diminishing or eliminating the cost with the waste storage, reducing eventual environmental impacts for its disposal, aggregating worth to the co-product in reference and generating incomes for the alike companies with the new product, replacing partially either the scrap or the additions on steelmaking processes.

1 – INTRODUÇÃO

No atual estágio de desenvolvimento da sociedade, é impossível imaginar o mundo sem o uso do aço. A produção desse material é um forte indicador do estágio de desenvolvimento econômico de um país, pois seu consumo cresce proporcionalmente à construção de edifícios, fabricação de veículos, instalação de meios de comunicação e produção de equipamentos domésticos e industriais. Esses produtos já se tornaram comuns em nosso cotidiano, mas fabricá-los exigem técnicas que devem ser renovadas. E é por isso que se constata o crescente investimento das siderúrgicas em pesquisa^[1].

Aço é uma liga de ferro e carbono contendo menos de 2% de carbono e pequenas quantidades de elementos como silício, manganês, fósforo e enxofre, que juntos não excedem a 1% do total. A invenção desse material é geralmente atribuída ao britânico Henry Bessemer em 1856, onde sob patente, fundou a *Bessemer Steel Company*, na cidade de Sheffield na Inglaterra. Através desse método, empregava-se um sopro de ar para oxidar os elementos do ferro-gusa (tipo de ferro primário produzido em altos-fornos) para então, resultar em aço^[2]. Um século e meio depois, em comparação às outras indústrias de base, poucas inovações foram feitas nesse ramo de atividade.

Atualmente existem duas rotas básicas para a fabricação do aço: através de fornos a oxigênio (BOF) e fornos elétricos (EAF), onde o primeiro corresponde a aproximadamente 60% de todo aço que é produzido no mundo. No Brasil, os BOF's são mais representativos, respondendo por aproximadamente 80% de todo aço bruto que é produzido. Apesar das pequenas quantidades de elementos residuais que constituem essa liga, suas propriedades são fortemente influenciadas pelas suas presenças. Dentre os elementos deletérios está o fósforo, cujo teor afeta o desempenho mecânico dos aços tornando-os frágeis.

Para que ocorra a desfosforação, são necessárias três condições básicas durante o tratamento do banho metálico: (1) elevado potencial de oxigênio, (2) alta basicidade da escória e (3) baixas temperaturas. O potencial de oxigênio nesse caso, é explicado pelo grau de oxidação da escória que é principalmente representado pelo teor de FeO contido na mesma. Condição essa, representada pela equação 1, onde ocorre a oxidação do fósforo. Entretanto, é sabido que esse estado de oxidação é termodinamicamente desfavorável e assim, a presença de uma escória básica torna-se imprescindível para captar rapidamente em sua interface, através de processos difusionais com o metal fundido, o P₂O₅ que é momentaneamente formado (equação 2). A baixa temperatura do banho metálico também favorece a primeira equação e portanto, a taxa de desfosforação do sistema é maximizada^[3, 4].



Em 2004, o mundo presenciou pela primeira vez na história do setor a transposição da marca de um bilhão de toneladas de aço bruto produzidos em todo o mundo ao longo de um ano, onde o Brasil ocupa posição privilegiada sendo o oitavo maior produtor com 32,9 milhões de toneladas (figura 1) e quinto em ferro-gusa com 34,6 milhões de toneladas (figura 2)^[2]. O faturamento acumulado até Agosto de 2005 superou os 13 bilhões de dólares, com perspectiva de crescimento de 5% ao final do mesmo ano^[1]. Com a crescente demanda por produtos feitos de ferro e aço, as indústrias siderúrgicas aumentaram a produção, gerando em contrapartida problemas devido à grande quantidade de resíduos e efluentes gerados em seus processos.

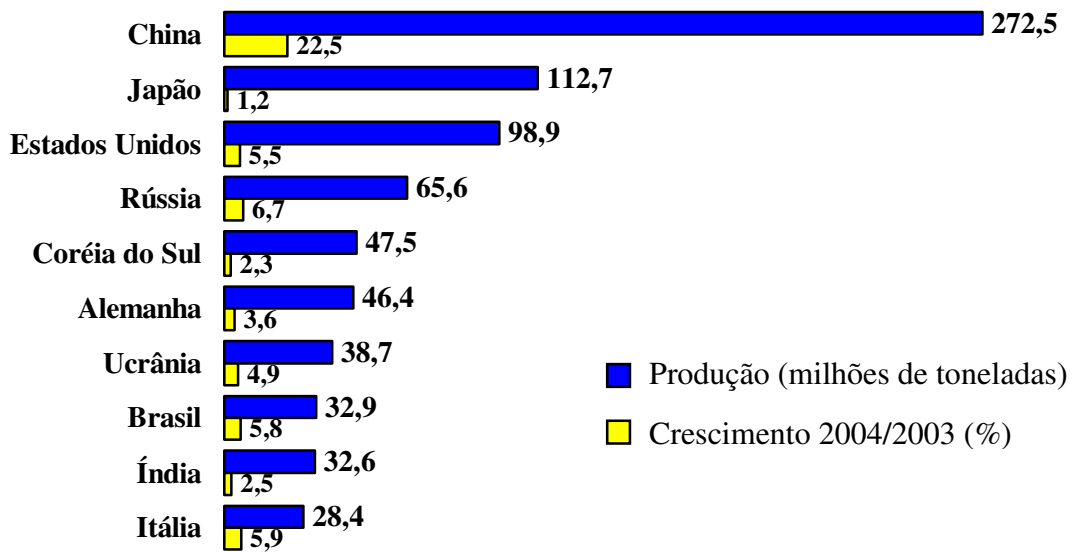


Figura 1 – Ranking dos dez maiores produtores mundiais de aço bruto em 2004^[2].

Hoje a preocupação e a necessidade de aplicarmos as diretrizes ambientais no contexto produtivo de qualquer empresa é uma realidade no cenário mundial. Inicialmente, com o advento das certificações ISO 14000, procurava-se enquadrar os limites de poluição às normas que regulamentam e fiscalizam o meio-ambiente, eximindo-se dessa maneira, de eventuais penalidades aplicadas pelos órgãos competentes. Ademais, constata-se também a tendência nas empresas de adotarem uma política de gestão de resíduos no sentido de não

somente se eximirem dos parâmetros exigidos pela legislação, mas principalmente, do reaproveitamento desses materiais. Sua comercialização e emprego em diversos seguimentos industriais têm levado as organizações a uma nova ideologia sobre a questão do gerenciamento desses co-produtos, onde a geração de receita através da sua reciclagem, substituindo parte das matérias-primas até então aplicadas nos próprios processos têm contribuído bastante para a expansão dessa prática.

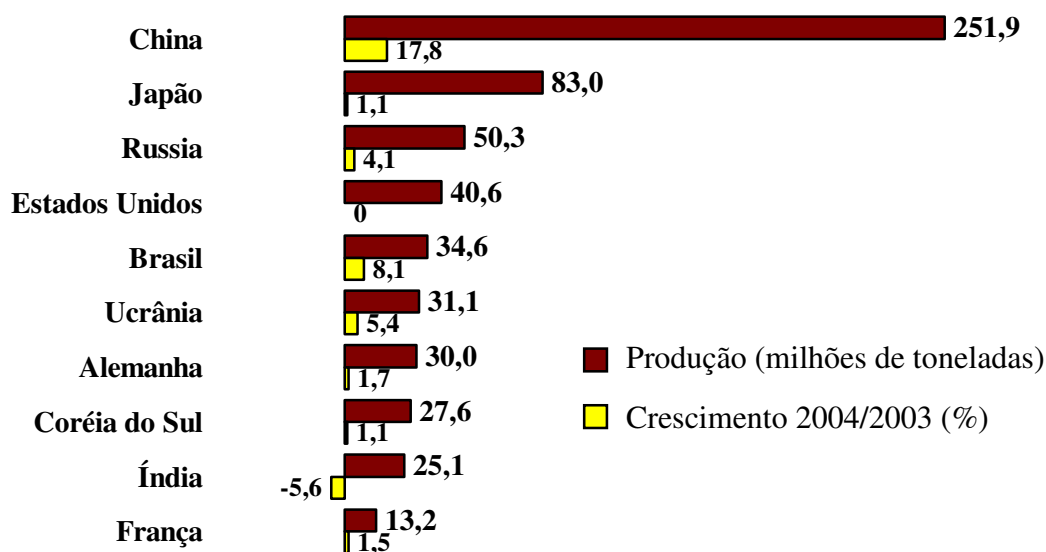


Figura 2 – Ranking dos dez maiores produtores mundiais de ferro-gusa em 2004^[2].

Dados apontam que em 2004 a indústria do aço produziu 13,5 milhões de toneladas de resíduos, uma média de 435kg/t de aço produzido. A Fundação Estadual do Meio Ambiente de Minas Gerais (FEAM) concluiu sua pesquisa com dados de 586 empresas de médio e grande portes instaladas no Estado, tradicional pólo siderúrgico. Os resultados apontaram 15,2 milhões de toneladas de resíduos gerados no intervalo de um ano. Desse total, cerca de 10 milhões de toneladas foram classificadas numa listagem para base dos cálculos, cujos resultados mostraram a forte presença da indústria metalúrgica.

As escórias de alto-forno e de aciaria contribuíram com 43,7% da listagem, em seguida vieram os resíduos de minerais não-ferrosos (23,6%) e sucata de metais ferrosos (10,9%). Em outras palavras, a metalurgia foi responsável por 78,2% do total de resíduos gerados pela indústria mineira. Mesmo com a preocupação das usinas em elevar os índices de “ecoeficiência”, os anos de atividade sob uma legislação ambiental ainda incipiente criaram enormes passivos ambientais na siderurgia. Hoje, o controle efetivo da contaminação de solos

e lençóis freáticos ainda é um desafio para o setor, que assume sua culpa e vem fazendo a sua parte^[5].

Dentre os resíduos ferrosos está a carepa, co-produto oriundo da oxidação da superfície do aço quando submetido ao gradiente térmico, meio corrosivo ou simples ação do tempo. Provém basicamente das operações unitárias de lingotamento contínuo e laminação, e é constituída por óxidos de ferro na forma de wustita (FeO), hematita (Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄), cuja disposição em pátios de resíduos deve ser cuidadosamente realizada seguindo-se as normas ambientais pertinentes, visto que podem ser classificados como resíduos perigosos (Classe I, NBR 10004:2004)^[6, 7]. Esse material pode ser empregado como carga metálica, substituindo parte da sucata que é empregada nas tradicionais operações de refino, aliviando-se desta forma, custos adicionais provocados pelas oscilações de preço decorrente da demanda que este insumo possui no mercado mundial. Entretanto, há poucos estudos no sentido de se viabilizar sua reciclagem, agregando valor ao co-produto em questão. As figuras 3 e 4 a seguir, ilustram quais foram os maiores consumidores de sucata em 2003 e o ranking dos dez maiores produtores de aço bruto da América Latina entre Janeiro de Outubro de 2005.

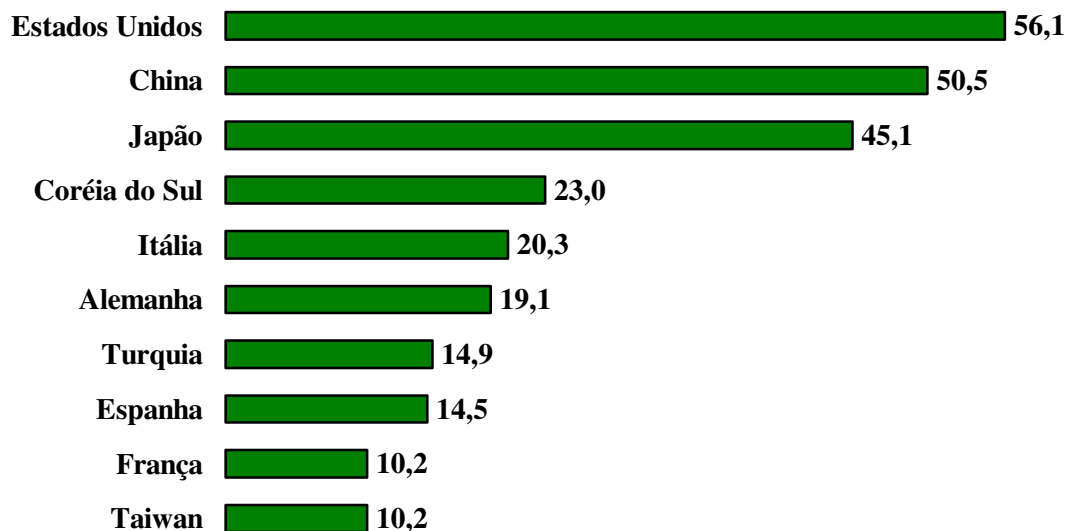


Figura 3 – Ranking dos dez maiores consumidores de sucata em 2003, em Mt^[2].

Nesse contexto, foi desenvolvido através desta dissertação, um produto atinente à capacidade de refino de banhos metálicos; particularmente no que diz respeito à capacidade de desfosforação. Tal procedimento foi realizado mediante o beneficiamento e a briquetagem de carepas da própria empresa, onde a geração de receita através de sua reciclagem,

minimizando eventuais impactos ambientais pela sua disposição e substituindo parte das matérias-primas empregadas no processo de fabricação do aço, mostrou-se como uma alternativa viável e inovadora do ponto de vista da aglomeração do resíduo e composição final do produto.

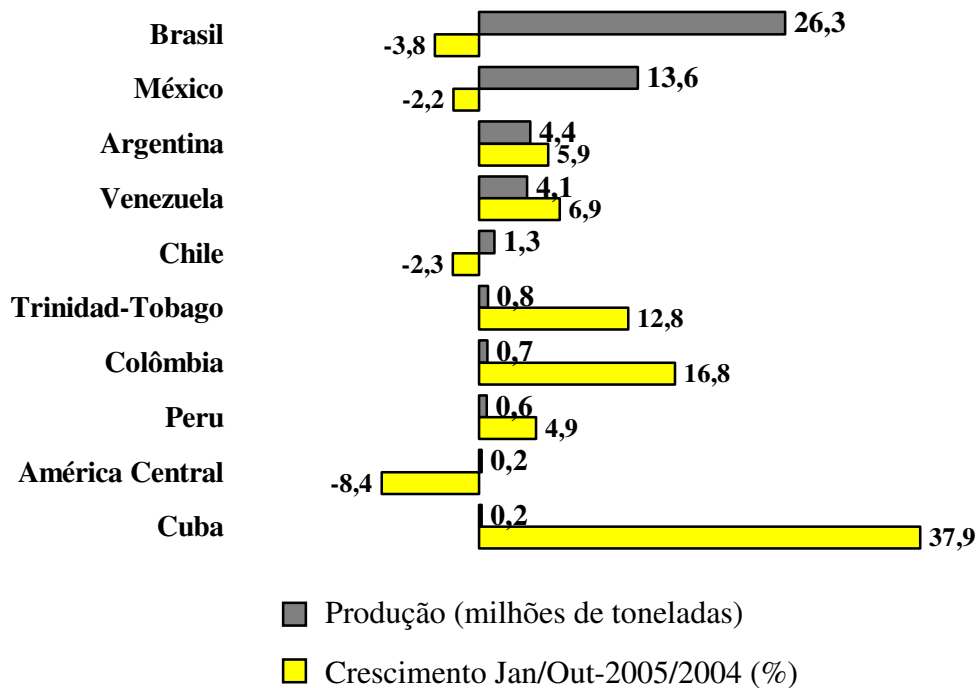


Figura 4 – Ranking dos dez maiores produtores de aço bruto da América Latina, Jan/Out de 2005^[1].

2 – OBJETIVOS

2.1 – Objetivo geral

Estudar a aplicação de carepa proveniente da laminação e do lingotamento contínuo de aços, como desfosforante em conversores LD.

2.2 – Objetivos específicos

Investigar os principais parâmetros relacionados à capacidade de desfosforação de banhos metálicos em uma usina não-integrada de ferro-gusa;

Beneficiar as carepas de laminação e do lingotamento contínuo, através de um forno rotativo industrial, separando uma faixa granulométrica específica;

Caracterizar o resíduo em questão, antes e após o seu beneficiamento;

Aglomerar o co-produto beneficiado, através de uma planta em escala piloto de briquetagem;

Reciclar a carepa briquetada, empregando-a no LD de uma usina integrada;

Avaliar o grau de desfosforação do banho metálico com o material fabricado, puro e com barrilha.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 – Ferro-gusa: aspectos técnicos e econômicos

Tipo de ferro primário produzido em altos-fornos e principal matéria-prima para a fabricação do aço, o ferro-gusa vem apresentando constantes crescimentos na sua produção desde 1996. Há cinco anos, as empresas do setor (produtores independentes) retornaram aos níveis atingidos no final dos anos 80. Em 2003, foi registrada uma expansão de 19,8% em relação a 2002, um salto de 6,759 milhões para 8,103 milhões de toneladas, como mostrado pela figura 5. A expansão do faturamento foi ainda mais expressiva, ou seja, de US\$ 722 milhões para US\$ 1,100 bilhão). O reverso da moeda é a crise do fornecimento de carvão vegetal, que pode interromper o *boom* da produção desse ferro primário. Um exemplo é a situação de Minas Gerais, maior produtor brasileiro onde, em sete anos, a matéria-prima pode se esgotar no Estado.

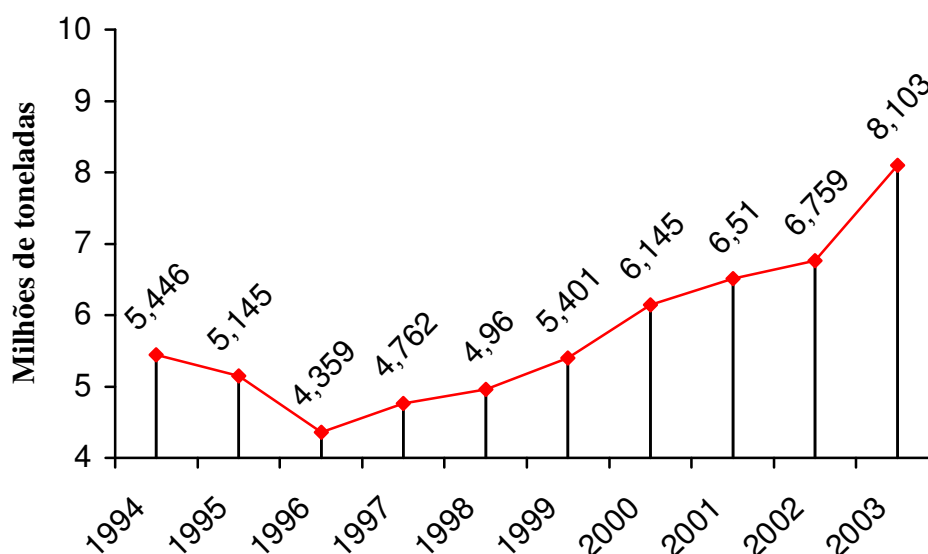


Figura 5 – Evolução nacional de ferro-gusa a partir dos produtores independentes^[8].

O aumento da produção de gusa teve impacto na comercialização no mercado interno, que passou de 2,328 milhões de toneladas, em 2002, para 3,059 milhões de toneladas em 2003, com expansão de 31,4%. No mesmo período, as exportações tiveram crescimento de 12,9%. As vendas para o exterior saltaram de 4,283 milhões para 4,836 milhões de toneladas. A figura 6 mostra a evolução da exportação do ferro-gusa brasileiro, entre 2003 e 2004.

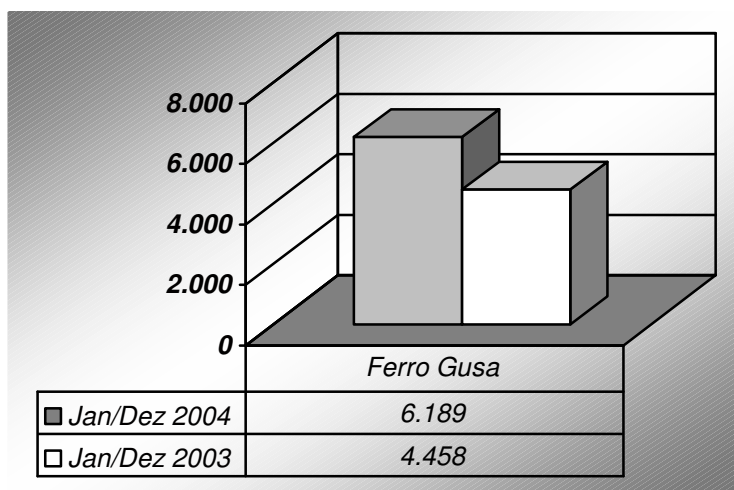


Figura 6 – Evolução das exportações brasileiras de ferro-gusa^[9].

Situação bem distinta da ocorrida no início dos anos 90, quando o preço da *commodity* chegou a US\$ 88, cerca de metade do valor de mercado na década anterior. Em Minas Gerais, Estado responsável por cerca de dois terços da produção nacional, nos últimos 20 anos baixaram as portas 24 das 63 empresas do setor, com a paralisação de diversos altos-fornos. Superada essa fase, o valor do gusa voltou a crescer. Em 2000, atingiu a faixa de US\$ 130 e não parou de aumentar. Hoje, a tonelada da *commodity* no mercado internacional está acima de US\$ 200, onde através da figura 7, observa-se a evolução dos principais insumos siderúrgicos entre 2002 e 2004.

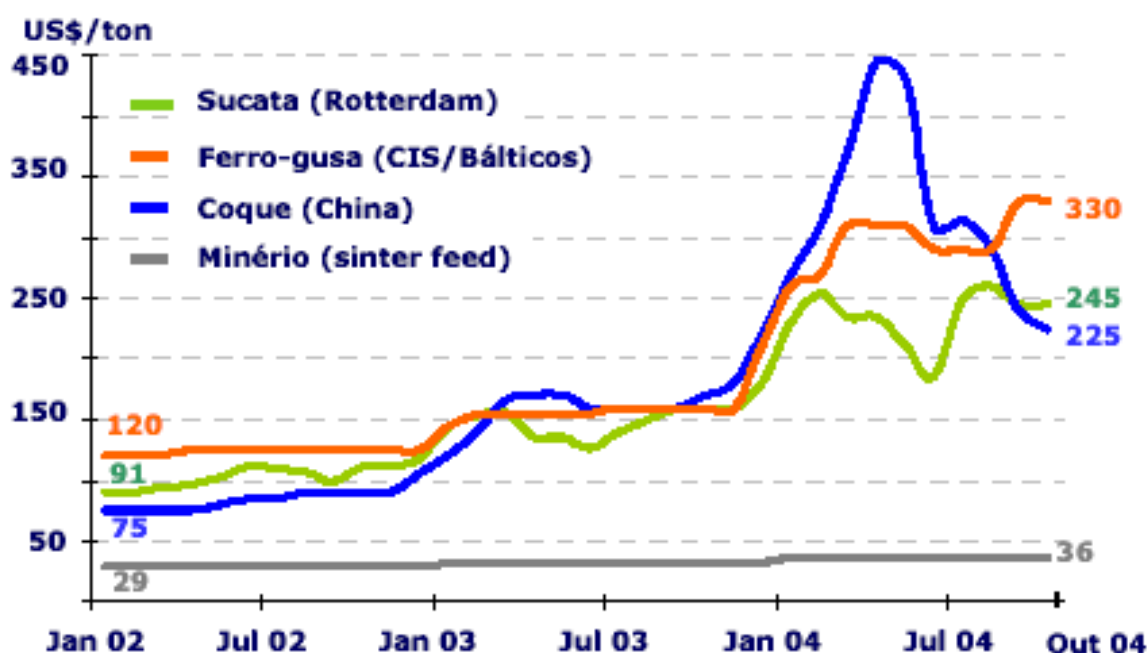


Figura 7 – Evolução nos preços dos principais insumos siderúrgicos^[10].

Segundo o Sindifer, Sindicato dos Produtores de Ferro-Gusa, vários fatores como: a abertura comercial brasileira, o aumento da oferta mundial de sucata, a entrada no mercado internacional do ferro-gusa chinês e uma queda acentuada na demanda; provocaram profunda modificação no segmento. Os altos-fornos fechados nos anos 90 trocaram de mãos, com a entrada de novos investidores nesse mercado. Em 2004, os produtores independentes produziram 9,640 milhões de toneladas, representando um crescimento de 22% em relação a 2003. De acordo com o Instituto Brasileiro de Siderurgia, até novembro de 2005 foram produzidos 9,107 milhões de toneladas, ou seja, novamente com grande probabilidade de crescimento para o referido ano. A figura 8 ilustra a produção nacional total de ferro-gusa, que abrange tanto a produção das usinas integradas como a dos produtores independentes, onde constata-se que a produção deste tipo de ferro primário é maior que a própria produção de aço bruto no país.

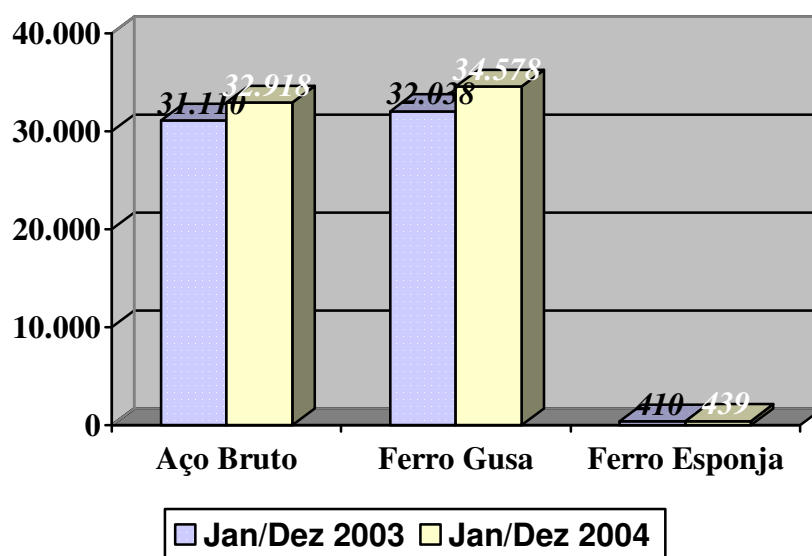


Figura 8 – Dados da produção siderúrgica brasileira^[9].

A produção de ferro-gusa em Carajás nas últimas duas décadas multiplicou-se por dez, enquanto a produção mineira cresceu 17%, aproximando-se do seu limite. Um empecilho à manutenção da produção recorde de ferro-gusa, a médio e longo prazos, como dito anteriormente, é o abastecimento de carvão vegetal. Em Minas Gerais, é necessário um aumento da área de reflorestamento da ordem de 60 mil hectares por ano. Esse volume garantiria a sustentabilidade da produção. Atualmente, apenas metade disso (30 mil hectares por ano) é destinada à produção de carvão vegetal. As indústrias do setor têm consumido os

estoques de florestas plantadas, o que pode provocar um colapso no fornecimento de carvão em sete anos, período do processo de maturação do eucalipto. É o "apagão florestal" ao qual se refere o Sindifer. Segundo o sindicato, em média, 70% do carvão consumido pela indústria de ferro-gusa vem de florestas plantadas de eucalipto, 9% de projetos de manejo e 21% de material lenhoso nativo ou do uso alternativo do solo. O consumo de carvão de eucalipto é majoritário nas empresas, enquanto o carvão nativo perdeu expressão no mercado. A composição mais utilizada atualmente é de 80% do primeiro e 20% do segundo. Parte desse insumo é de produção própria e o restante é adquirido de terceiros, oriundo da expansão agropecuária de outros Estados.

Ao contrário das jazidas de minério de ferro, localizadas nas proximidades dos produtores de gusa, o carvão tem sido trazido de distâncias superiores a mil quilômetros. A região produtora extrapolou os limites de Minas Gerais, expandindo-se para Goiás, Mato Grosso do Sul e Bahia. O maior entrave à garantia de suprimento de carvão vegetal é a dificuldade de financiamento do replantio das florestas. Cerca de 60% dos custos de investimento e manutenção do plantio são gastos no primeiro ano e o retorno somente tem início após sete anos, com a primeira colheita. Essa característica do fluxo de caixa torna o setor guseiro extremamente vulnerável às taxas de financiamento. O segmento apresenta consumo específico de carvão entre 2,5 e 3,4 metros cúbicos por tonelada de gusa.

A produção de ferro-gusa na região de Carajás, nos Estados do Pará e Maranhão, teve início em 1984. Segundo a Associação das Siderúrgicas de Carajás (Asica), desde o início as 12 empresas ali instaladas voltaram-se para a exportação. Só em 2003, foram exportadas 2,3 milhões de toneladas de ferro-gusa, sobretudo para os Estados Unidos. Em Carajás, a matéria-prima utilizada para o carvão vegetal é fruto do resíduo das serrarias implantadas na região, onde o desmatamento é feito para o plantio de soja. O carvão vegetal representa 60% do custo industrial. O custo de transporte ferroviário do gusa, mais a estiva e o embarque no porto, em São Luiz/MA, têm preços médios cerca de 30% superiores aos praticados em Minas Gerais, em torno de US\$ 25 por tonelada. Entretanto, os custos de produção nas duas regiões é mais ou menos o mesmo em virtude dos altos-fornos instalados em Minas receberem carvões de lugares cada vez mais distantes, o que eleva o preço do frete. Ainda há reservas de resíduos de madeira na região norte suficientes para abastecer os altos-fornos durante 50 anos. Os empresários, porém, estão conscientes de que o produto vai estar cada vez mais distante e há necessidade de investimentos^[8].

3. 2 – Matérias-primas

3. 2. 1 – Minério de ferro

Cerca de 4,2% da litosfera são constituídos de ferro. Os principais minerais que contêm ferro são: hematita, magnetita, goethita e siderita, cujos teores médios de ferro são informados pela tabela I. As formações ferríferas bandadas denominadas de itabirito, compostas de hematita e sílica, constituem nos maiores depósitos de minério de ferro do mundo. Essas formações enriquecidas pelos processos geológicos possibilitaram a existência de itabiritos intercalados com hematita compacta com teores de ferro bastante altos.

Tabela I – Teor médio de ferro contido nos principais minérios de ferro^[11].

<i>Nome</i>	<i>Composição</i>	<i>% Fe</i>
Magnetita	Fe ₃ O ₄	72
Hematita	Fe ₂ O ₃	69
Goethita	2Fe ₂ O ₃ .3H ₂ O	63
Pirrotita	HFe _{1-x} S	60
Siderita	FeCO ₃	48
Pirita	FeS ₂	47
Ilmetita	FeTiO ₃	37

Cerca de 99% do minério de ferro, em virtude de suas propriedades químicas e físicas, é na sua quase totalidade utilizado pela indústria siderúrgica. O restante é utilizado como carga na indústria de ferro-ligas, cimento e eventualmente na construção de estradas. O alto teor de ferro dispensa em alguns casos os processos de concentração, podendo o minério ser utilizado diretamente com apenas adequação granulométrica.

A utilização do minério é função da capacidade do alto-forno e do tipo de redutor empregado. É feita normalmente de duas formas: minérios granulados e minérios aglomerados. Nos fornos a coque, predomina a utilização de material aglomerado na carga mineral, com cerca de 75 a 80%. Já nos fornos a carvão vegetal, há predominância na utilização de minério natural granulado^[12].

Os principais processos de aglomeração são a sinterização e a pelotização, sendo indicados respectivamente, para minérios cuja granulometria está entre 6,35 a 0,15mm (*sinter-feed*) e menor que 0,15mm (*pellet-feed*). A produção de sinter é realizada na própria planta siderúrgica, fazendo parte da linha de produção de usinas integradas, enquanto que a

produção de pelotas, com diâmetro em torno de 15 a 10mm, normalmente se realiza na mineração.

Tanto os minérios elaborados (pelota, sinter e briquete) como os naturais granulados (hematitinha e chapinha), devem possuir além da qualidade química e granulométrica, propriedades metalúrgicas que satisfaçam ao processo e à produtividade. Propriedades como boa redutibilidade, baixos teores de finos gerados sob choque mecânico, degradação redutiva, crepitação, baixo teor de ganga e de elementos deletérios, são essenciais ao controle das variáveis dos processos realizados tanto em altos-fornos para a produção de ferro-gusa, quanto nos fornos de redução direta para produção de ferro-esponja. Na tabela II é informado a composição química percentual de minérios granulados oferecidos por algumas minas ou empresas brasileiras.

Tabela II – Composição química média de alguns minérios de ferro^[12].

<i>Empresa</i>	<i>Fe</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>Na₂O + K₂O</i>
Mutuca	68,5	0,91	0,60	0,074	0,037	0,006	-	-	-
Ferteco	68,0	1,37	0,75	0,20	0,051	-	0,10	0,05	-
Carajás	67,0	0,55	1,20	0,53	0,053	0,050	0,01	0,02	0,013
CVRD	67,5	1,0	0,7	0,1	0,03	-	0,05	0,05	0,06
Samitri	66,8	1,5	0,50	0,03	0,06	-	-	0,07	-
Vetorial	63,6	4,83	1,88	0,09	0,091	-	-	-	-

O Brasil se destaca no mercado mundial de minério de ferro com reservas abundantes e de ótima qualidade, sendo o maior produtor mundial e segundo maior exportador, seguido da Austrália. As reservas mundiais atingem 310 bilhões de toneladas, com o Brasil detendo 6,1% desse total, situando-se em quarto lugar no *ranking* mundial após CEI, China e Austrália. Entretanto, considerando o alto teor do minério de ferro de 64% em média, o país apresenta posição diferenciada.

A produção mundial de minério de ferro atingiu cerca de um bilhão de toneladas em 2001. A tabela III fornece valores sobre a produção de minério de ferro no mundo em 2003, assim como os teores de ferro presentes em seus respectivos minérios.

Quanto à sua composição, discute-se sobre a disponibilização, localização espacial e modo de ocorrência do elemento fósforo em depósitos ferríferos. A fonte primária deste elemento seria a apatita, $Ca_5(PO_4)_3(F;Cl;OH)$, e estaria ligada a rochas intrusivas máficas e, em alguns casos, à corpos graníticos intrusivos.

Tabela III – Produção mundial de minério de ferro em 2003^[2].

<i>Países</i>	<i>Produção (Mt)</i>	<i>Teor de Fe (%)</i>
China	253,2	28
Brasil	245,6	66
Austrália	212,9	65
Índia	105,5	61
Estados Unidos	48,5	60
África do Sul	38,1	65
Canadá	33,2	63
Venezuela	21,7	64
Suécia	21,5	63
México	14,8	65

A disponibilização do fósforo para o meio ambiente teria sido processada pela atividade de microorganismos, permitindo sua absorção pelas raízes dos vegetais e em consequência, por toda a seqüência da cadeia alimentar. Ao fim de seu ciclo de vida, esses microorganismos devolvem o fósforo para o solo onde, no período de estações chuvosas, uma parte desse fósforo entra em solução juntamente com o ferro (Fe^{+2}), percolando através da formação ferrífera. A saturação relativa dessa solução promove a cristalização (no caso da goethita) em poros, fraturas, diáclases, etc. Como de modo geral, a formação ferrífera é pobre em cátions livres (metais alcalinos e alcalino-terrosos), o fósforo tem poucas chances de sintetizar um fosfato, permanecendo então como uma fase possivelmente aniônica adsorvida na microporosidade da goethita, $\text{FeO}(\text{OH})$. Porém, em alguns casos, mesmo na ausência desses cátions livres, o fósforo pode associar-se ao alumínio para formar um fosfato denominado de wavelita, $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH};\text{F})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. O fósforo tem uma forte associação com goethitas e, pode-se observar ainda uma correlação entre valores de fósforo e PPC para os minérios de ferro em geral^[13].

Através da figura 9, tem-se a contribuição das principais matérias-primas para com os teores de fósforo incorporados ao ferro-gusa durante o processo de redução.

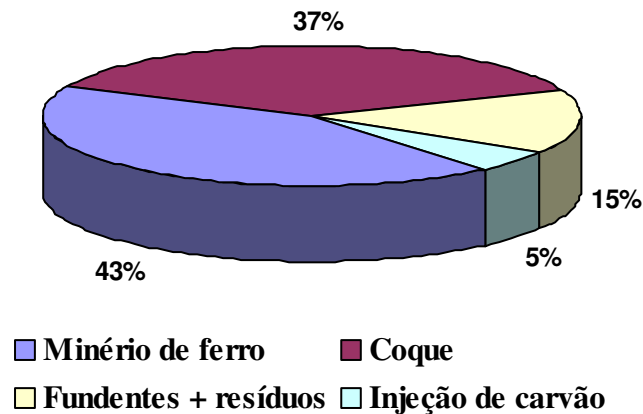


Figura 9 – Distribuição do fósforo por matéria-prima empregada na siderurgia^[14].

3. 2. 2 – Calcário

O calcário de alto-forno contribui com o CaO (proveniente da reação de calcinação dada pela equação 12) necessário para a transformação da ganga do minério numa escória fluida que se separa do gusa no processo de redução. Na aciaria, a adição desse mineral produz agitação intensa do banho que é causada pela formação de anidrido carbônico e a evolução do vapor de água (proveniente da umidade natural ou da água de cristalização), o que facilita as reações entre o metal e a camada de escória.

No que se refere à qualidade desse minério, baixos teores de SiO₂, MgO e Al₂O₃ são desejados pelos seguintes motivos:

- SiO₂ diminui o CaO realmente disponível;
- MgO reage mais lentamente para a formação da escória ($Pf_{CaO} = 2570^{\circ}C$ e $Pf_{MgO} = 2800^{\circ}C$), dificultando as reações em virtude do aumento da viscosidade;
- Al₂O₃ aumenta a viscosidade da escória, dificultando a saída dos gases.

A cal que se destina a um conversor deve ter granulometria suficientemente grande para que não seja projetada para fora do cadinho e para penetrar no banho. Por outro lado, se os pedaços forem muito grandes, demorarão muito a se dissolver e a participar das reações de formação da escória. O óxido de cálcio contribui para o aumento da basicidade da escória formada, propriedade esta, fundamental para a captação dos demais óxidos formados durante o processo de refino.

Na aciaria LD, devido ao curto tempo entre as corridas, prefere-se cal virgem ao calcário, pois não se pode esperar pela calcinação deste último para a formação da escória.

Na aciaria SM, prefere-se adicionar o calcário no começo do carregamento para promover a agitação do banho líquido através do borbulhamento do CO₂ e do vapor de água provenientes da calcinação. Mais tarde na fase de refino, adiciona-se CaO como fundente e escorificante para maior remoção do fósforo^[11].

O calcário pode ser classificado principalmente quanto ao teor de magnésio presente nesse mineral onde, em geral, o teor de fósforo não ultrapassa 0,005%. A classificação dos calcários é dada pela tabela IV abaixo.

Tabela IV – Tipos de calcário^[11].

<i>Tipo de calcário</i>	<i>% de MgO</i>
Calcítico	0 - 1,1
Magnesiano	1,1 - 2,1
Dolomítico	2,1 - 10,8
Dolomítico-calcítico	10,8 - 19,5
Dolomito	19,5 - 21,7

3. 2. 3 – Coque

Produto da carbonização do carvão mineral coqueificável, o coque é produzido através processos em batelada em reatores tipo retorta, onde subprodutos são gerados durante a destilação destrutiva desse carvão. O material produzido, isento de substâncias voláteis, constitui-se dessa forma, na principal fonte térmica e redutora necessária ao processo de redução em grandes altos-fornos; apesar do Brasil ser quase que na totalidade dependente da importação desse tipo de insumo.

Fósforo e enxofre estão presentes nos carvões e por isso, também merecem atenção especial quanto ao seu controle de qualidade. São contaminantes em potencial e, no caso específico do enxofre, também é fonte de poluição quando o carvão é queimado. Quanto a sua origem, este ainda pode ocorrer de duas formas: enxofre inorgânico que compreende cerca de 80% do total desse elemento que está principalmente sob forma de pirita, pequenas quantidades de pirrotita e de sulfato de cálcio, e compostos orgânicos à base de enxofre, que contabilizam os 20% restantes. Enquanto a maior fração da parte inorgânica pode ser removida fisicamente (por gravidade, magnético, flotação, etc.) e por métodos hidrometalúrgicos (oxidação aquosa), a parte orgânica em contrapartida, não pode ser

facilmente retirada. Alguns carvões contém ainda traços de certos metais como o vanádio e o germânio. As tabelas V e VI informam a composição aproximada para esse tipo de carvão antes e após a sua combustão^[15].

Tabela V – Composição média do coque^[15].

<i>Parâmetro</i>	<i>%</i>
Carbono fixo	82 - 88
Matéria volátil	1 - 2
Cinzas	10 - 15
S	0,5 - 1,5
P	0,05
Umidade	5 - 15

Tabela VI – Composição média das cinzas do coque^[15].

<i>Parâmetro</i>	<i>%</i>
SiO ₂	45 - 49
Al ₂ O ₃	28 - 35
Fe ₂ O ₃	10 - 12
CaO	2 - 6
MgO	1 - 2
P	0,3

3.3 – Ferro-gusa: aspectos técnicos

A produção desse tipo de ferro primário ocorre a partir da redução dos óxidos presentes no minério de ferro através da ação do carbono, em um reator em contracorrente denominado alto-forno.

São basicamente três classes de insumos carregados em um alto-forno: minérios (ferro, manganês), fundentes (calcário, sílica) e carvão (vegetal ou mineral).

A redução se processa em altas temperaturas (equações 3 a 16), à medida que o minério desce em contracorrente aos gases redutores que ascendem o reator. Esses gases, provenientes da combustão parcial do carbono, gerando CO e da dissociação da água, gerando H₂, são formados através de reações físico-químicas entre o oxigênio oriundo do sopro do ar pré-aquecido e o carbono do termoredutor. O processo de redução resulta na formação de escória, gás de alto-forno, poeira, além do produto principal, ou seja, ferro-gusa. Um esquema simplificado de um de alto-forno, mostrando seu modo de carregamento, saída de gusa e escória, assim como as regiões de fusão e redução, é ilustrado pela figura 10.

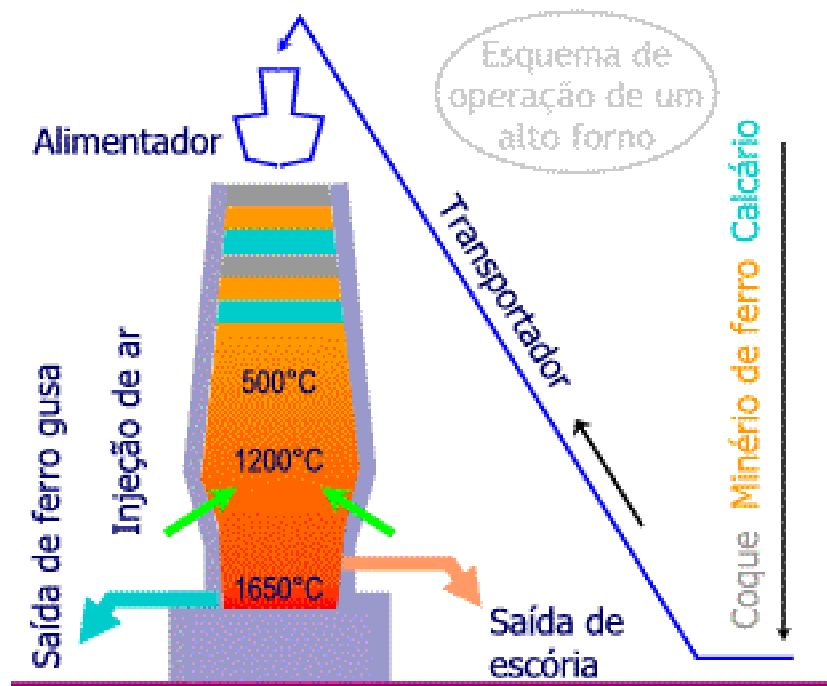


Figura 10 – Esquema simplificado de um alto-forno^[16].

No caso de fornos a coque, o termo-redutor é normalmente produzido na própria siderúrgica através da coqueificação do carvão mineral. Tal operação é necessária para remover o material volátil do carvão e assim, aumentar sua resistência mecânica de forma a suportar as cargas enforçadas. Em fornos a carvão vegetal, há vantagens em relação ao grau de pureza desse tipo de material. Entretanto, os altos-fornos que utilizam essa matéria-prima possuem volumes úteis e colunas de carga inferiores aos reatores a coque em virtude da fraca resistência mecânica desse tipo de carvão.

A escória gerada a partir da ganga, fundentes e cinzas, é constituída principalmente dos óxidos de elementos que não foram reduzidos durante o processo. O gás de alto-forno que sai da parte superior do reator ainda tem um considerável poder calorífico o que permite que ele seja usado na própria siderúrgica. O gusa produzido contém elevados teores de carbono e elementos outros conforme análise típica mostrada pela tabela VII. Na figura 11 são mostradas fotos do momento em que o gusa líquido (aproximadamente 1300°C) é vertido nas lingoteiras, assim como um lingote de gusa desenhado, mostrando suas dimensões características.

Tabela VII – Composição química típica dos principais ferros-gusa comerciais^[11].

<i>Tipo de gusa</i>	<i>% Si</i>	<i>% Mn</i>	<i>% P</i>	<i>% S</i>	<i>% C</i>
Aciaria	máx. 1,0	0,4 - 1,0	máx. 0,12	máx. 0,04	3,8 - 4,2
Fundição	2,0 - 2,5	0,6 - 0,9	0,05 - 0,07	máx. 0,04	3,7 - 4,1
Nodular	0,1 - 2,5	máx. 0,15	máx. 0,060	máx. 0,010	2,5 - 4,3

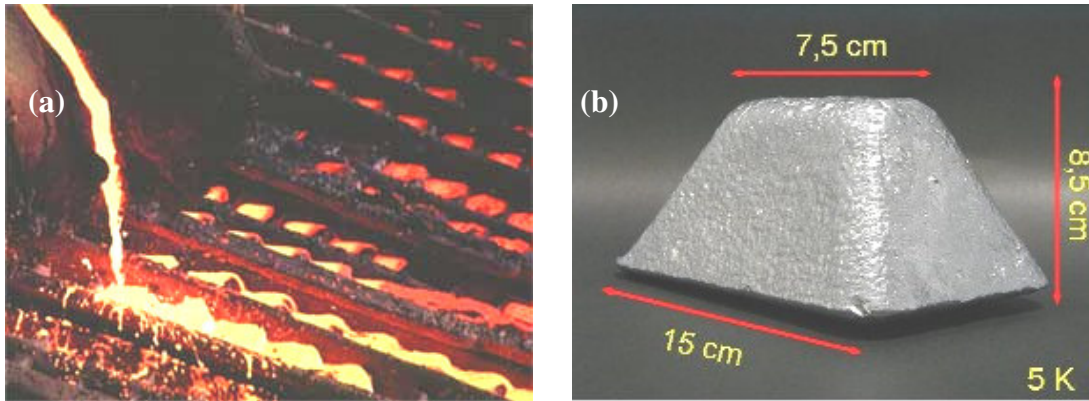


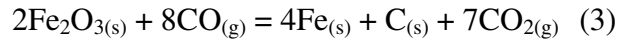
Figura 11 – (a) Gusa líquido sendo vertido nas lingoteiras de uma roda, (b) lingote de ferro-gusa^[14, 15].

O item de maior peso no custo final do gusa é o carvão, com aproximadamente 60%. Para se produzir uma tonelada de ferro-gusa são necessários de 2,5 a 3,5 m³ de carvão vegetal. O gusa a carvão vegetal, como dito anteriormente, tem menos impurezas, porém impõe a necessidade de reflorestamento. Grandes siderúrgicas que operavam altos-fornos a carvão vegetal promoveram reversão para coque, face ao elevado custo de obtenção do carvão vegetal com a manutenção da atividade de reflorestamento em extensa área.

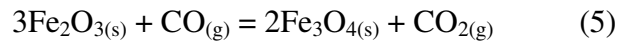
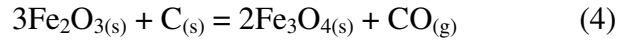
3. 3. 1 – Reações no interior do alto-forno

Os minérios são constituídos de poros por onde as reações ocorrem através do intercâmbio da camada de gás que envolve a partícula. Durante a redução, o gás redutor se difunde através desses poros, liberando-o oxidado no caminho inverso. A interface óxido-gás na superfície do minério conduz a reação química, compreendendo a adsorção dos gases redutores, a retirada do oxigênio do reticulado, seguido de nucleação e crescimento dos produtos da reação (equações 3 à 23)^[11].

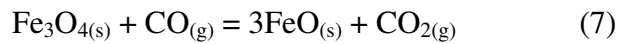
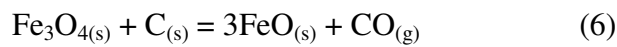
As primeiras reações de redução ocorrem à 470°C, onde uma parte da hematita é reduzida, formando-se carbono.



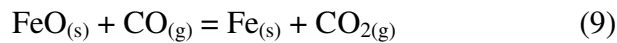
A $\pm 550^\circ\text{C}$, uma parte do sesquióxido é reduzida a Fe_3O_4 .



A $\pm 620^\circ\text{C}$, uma fração do Fe_3O_4 será reduzido a óxido ferroso.



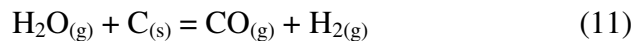
No intervalo entre 620°C e 800°C , ocorrem as reações:



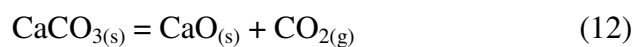
A $\pm 870^\circ\text{C}$, boa parte do CO_2 é reduzida pelo carbono.



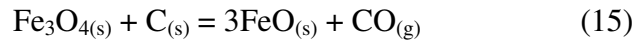
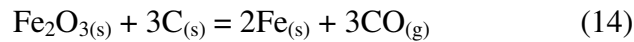
A 900°C , a água combinada restante reage com o carbono e decompõe-se.



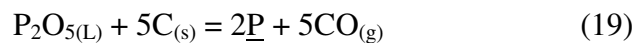
De 970°C até a temperatura da zona das ventaneiras, o calcário é calcinado.



Acima de 1070°C, a redução dos óxidos de ferro é concluída pelo carbono.



A partir de 1200°C inicia-se a redução dos óxidos de manganês, de silício e de fósforo.



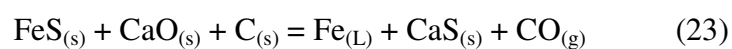
Acima de 1260°C, os óxidos de cálcio, de alumínio e de silício, unem-se para formar a escória.

Além de 1350°C, tem início a fusão de todos os compostos da carga, menos o coque.

A 1550°C, começa a zona de combustão: o oxigênio e o vapor de água do ar soprado combinam-se com o C do coque para formar hidrogênio e óxido de carbono.

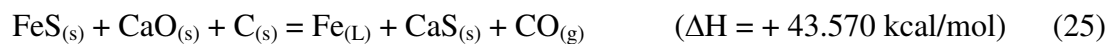


A 2000°C, quase todo o sulfeto de ferro é transformado em sulfeto de cálcio^[11].



3. 3. 2 – Condições determinantes de silício e enxofre no gusa

As equações 24 e 25 abaixo dependem da temperatura e da basicidade da escória. A primeira é favorecida pelas altas temperaturas e retardada com uma basicidade elevada. A segunda necessita da presença de CaO e de altas temperaturas. Portanto, uma temperatura elevada no cadinho tende a aumentar o teor de silício no gusa e baixar o teor de enxofre^[11].



3. 4 – Dessulfuração

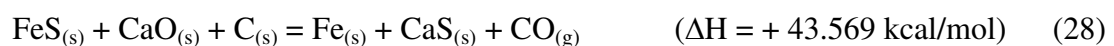
O coque é o principal contribuinte para o aumento do enxofre no ferro-gusa. Esse elemento também pode chegar ao alto-forno através dos minérios sulfurosos sob a forma de FeS, MnS, FeS₂ ou de sulfatos, atingindo a corrente dos gases sob a forma de H₂S ou de um composto de monóxido associado ao enxofre, de acordo com a equação 26^[11].



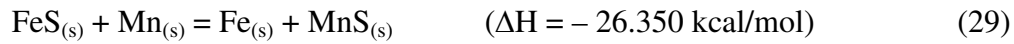
A remoção do enxofre no alto-forno se faz pela reação do sulfeto com a cal, conforme a equação 27.



Porém, como a presença do FeO tende a impedir a dessulfuração, procura-se reduzir a sua formação, onde o processamento se faz a temperaturas elevadas de acordo com a equação 28.



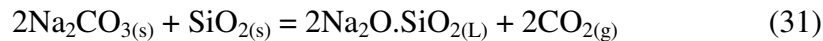
Nesse reator, essas condições são favoráveis porque há excesso de carbono presente. O manganês na carga também pode contribuir para a remoção do enxofre da seguinte forma (equações 29 e 30):



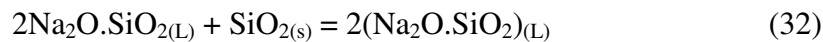
Fora do alto-forno, ou seja, no pré-tratamento do ferro-gusa, a dessulfuração pode ainda ser realizada utilizando-se os seguintes compostos:

- Carbonato de sódio (Na_2CO_3);
- Óxido de cálcio (CaO);
- Carbetto de cálcio (Ca_2C);
- Cianamida cálcica [$\text{Ca}(\text{CN})_2$];
- Magnésio (Mg).

Pela equação 31 verifica-se que o carbonato de sódio reage inicialmente com a sílica logo acima do seu ponto de fusão:



Onde, a 1088°C , transforma-se em metasilicato de sódio de acordo com a equação 32.



Na prática operacional, 1kg de barrilha remove 0,05 a 0,1kg de enxofre. Entretanto, o revestimento refratário da panela sofre com a escória da dessulfuração.

Na dessulfuração com cal, pequenas adições de CaF_2 aumentam a eficiência do tratamento. A cal moída pode ser injetada com gás inerte (nitrogênio ou argônio) ou ar. A perda de temperatura é da ordem de 70°C . Para incrementar a velocidade do tratamento usam-se sistemas de injeção em forma de "T", girando a 70rpm.

O carbetto de cálcio é relativamente barato e é um bom dessulfurante para teores mais elevados de enxofre.

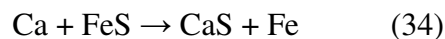
O magnésio é um poderoso dessulfurante, porém a reação é muito violenta. Com o seu uso, o peso do material injetado é reduzido a 1/4, diminuindo o volume de escória e, em

conseqüência, as perdas de ferro. A injeção dos dois otimiza a operação, recomendando-se porém, sistemas separados de alimentação para haver um controle preciso da pressão e vazão.

A operação seria feita em três etapas:

- 1) Sopra-se apenas Ca_2C e, durante a imersão da lança, o teor de oxigênio é reduzido, formando-se uma escória fluida;
- 2) O pó de magnésio é introduzido o mais fundo possível;
- 3) Ca_2C é novamente injetado para se beneficiar totalmente do magnésio dissolvido, graças a uma agitação eficiente.

Onde as reações seriam (equações 33 e 34):



O tratamento durante 10 a 15 minutos permite atingir menos de 0,010% de S (100ppm). O consumo de Ca_2C é da ordem de 3 a 5kg/t de gusa. Usando-se carvão de cálcio ou cianamida cálcica, há o problema de evolução de acetileno ou gás cianeto, se houver contato com a água. Por isso, o recebimento, estocagem e injeção do Ca_2C deve ser isolado da atmosfera, necessitando de purgação com N_2 .

Os consumos por tonelada de gusa tratado seriam:

- 0,25kg de refratário usado na lança;
- 0,01kg de tubo de aço usado na lança;
- 0,60m³ de N_2 ;
- 0,30kWh de energia elétrica.

Durante a injeção ocorre uma forte agitação e, em conseqüência, maior erosão do revestimento do carro-torpedo e do refratário da lança.

Também se pode dessulfurar através da injeção de uma mistura de 80% de CaO e 20% de CaF_2 (25kg/t de aço), sendo possível insulflar em conjunto com o CaO , magnésio pulverizado ou CaSi granulado. O teor de oxigênio livre do banho deve ser aproximadamente cinco vezes

menor que o teor de enxofre especificado. Isso significa que o banho deve ser bem desoxidado (com Al, por exemplo) caso contrário, haveria maior consumo de Ca ou CaSi que são mais caros que o Al^[11].

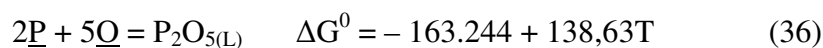
3. 5 – Desfosforação

O fósforo é talvez o único elemento que passa totalmente para o ferro-gusa ao serem reduzidos os seus compostos carregados no alto-forno. Esse elemento acompanha o minério de ferro principalmente sob a forma de fosfato de cálcio (apatita), que é reduzido em presença da sílica, de acordo com a seguinte reação indicada pela equação 35^[17]:



Esta redução se processa facilmente e é quase cem por cento completa onde, a fração (%P na escória do AF)/(%P no metal) pode ser da ordem de um décimo.

Sua distribuição não pode ser significativamente melhorada através de mudanças nas condições operacionais do forno, e a quantidade desse elemento no ferro-gusa depende diretamente do seu teor presente no minério utilizado. Dessa forma, se o fósforo não puder ser removido na etapa do beneficiamento do minério, ele deverá ser removido no processo de fabricação do aço^[18]. Entretanto, a energia livre de Gibbs para a equação 36 tem alto valor positivo para as temperaturas de refino ($\Delta G \gg 0$).



Onde, pela equação 37, no equilíbrio à 1600°C, tem-se:

$$K_T = \frac{a_{\text{P}_2\text{O}_5}}{h_P^2 \times h_O^5} = 5,62 \times 10^{-12} \quad (37)$$

Sendo os valores das atividades Henriana e Raoultiana normalmente menores que um, o valor de equilíbrio da atividade do P₂O₅ será externamente pequeno indicando que não é possível oxidar diretamente o fósforo contido no aço. Entretanto, a oxidação é facilitada pela presença de uma escória básica na qual o pentóxido de fósforo fica fortemente ligado. Esta é uma indicação importante de que a desfosforação somente sucede na interface escória-banho.

Além disso, sendo este um processo que sucede na interface, é importante que esta área superficial seja a maior possível. No LD, por exemplo, onde existe a formação de gotículas de aço no meio da escória, a desfosforação é mais intensa que em outros processos.

Observa-se que a fração de distribuição $(\%P_2O_5)/[\%P]^2$, aumenta bastante com o aumento da basicidade, como também com o aumento da quantidade de FeO presente na escória (figura 12). Para escórias ácidas a fração de distribuição é praticamente zero. A oxidação e a escorificação do fósforo é um processo fortemente exotérmico, que faz com que a essa fração de distribuição aumente com o decréscimo da temperatura. Em aciarias cujos fornos são horizontais, entretanto, ocorre considerável escorificação do fósforo logo após a fusão, mesmo que a escória ainda não tenha dissolvido muito de sua cal. Essa primeira escória pode ser removida e, no caso do banho receber um aquecimento adicional, mais cal deve ser adicionada com o propósito de se manter a alta basicidade da escória e assim, prevenir que o fósforo seja reduzido novamente dentro do aço^[18].

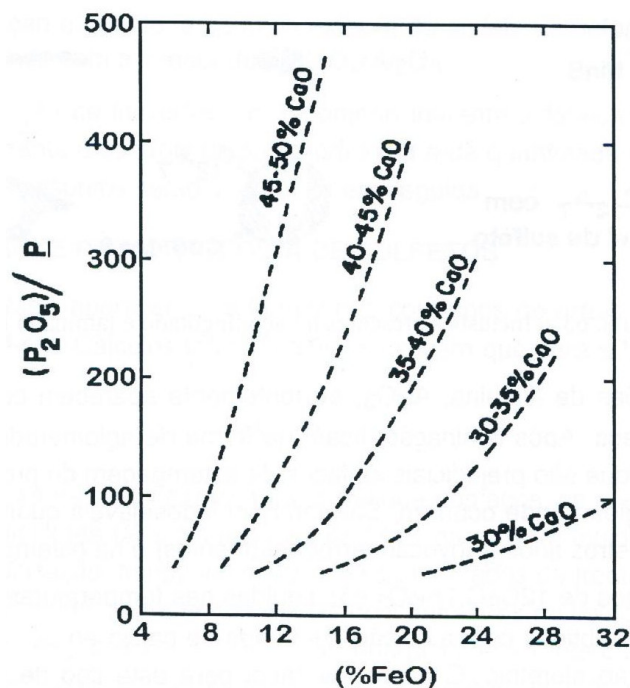
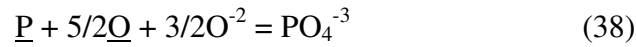


Figura 12 – Evolução do K_p em função da basicidade e da oxidação da escória^[17].

Há muitos anos tem sido um problema obter-se uma descrição satisfatória do equilíbrio do fósforo entre o aço e a escória. Esse elemento encontra-se na escória básica principalmente na forma de PO_4^{-3} (equação 38), onde para se produzir um íon fosfato, ou seja, com carga negativa, o fósforo solúvel presente no material fundido (\underline{P}) deve se unir aos íons

O⁻². Se o fósforo, o oxigênio e as cargas negativas são balanceadas, a seguinte equação de intercâmbio do fósforo é obtida:



Cuja constante de equilíbrio, ou capacidade de fosfato, é dada pela equação 39 abaixo.

$$K_p = \frac{a_{PO_4^{-3}}}{a_p \times a_O^{5/2} \times a_{O^{-2}}^{3/2}} \quad (39)$$

Rearranjando os termos e considerando-se as devidas atividades Raoultiana e Henriana para as espécies presentes no banho, tem-se a equação 40.

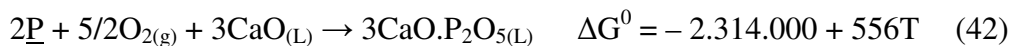
$$\frac{x_{PO_4^{-3}}}{[\%P]} = \frac{f_p \times K_p \times a_O^{5/2} \times a_{O^{-2}}^{3/2}}{\gamma_{PO_4^{-3}}} \quad (40)$$

Que na prática, através da equação 41, pode ser simplificado da seguinte forma:

$$K_p = \frac{(\%P)}{[\%P]} \quad (41)$$

É sabido que a distribuição do fósforo entre a escória e o banho (coeficiente de partição) é proporcional tanto à atividade do Q, quanto à atividade do O⁻². Em outras palavras, a distribuição do fósforo, K_p, cresce à medida em que se aumenta a quantidade de FeO e CaO, como mostrado na figura anterior^[19].

Considerando-se a equação 42 para a escorificação do fósforo^[20]:



Obtêm-se, para o sistema em equilíbrio, a equação 43.

$$\Delta G^0_p = -RT \ln \frac{a_{3CaO.P_2O_5}}{a^3_{CaO} \times h^2_p \times p^{5/2}_{O_2}} \quad (43)$$

Onde, rearranjando os termos, pode-se chegar à seguinte forma dada pela equação 44:

$$\ln \%P = \frac{1}{2} \ln a_{3CaO.P_2O_5} + \frac{\Delta G^0_P}{2RT} - \frac{5\mu_{O_2}}{4RT} - \frac{3}{2} \ln a_{CaO} - \ln f_P \quad (44)$$

Assim, considerando-se apenas o aspecto termodinâmico, os fatores que beneficiam a desfosforação são:

- Temperatura: dever ser baixa de tal maneira a propiciar um alto valor negativo para o termo $(\Delta G^0/2RT - 5\mu_{O_2}/4RT)$;
- Potencial de oxigênio: deve ser alto, pois como a reação ocorre na interface escória-banho, o potencial de oxigênio que comanda a desfosforação é aquele estabelecido pelo equilíbrio Fe/FeO na interface;
- Atividade do CaO na escória: deve ser a maior possível e está relacionado com a basicidade da escória;
- Presença de elementos que aumentam a atividade do fósforo no aço: a equação 44 mostra o efeito desses elementos através do termo $\ln(f_P)$, mas estima-se que este termo tenha importância reduzida no caso da desfosforação^[20].

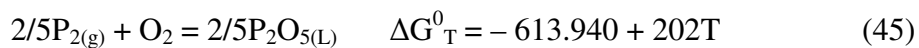
Ainda com base em considerações termodinâmicas, sabe-se que os diagramas de energia livre e o tipo de informações que eles apresentam são limitados em suas aplicações sob dois aspectos:

O primeiro é que eles mostram a direção na qual um equilíbrio se desloca, mas eles não informam as condições nas quais esse equilíbrio será alcançado. De acordo com o diagrama de Ellingham, muitos metais poderiam oxidar ao ar sob temperatura ambiente, mas alguns poucos casos como o do sódio, por exemplo, essa oxidação é realmente intensa. Sob certas condições, o zircônio também pode entrar em ignição assim como o carbono (como carvão), que às vezes entra em combustão quanto estocado inapropriadamente. A maioria dos metais, incluindo alumínio, magnésio, etc., é oxidada somente em suas superfícies na temperatura ambiente, e podem ser aquecidos e até fundidos em presença de ar sem o risco de reações enérgicas. Em condições onde há presença de um catalisador ou simplesmente quando a superfície específica é extremamente alta, a oxidação pode ocorrer com violência, mas tanto a termodinâmica como os diagramas de energia livre não podem prever estas condições. O

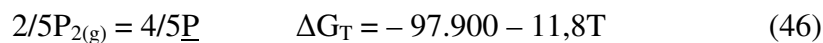
ferro finamente dividido pode ser pirofórico enquanto o ferro maciço é muito estável em atmosferas secas e à temperatura ambiente, oxidando muito vagarosamente à medida que a temperatura se eleva. À temperatura ambiente e em presença de umidade, entretanto, um novo mecanismo de reação é disponível pelo qual o produto, um óxido hidratado, se processa satisfatoriamente. Essa reação de corrosão não é rápida, mas é difícil de se controlar.

A segunda limitação é que em muitos processos, as espécies que estão reagindo não estão em seus estados padrões, mas sim, em solução e em concentrações que podem estar continuamente variando, com atividades ou pressões que podem estar muito diferentes do referido estado.

Na figura 13, o caso da oxidação do fósforo no processo de fabricação do aço é considerado. A linha A, para a oxidação do Fe a FeO, está exatamente como no diagrama de Ellingham. A linha B representa a oxidação do P₂ a P₂O₅, sendo os estados padrões os elementos no estado gasoso, à pressão de 1atm e o óxido como um líquido puro; ao contrário do diagrama de Ellingham onde o produto é gasoso. Este óxido puro seria um gás em temperaturas de refino, mas os dados utilizados aqui são preferidos àqueles disponíveis com base no P₂O₅ gasoso pelo fato deste se difundir na escória em solução líquida. Assim, de acordo com dados fornecidos pela literatura, obtêm-se a equação 45^[21].



As linhas A e B indicam que o ferro poderia ser oxidado preferencialmente ao fósforo, por exemplo, à 1600°C. Se o fósforo estiver a 1% em solução, a linha C pode ser calculada a partir da equação 46.



Subtraindo-se as curvas 45 e 46, obtêm-se a equação 47.



Que resulta na equação para a linha C, que é observada se deslocando acima das linhas A e B, mostrando que a oxidação do fósforo a partir de uma solução de ferro para formar o P₂O₅ puro e líquido, não é termodinamicamente possível. Na prática o P₂O₅ poderia formar uma escória com o FeO onde, alguma remoção poderia ser feita dependendo da atividade do

P_2O_5 na escória. Em processos de fabricação do aço, escórias ácidas contendo SiO_2 , FeO e MgO e pouco CaO , de fato não dissolvem o P_2O_5 , ao contrário das escórias básicas no qual o pentóxido de fósforo possui uma atividade que tem sido estimada em ser da ordem de 10^{-20} (estado padrão do P_2O_5 puro e no estado líquido). A energia livre de diluição do P_2O_5 nessa escória é dada pela equação 48.

$$\Delta G_T = RT \ln 10^{-20} = -153T \quad (48)$$

Donde, combinado-se as curvas 45 e 48, tem-se a equação 49.



Que resulta na linha D, bem abaixo das linhas Fe/FeO , mostrando que tal escória é uma boa captadora de P_2O_5 .

Combinado-se as curvas 47 e 48, resulta na equação 50.



Ajustando para diluições do fósforo entre 0,1 e 0,01% no banho metálico, obtêm-se as equações 51 e 52.



Essas últimas três equações resultam nas linhas E, F e G, que representam a oxidação do fósforo em três estágios da sua eliminação a partir do ferro, sob uma boa escória básica. Todas as três linhas estão dispostas abaixo da linha A do Fe/FeO , mostrando que a eliminação é termodinamicamente possível se tal escória é empregada. Estes resultados são aproximados e a atividade do P_2O_5 na escória não é constante em 10^{-20} , mas decresce nos estágios iniciais à medida que a cal está envolvida em solução na escória e, crescendo posteriormente à medida em que a concentração do P_2O_5 aumenta para cerca de 15%. A interação de outros elementos na solução foi ignorada, mas o carbono, o silício e oxigênio aumentam as atividades do fósforo acima dos valores implicitamente utilizados. Os efeitos do carbono e enxofre são

diminuídos enquanto que o do oxigênio é aumentado à medida que o processo continua. A linha H representa, melhor que linha A, a oxidação do ferro em uma escória básica onde $a_{\text{FeO}} \sim 0,2$. O progresso das condições no banho durante o aquecimento, pode ser representado pela seta mostrada (figura 13).

Observa-se que as linhas Fe/FeO e P/P₂O₅ convergem e aproximam-se quanto maior for a temperatura e à medida que o teor de fósforo no ferro cair abaixo de 0,1%. A interseção dessas linhas marcaria um limite à desfosforação, com uma escória particular na temperatura da interseção, sem que se tenha altas perdas de ferro durante o processo de refino. Uma boa aproximação da posição de equilíbrio, ainda assim, levaria a uma redução da taxa de reação de tal forma que, é vantajoso para os operadores da aciaria, em não permitir que a temperatura cresça muito neste estágio e nem tentar aumentar a atividade do FeO além de um valor ótimo. Por outro lado, a alta basicidade na escória reduzirá a atividade do P₂O₅, alargando-se o espaçamento das linhas apropriadas do ferro e do fósforo.

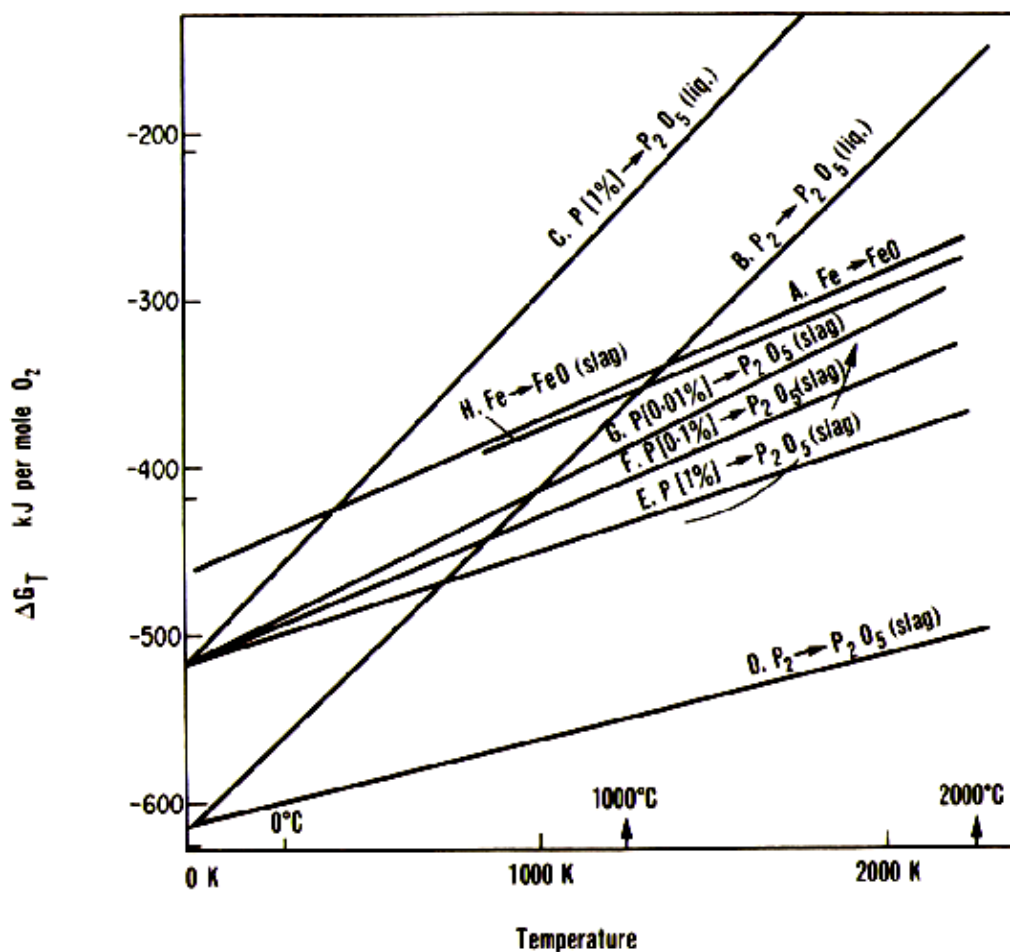


Figura 13 – Diagrama de Ellingham simplificado para transformações do Fe e do P^[21].

O pentóxido de fósforo assemelha-se à sílica por formar compostos bastante estáveis com a cal e, de certa forma, compostos menos estáveis com o óxido de ferro. Como consequência, o coeficiente de atividade para o P_2O_5 é muito baixo para escórias básicas e alto para as ácidas. No sistema ternário $CaO-FeO-P_2O_5$, a alta estabilidade dos compostos $Ca_3P_2O_8$ e $Ca_4P_2O_9$, resultam em uma faixa de imiscibilidade entre as fases fundidas de fosfato de cálcio e óxido de ferro quase puro. A alumina não parece estar fortemente ligada tanto em escórias ácidas como básicas e pode ser considerada como um diluente neutro^[18].

3. 6 – Basicidade ótica

O conceito de basicidade refere-se à relação entre óxidos básicos e óxidos ácidos. Os primeiros são constituídos de “elementos quebradores de rede” enquanto que os últimos são, em suma, os que formam o retículo das escórias.

A basicidade é um conceito importante nesse tipo de material, pois está relacionada com sua viscosidade e capacidade de refino. Escórias básicas possuem maior fluidez e, conseqüentemente, são mais reativas tanto no banho metálico (devido ao elevado processo difusional), quanto na corrosão que exercem sobre os revestimentos dos reatores siderúrgicos. De forma oposta, as escórias ácidas são mais viscosas, implicando em baixa taxa difusional, mas que em compensação, oferecem uma maior vida útil aos revestimentos sílico-aluminosos, por exemplo.

Em termos microestruturais, escórias básicas são constituídas de elementos cujos raios iônicos são menores que os respectivos constituintes das escórias ácidas. Essa diferença de tamanhos resulta em diferentes graus de mobilidade entre as espécies químicas, refletindo portanto, nas propriedades termodinâmicas e cinéticas na interface escória-banho.

É possível associar a basicidade de um óxido com a medida da atração do seu cátion pelo oxigênio, de acordo com a equação 53. Na tabela VIII são informados os valores de eletronegatividade e raio iônico para os principais cátions presentes nas escórias, assim como os valores de basicidade ótica calculados pela equação 54. Observa-se ainda que os valores experimentais para a atração íon-oxigênio diferem, em alguns casos, do valor teórico dado pela equação 53. Essa pequena diferença pode ser explicada pelas diferentes interações eletrostáticas entre os próprios elétrons situados em níveis mais internos desses átomos (blindagem eletrostática), cuja variação cresce basicamente à medida que o raio iônico desse elemento também aumenta.

$$I = \frac{2z}{(r + 1,44)^2} \quad (53)$$

Onde:

I = Atração íon-oxigênio;

z = Valência do cátion (em módulo);

r = Raio do cátion (Å);

1,44 = Raio do ânion oxigênio (Å).

Ainda pela tabela VIII, observa-se que os óxidos básicos apresentam menos afinidade pelo oxigênio que os óxidos ácidos. Diante disso, existem conceitos de basicidade com relação aos óxidos que compõem a escória como, por exemplo, definindo-se como básicos aqueles capazes de fornecer O^{2-} e ácidos como os que são capazes de absorver O^{2-} . Um conceito mais recente é o da basicidade ótica, onde foi inicialmente desenvolvido para materiais vítreos.

Por definição, basicidade ótica é a medida, através da espectrometria, referente à comparação entre a energia livre de um elétron que é liberado de um óxido no vidro, com o elétron do mesmo óxido de uma substância pura. Uma outra definição de basicidade ótica diz que esta é uma forma de medição do oxigênio totalmente ligado O^0 , parcialmente ligado O^- e totalmente livre O^{2-} . Para alguns métodos de cálculo de basicidade ótica de escórias, é levado em consideração o efeito da mudança de carga do cátion, como por exemplo, a inserção do Al^{+3} nas cadeias de sílica Si^{+4} .

A basicidade ótica de um óxido pode ser calculada em função da eletronegatividade de Pauling de um determinado cátion, através da equação 54 abaixo.

$$\Lambda = \frac{0,74}{\xi - 0,26} \quad (54)$$

Onde:

Λ = Basicidade ótica;

ξ = Eletronegatividade de Pauling.

Tabela VIII – Parâmetros e resultados sobre alguns óxidos^[17].

<i>Caráter do óxido</i>	<i>Óxido</i>	<i>Eletronegatividade do cátion (ζ)</i>	<i>Raio catiônico (Å)</i>	<i>Atração íon-oxigênio (I)</i>	<i>Basicidade ótica (Λ)</i>
B	K ₂ O	0,8	1,33	0,27	1,37
Á	Na ₂ O	0,9	0,95	0,36	1,16
S	Li ₂ O	0,95	0,60	0,50	1,07
I	BaO	0,9	1,35	0,53	1,16
C	SrO	1,0	1,13	0,63	1,00
O	CaO	1,0	0,99	0,70	1,00
A	MnO	1,4	0,80	0,83	0,65
N	FeO	1,7	0,75	0,87	0,51
F	ZnO	1,5	0,74	0,87	0,60
Ó	MgO	1,2	0,65	0,95	0,79
T	BeO	1,5	0,31	1,37	0,60
E	Cr ₂ O ₃	1,6	0,64	1,44	0,55
R	Fe ₂ O ₃	1,8	0,60	1,50	0,48
O	Al ₂ O ₃	1,5	0,50	1,66	0,60
Á	TiO ₂	1,6	0,68	1,85	0,55
C	GeO ₂	1,8	0,53	2,14	0,48
I	B ₂ O ₃	2,0	0,20	2,34	0,43
D	SiO ₂	1,8	0,41	2,44	0,48
O	P ₂ O ₅	2,1	0,34	3,31	0,40

O conceito de basicidade ótica torna-se importante, porque através dela pode-se determinar outras propriedades da escória como: capacidade de dessulfuração, desfosforação, viscosidade, condutividade térmica e elétrica^[17].

No que se refere à capacidade de desfosforação em específico, sabe-se ainda a seguinte função indicada pela equação 55:

$$\log K_p = 21,55\Lambda + \frac{32912}{T} - 27,90 \quad (55)$$

A figura 14 mostra a evolução da basicidade ótica para os óxidos dados pela tabela VIII. Pode-se observar através desse gráfico que os óxidos ácidos possuem maior atração pelo oxigênio, entretanto é sabido que durante as operações de refino, nem sempre os elementos cujos óxidos são teoricamente mais ávidos pelo oxigênio são os que se formam no início do processo. Esse fato pode ser explicado através de fatores cinéticos e termodinâmicos que também são inerentes e que certamente influenciam na taxa de retirada dos elementos deletérios contidos no banho metálico durante o processo em questão.

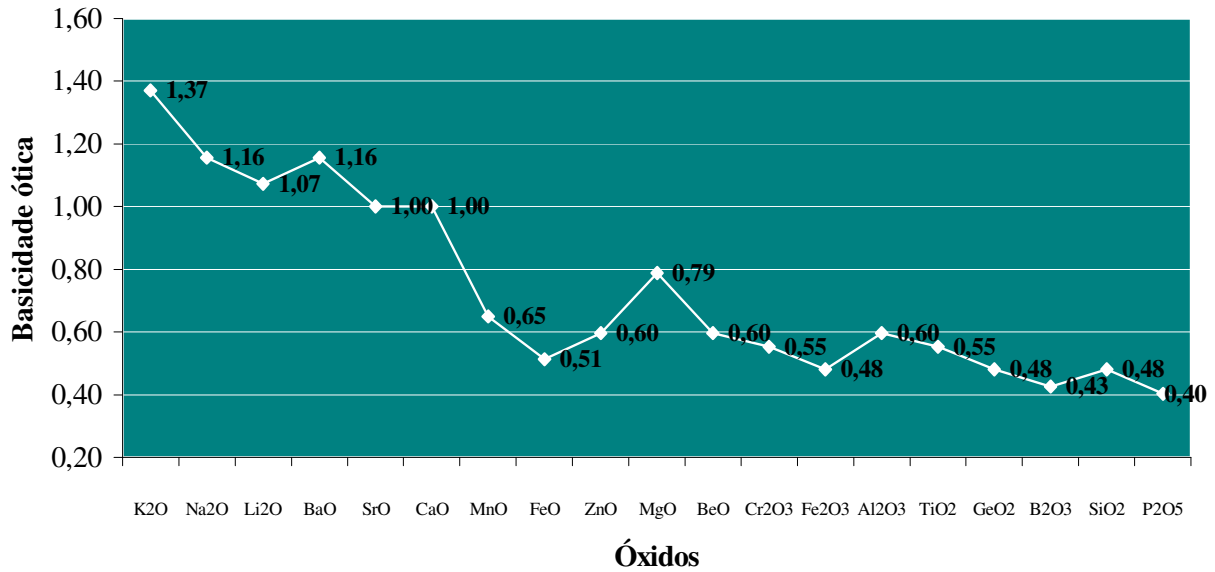


Figura 14 – Evolução da basicidade ótica para os óxidos da tabela VIII^[17].

3. 7 – Metalurgia secundária

É definida como o trabalho metalúrgico de ajuste da composição química e da temperatura, fazendo-se uma ou mais das seguintes operações unitárias^[11]:

- Tratamento sob vácuo, para a remoção de gases;
- Agitação por borbulhamento de gás, para homogeneizar o banho;
- Mistura de adições;
- Refino do aço através de escórias sintéticas;
- Manutenção de uma atmosfera de gás inerte na panela;
- Aquecimento do aço líquido.

Onde as vantagens econômicas seriam:

- Redução dos gastos com materiais, tais como os elementos de liga;
- Menor consumo de energia;
- Aumento da produção, pois a unidade primária é aliviada de todo o trabalho metalúrgico (descarbonetação, dessulfuração, ajustes de composição, etc.).

As operações da metalurgia secundária podem se desenvolver em conversores ou em panelas, sendo possível o emprego de um sistema à pressão reduzida ou atmosférica.

Os objetivos principais destes processos são^[11]:

- Dessulfuração;
- Desfosforação;
- Descarbonetação;
- Desoxidação;
- Desgaseificação (hidrogênio, oxigênio e nitrogênio);
- Adição de elementos liga;
- Homogeneização;
- Aquecimento (químico, elétrico).

3. 8 – Elementos de liga

Ligar é o processo de adicionar elementos aos metais puros tais como o cobre, alumínio ou silício. Desde o tempo em que se descobriu que as propriedades dos metais puros poderiam ser melhoradas adicionando-se outros elementos, os aços ligados tornaram-se mais conhecidos. Na realidade os metais que são soldados, por exemplo, raramente estão no estado puro. Dentre as propriedades mais importantes que podem ser melhoradas pela adição de elementos de liga estão: a resistência ao impacto, a resistência ao desgaste, sua ductilidade, sua resistividade elétrica e a resistência à corrosão. Os elementos de liga mais comuns e seus principais efeitos nas propriedades dos aços são os seguintes^[15, 16]:

Carbono (C): É o elemento mais eficaz, mais empregado e de menor custo disponível para aumentar a dureza e conseqüentemente, a resistência mecânica dos aços. Uma liga contendo até 2,0% de carbono em combinação com o ferro é denominada aço, enquanto que a combinação com teor de carbono acima desse teor é conhecida como ferro fundido. Embora o carbono seja um elemento de liga desejável, teores altos desse elemento podem causar problemas. Por isso, é necessário um cuidado especial quando se soldam aços de alto teor de carbono ou ferros fundidos.

Enxofre (S): É normalmente um elemento indesejável no aço, pois combinado com o ferro sob a forma de sulfeto, causa fragilidade. Entretanto, se combinado com o manganês na forma do respectivo sulfeto, favorece a usinagem. O enxofre causa a quebra dos cavacos antes

que eles se enrolem em longas fitas e obstruam a máquina no processo de conformação. Normalmente todo esforço é feito para reduzir o teor de enxofre para o menor nível possível, porque ele também pode criar dificuldades durante a soldagem.

Fósforo (P): É considerado um elemento deletério aos aços porque reduz fortemente sua ductilidade e tenacidade. Normalmente todo esforço é feito para reduzir o teor desse elemento para os menores níveis possíveis. Torna o aço frágil, efeito que se acentua com o aumento do teor de carbono. Entretanto, em alguns tipos de aço, o fósforo é adicionado intencionalmente com o propósito de se aumentar resistência mecânica do metal.

Manganês (Mn): Está normalmente presente em todos os aços de baixa liga como agente desoxidante ou dessulfurante, com teores de até 1,0%. Isso significa que ele prontamente se combina com o oxigênio e o enxofre para neutralizar o efeito indesejável que esses elementos possuem quando estão em seu estado natural. O manganês também aumenta a resistência à tração e a temperabilidade dos aços.

Cromo (Cr): Combinado com o carbono é um poderoso elemento de liga que aumenta a dureza dos aços (a resistência à tração é aumentada, em média, 80 MPa para cada 1% de cromo adicionado). Adicionalmente às suas propriedades de endurecimento, o cromo aumenta a resistência à corrosão e a resistência do aço a altas temperaturas. É o principal elemento de liga dos aços inoxidáveis.

Níquel (Ni): Para cada 1% de níquel, em média, a resistência à tração aumenta 40MPa, mas ao contrário do cromo, o limite de elasticidade é mais favorecido. Melhora significativamente a capacidade de têmpera, possibilitando redução da velocidade de resfriamento. O níquel altera a alotropia do ferro onde, teores acima de 25% fazem reter a austenita em temperaturas usuais, fazendo um aço austenítico, que é não-magnético e bastante resistente à corrosão. Com 36% de Ni, o aço tem o menor coeficiente de dilatação térmica e é usado em instrumentos de medição. Em conjunto com o cromo, o aço pode ser austenítico com a combinação 18% Cr e 8% Ni.

Molibdênio (Mo): Aumenta fortemente a profundidade da têmpera característica do aço. É muito usado em combinação com o cromo para aumentar a resistência do aço a altas temperaturas. Esse grupo de aços é referido como aços ao cromo-molibdênio.

Silício (Si): A função mais comum do silício nos aços é como agente desoxidante. Normalmente aumenta a resistência dos aços, mas quantidades excessivas podem reduzir sua ductilidade. Em eletrodos consumíveis de soldagem, é algumas vezes adicionado para aumentar a fluidez do metal de solda. Esse elemento aumenta significativamente a resistividade elétrica do aço e por isso, aços com silício são amplamente usados em núcleos

magnéticos (motores, transformadores, etc) devido às menores perdas com as correntes parasitas que se formam.

Alumínio (Al): É basicamente empregado como um agente desoxidante dos aços. Ele pode também ser adicionado em quantidades pequenas para se controlar o crescimento e tamanho dos grãos.

Cobre (Cu): Contribui fortemente para aumentar a resistência à corrosão dos aços-carbono pelo retardamento da formação de carepa à temperatura ambiente. Porém, altos teores de cobre podem causar problemas durante a soldagem.

Nióbio (Nb): É empregado em aços inoxidáveis austeníticos como estabilizador de carbonetos. Já que o carbono nos aços inoxidáveis diminui a resistência à corrosão, um dos modos de torná-lo ineficaz é a adição de nióbio, que possui maior afinidade pelo carbono ao cromo, deixando este último livre para sua ação contra a corrosão.

Tungstênio (W): É usado nos aços para dar resistência a altas temperaturas. Ele também forma carbonetos que são extremamente duros (usado em aços para ferramentas) e portanto, possuem excepcional resistência à abrasão.

Vanádio (V): Mantém o tamanho de grão pequeno após tratamento térmico. Ele também ajuda a aumentar a profundidade de têmpera e resiste ao amolecimento dos aços durante os tratamentos térmicos de revenimento.

Nitrogênio (N): Usualmente é feito todo esforço para eliminar o hidrogênio, oxigênio e nitrogênio dos aços, pois suas presenças causam fragilidade. O nitrogênio tem a capacidade de formar estruturas austeníticas. Por isso, esse elemento em específico, é ocasionalmente adicionado aos aços inoxidáveis austeníticos para reduzir a quantidade de níquel normalmente empregada e conseqüentemente, os custos de produção desse tipo de aço.

Chumbo (Pb): Não se liga ao aço, mas quando adicionado, se distribui na estrutura em forma de partículas microscópicas, o que resulta em maior facilidade de usinagem. Entretanto, devido ao baixo ponto de fusão (cerca de 327°C), aços com chumbo não devem ser usados em temperaturas acima de 250°C.

Cobalto (Co): aumenta a dureza do aço sob altas temperaturas^[15, 16].

3. 8. 1 – Manganês

Em siderurgia, o manganês é usado como dessulfurante, desoxidante e como elemento de liga. O seu consumo é da ordem de 33 a 35kg de minério por tonelada de aço.

Nos altos-fornos, os vários tipos de ferro-gusa normalmente produzidos contém até 2,5% de manganês. Nos conversores de sopro a oxigênio, os teores mais baixos desse elemento favorecem a operação, diminuindo a quantidade de projeções.

Como desoxidante é menos reativo que o silício, porém tem a vantagem dos produtos da desoxidação serem menos perigosos para as ferramentas de usinagem, pois forma-se o MnO em vez de SiO₂.

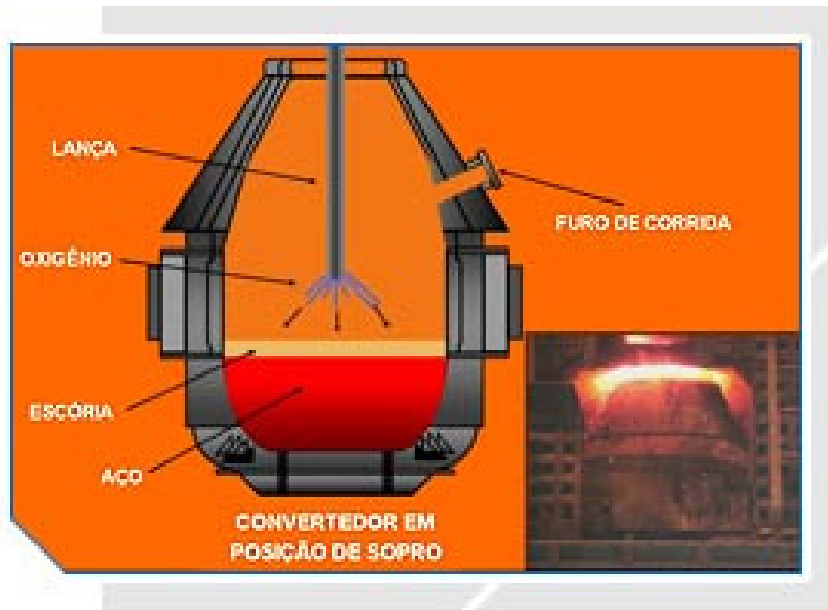
Como dessulfurante, evita a formação de sulfeto de ferro no qual, combinado a wustita, forma um eutético que se deposita no contorno dos grãos e que funde a 940°C. Portanto, em temperaturas iguais às de laminação, pode causar a fragilidade a quente (*hot shortness*)^[11].

3. 9 – Aço: aspectos técnicos e econômicos

Existem basicamente duas rotas para fabricação do aço, distribuídos em processos pneumáticos e fornos elétricos, onde os fornos básicos a oxigênio (BOF) são responsáveis por 60% da produção mundial de aço. No Brasil, a produção através desse método é mais expressiva, correspondendo cerca de 80% da produção nacional de aço.

Um alto fluxo de oxigênio é injetado nos processos BOF com o auxílio de uma lança resfriada sob a parte superior do convertedor (figura 15). Quando o oxigênio atinge a superfície do metal fundido, ele se dissolve imediatamente nas vizinhanças da lança, formando FeO que reage com as impurezas para formar Fe, CO e escória. A zona refinada adquire uma alta densidade de 7,1g/cm³ devido à perda de carbono, silício e manganês; enquanto o restante do ferro-gusa apresenta uma densidade aproximada de 6,5g/cm³. Devido a esta diferença, as partes refinadas tendem a descer a partir da zona de reação em direção ao fundo do conversor.

A evolução na eliminação das impurezas é ilustrada pela figura 16 a partir da qual, contata-se que o fósforo e o carbono são eliminados quase simultaneamente após o silício e o manganês terem sido oxidados em sua maioria. A tabela IX mostra uma análise típica de escória do LD. Se o teor de fósforo no metal excede os 0,5%, torna-se necessária a remoção da escória em um determinado estágio do processo a fim de se formar uma nova, para então, complementar o sopro. Essa operação é importante uma vez que a espessura da camada de escória cresce e a penetração do oxigênio fica dificultada^[15].



Convertedor LD

Figura 15 – Esquema simplificado do processo BOF^[1].

A seqüência de reações de oxidação no processo LD depende de fatores termodinâmicos e cinéticos. As equações de energia livre disponíveis na literatura para as várias reações de oxidação permitem determinar a atividade do oxigênio no metal em equilíbrio com as concentrações dos solutos. Para isso é preciso o conhecimento das atividades dos elementos no banho.

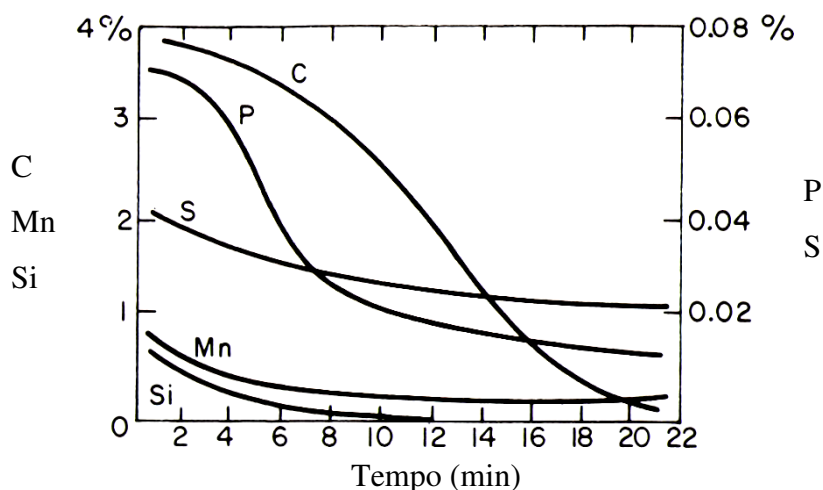


Figura 16 – Evolução dos teores dos elementos no LD^[15].

Termodinamicamente, para calcular a seqüência de oxidação dos elementos, deve-se calcular a atividade do oxigênio em equilíbrio com vários elementos, onde o primeiro a se

oxidar será aquele no qual a atividade Henriana (h_o) resultar em menor valor^[22]. Para o cálculo da h_o dos elementos mostrados pela tabela X, devem-se calcular as várias constantes de equilíbrio. Seguindo o método de Wagner, para a avaliação do coeficiente de atividade (f_y) de um soluto em um sistema multicomponente, deve-se considerar a influência de outros solutos sobre o coeficiente de atividade de um elemento em solução diluída no ferro líquido.

Tabela IX – Composição química típica de uma escória do LD^[15].

Espécie	%
SiO ₂	12 - 17
CaO	38 - 44
MgO	5 - 10
P ₂ O ₅	1,2 - 1,8
Mn	9 - 12
Fe	12 - 17

No processo LD existe a anomalia do carbono, isto é, a condição oxidante está muito além do equilíbrio carbono-oxigênio. Logo, a oxidação do silício se inicia imediatamente seguida pelo manganês onde, o fósforo e carbono reagem de forma efetiva quando a maior parte destes primeiros já estiverem reagido.

A imediata oxidação do fósforo é explicada pela rápida dissolução da cal na escória, o que favorece a formação do fosfato cálcico em sua interface. Com referência ao afastamento das condições de equilíbrio do carbono, deve-se procurar a explicação na cinética de reação. Os fatores cinéticos podem operar de tal modo que o início da primeira reação termodinamicamente possível seja retardado. Assim, a taxa da reação é tal que o oxigênio é fornecido ao metal numa taxa superior à de consumo e portanto, atinge-se um ponto em que o segundo elemento começa a se oxidar. Então, se a segunda reação é favorecida pela cinética, o segundo elemento pode ser oxidado total ou parcialmente enquanto que a primeira reação mal começou, prevalecendo neste caso, o fator cinético ao termodinâmico.

Tabela X – Dados termodinâmicos para as principais reações de refino^[22].

<i>Considerando a pressão de CO e CO₂ iguais a 1 atm</i>					
<i>Equação de refino</i>	ΔG_f^0 (cal)	$\ln (K_{eq.})$	$K_{eq.}$	ΔG_f (cal)	h_o
$\underline{\text{Si}} + 2\underline{\text{O}} \rightarrow (\text{SiO}_2)$	-52726,8	16,3484	$1,3 \cdot 10^7$	0	0,00010216
$\underline{\text{C}} + \underline{\text{O}} \rightarrow \text{CO}$	-20737,5	6,42982	620,065	0	0,000050
$\text{CO} + \underline{\text{O}} \rightarrow \text{CO}_2$	-4776,17	1,48089	4,39686	0	0,22743518
$\underline{\text{Mn}} + \underline{\text{O}} \rightarrow (\text{MnO})$	-39214,4	12,1587	190755	0	0,000042
$2\underline{\text{P}} + 5\underline{\text{O}} \rightarrow (\text{P}_2\text{O}_5)$	60930,9	-18,8921	$6,2 \cdot 10^{-9}$	0	58,867249
$\text{Fe} + \underline{\text{O}} \rightarrow (\text{FeO})$	8286,11	-2,56918	0,0766	0	13,0550829

Em uma das operações de desfosforação através da injeção de materiais particulados, emprega-se o sopro de uma mistura constituída de cal, fluorita, pó de coletor ou óxido de ferro triturado, empregando-se O_2 como meio de transporte. Para se obter teores abaixo de 0,0050% (50ppm), a corrida deve ser vazada contendo oxigênio dissolvido, e tratada mediante a injeção de 10kg/t de metassilicato de sódio ($Na_2O.SiO_2$), minério de ferro ou carepa, juntamente com a cal e a fluorita. A operação demanda cerca de 10 minutos e resulta numa perda de temperatura de $50^\circ C$. Depois do tratamento deve-se remover a escória, o que implica em perda adicional de $50^\circ C$ ^[11].

3. 10 – Barrilha

A possibilidade de remoção simultânea de fósforo e enxofre a partir de ferros fundidos através do tratamento com barrilha (Na_2CO_3), é bem conhecida há um bom tempo. Entretanto, uma pequena parte desse material foi empregada somente em operações de dessulfuração nas indústrias do aço, devido à corrosão provocada nos refratários e ao preço da barrilha em questão.

Atualmente, o pré-tratamento do ferro fundido tem recebido ampla atenção no sentido de se otimizar o processo, refinando-se o ferro primário. Desde o desenvolvimento de refratários para o referido tratamento, assim como o processo de reciclagem desse material, a barrilha é usada juntamente com fundentes à base de cal nas operações de refino. As principais características do pré-tratamento empregando-se a barrilha são: a alta capacidade de refino, baixas perdas de manganês, ferro e carbono, assim como a remoção simultânea de fósforo e enxofre. Ao mesmo tempo, também é desejável que valiosos elementos presentes na liga tais como o vanádio e o nióbio sejam recuperados no banho quando se dispõe de grande quantidade destes, evitando-se a perda de manganês e ferro por oxidação.

A figura 17 mostra a fração de distribuição do fósforo entre o ferro saturado de carbono e a escória $Na_2O-SiO_2-P_2O_5$, cuja basicidade é, portanto, função das frações molares desses componentes. Nota-se que esta distribuição é independente da concentração do pentóxido de fósforo na escória^[23].

De acordo com a figura 18 observa-se que é notória a maior capacidade de desfosforação no sistema constituído de soda em detrimento aos sistemas à base de cal. A capacidade do fosfato em sistemas sódio-silicato é maior cerca de duas ordens de magnitude que, por exemplo, sistemas formados por cal, fluorita e sílica. Quando se tem pequenas

quantidades de wustita no primeiro sistema citado, a diferença de magnitude é cinco vezes menor que o sistema contendo soda, wustita e sílica, à 1300°C, onde apresenta uma fração molar de FeO variando de 0,01 a 0,12. Conclui-se para esses sistemas portanto, que o baixo teor de wustita e a baixa temperatura, contribuem para a alta capacidade de fosfato.

O coeficiente de atividade do pentóxido de fósforo é esboçado no sistema ternário dado pela figura 19, onde para teores constantes de soda, a atividade diminui à medida que se aumenta a quantidade de sílica no sistema. Mantendo-se constante a fração do pentóxido de fósforo, o coeficiente de atividade diminui com o aumento da fração x_{Na_2O}/x_{SiO_2} .

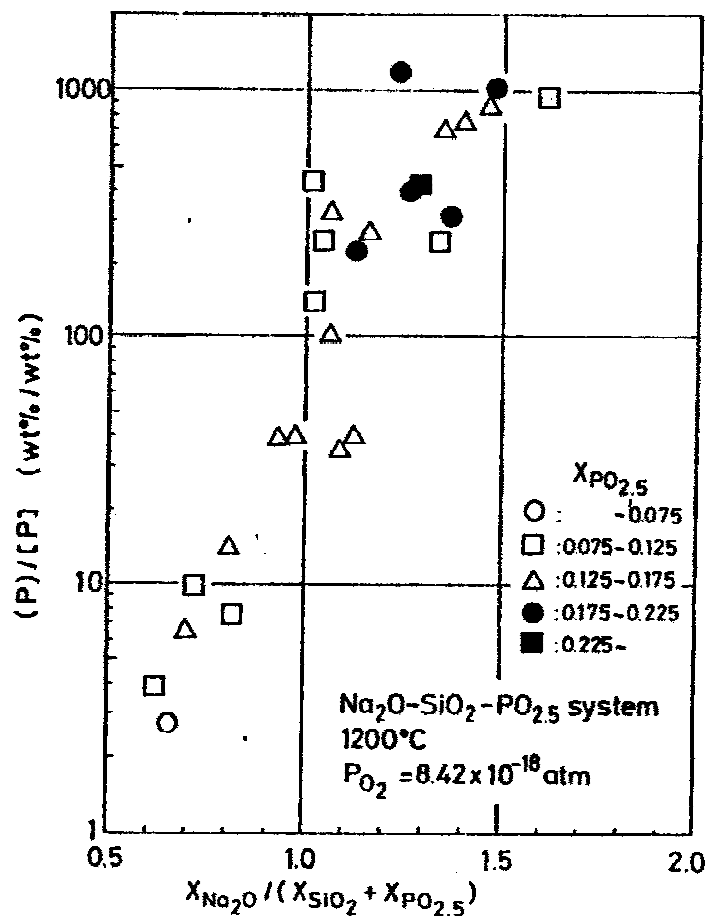


Figura 17 – Fração de distribuição do fósforo em função da basicidade à 1200°C^[23].

Sua alta capacidade, ainda que moderada como uma base, é apropriada à desfosforação. Por outro lado, a barrilha é muito fácil de ser reduzida em comparação a outras bases como a cal. Portanto, este material deve ser utilizado sob condições cuidadosamente controladas^[24].

Por volta de 1950, Maddocks e Turkdogan publicaram uma série de artigos nos quais a sua alta afinidade por óxido ácido e habilidade de oxidação (alternativamente sendo

facilmente decomposta sob atmosfera redutora), foram elucidadas apesar do seu comportamento ainda não ser completamente compreendido, e as suas condições de uso eficiente parecerem necessitar de muitas considerações. Como é intuitivamente entendido, a estabilidade termodinâmica do carbonato de sódio depende dos potenciais do carbono e oxigênio, assim como da basicidade da escória. Nesse trabalho, foi considerado apenas o Na_2O como único componente básico da escória, e o termo “basicidade” foi assim definido por $p\text{O} = -\log a_{\text{Na}_2\text{O}}$, onde a atividade refere-se ao Na_2O puro.

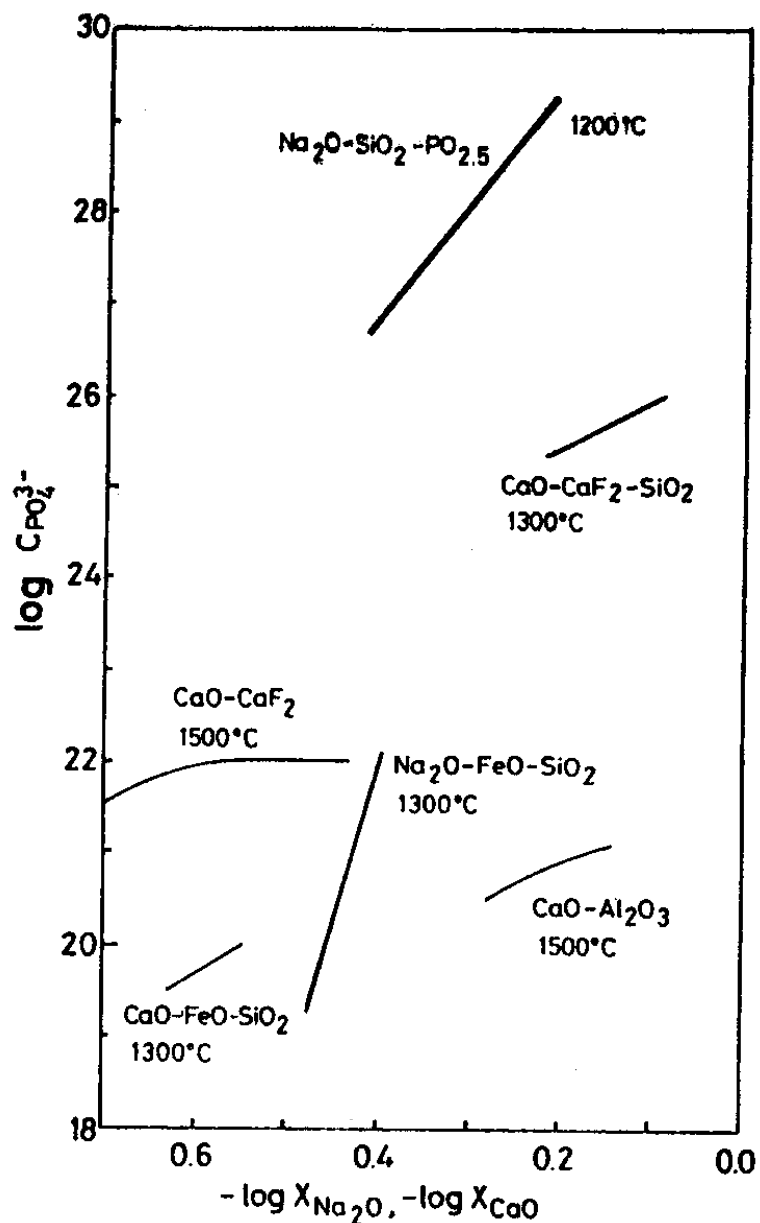
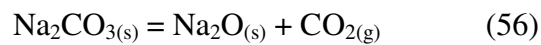


Figura 18 – Curvas da capacidade do fosfato em alguns sistemas^[23].

Sabe-se ainda que o carbonato de sódio se decompõe da seguinte forma, dado pela equação 56:



A constante de equilíbrio é calculada como sendo igual a $10^{-5,7}$ à 1300K. Isso leva automaticamente às seguintes considerações:

(i) Sob atmosfera de 1atm de CO_2 , a atividade do Na_2O no Na_2CO_3 (onde estritamente encontra-se CO_2 em excesso) é igual a $10^{-5,7}$. Quando comparado aos $10^{-6,5}$ do Na_2SiO_3 (na mistura de 1/1 de Na_2O em SiO_2), constata-se que o CO_2 não é um ácido tão fraco assim como se imaginava;

(ii) Se a atividade do Na_2O for menor que $10^{-5,7}$ em uma escória contendo Na_2O , o CO_2 começa a borbulhar (ignorando a atividade menor que 1 do Na_2CO_3 na escória). Assim, a escória é capaz de aceitar um óxido mais ácido do que o CO_2 , na troca deste que foi antecipadamente dissolvido;

(iii) Se a basicidade for maior que 5,7 e o CO_2 estiver próximo de 1atm, este último se dissolverá na escória. Portanto, a basicidade do Na_2O na escória nunca poderá ser mais forte que 5,7. Esta é a razão pela qual a barrilha apresenta ser uma base mais moderada em comparação à sua própria capacidade indica.

Considerando a estabilidade do Na_2O em função da basicidade “pO” e do potencial de O_2 , a análise feita pelos autores sugere que a maneira mais efetiva para utilização da barrilha seria portanto, com o emprego concomitante de outro agente oxidante, como por exemplo o oxigênio. Assim, se evitaria tanto a decomposição do óxido de sódio em 2Na e $1/2\text{O}_2$, como a formação do silicato de sódio, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$. Desta forma, a desfosforação procederia sem descarburagem, se realmente for desejável no processo^[24].

O tratamento de metais líquidos através da barrilha tem recebido considerável atenção nas indústrias do ferro e aço como um novo método de desfosforação de dessulfuração aplicado anteriormente aos processos básicos em fornos a oxigênio. A maior vantagem desse método baseia-se na sua capacidade de remoção “simultânea” desses dois elementos. Nos processos convencionais, tanto a desfosforação como a dessulfuração requerem tratamentos separados, pois essas reações se processam sob condições diferentes, ou seja, a desfosforação é realizada com mais eficiência sob potenciais de oxigênio mais altos e a baixas temperaturas, enquanto que a dessulfuração é favorecida exatamente sob condições opostas^[25].

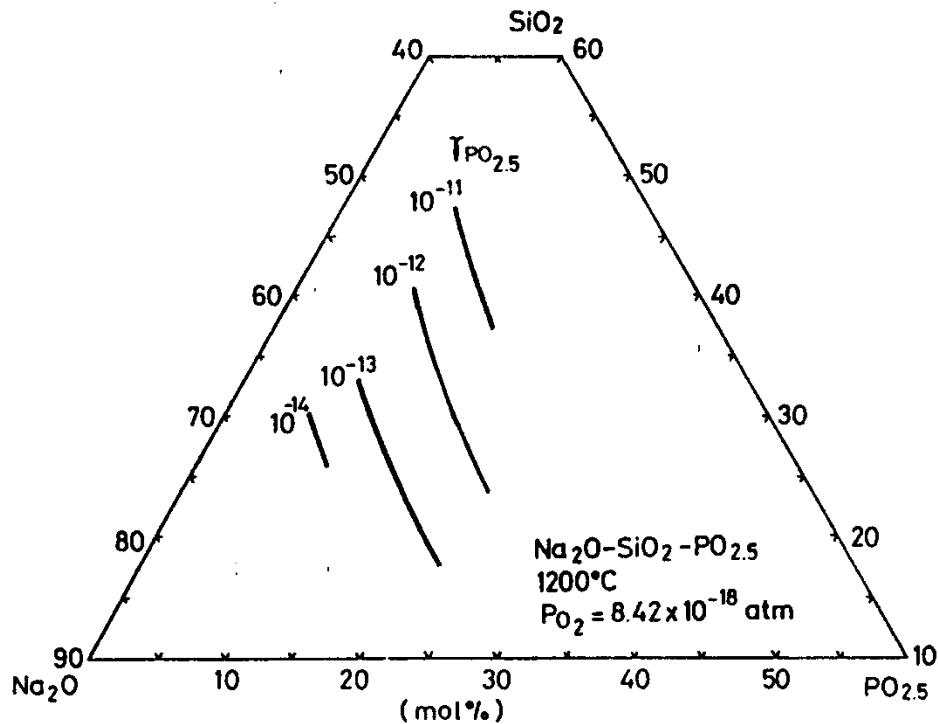


Figura 19 – Curvas de isoatividade do P_2O_5 para o sistema $Na_2O-SiO_2-P_2O_5$, à $1200^\circ C$ ^[23].

Apesar do tratamento com a barrilha poder remover tanto o fósforo como o enxofre em apenas um estágio de operação, essas reações não são simples e envolvem várias outras que acontecem simultaneamente no banho metálico, na interface metal-gás e possivelmente, na fase gasosa através de interações mútuas. As características dessas reações ainda não foram completamente desvendadas, apesar de um considerável número de publicações terem contribuído para o entendimento desse processo. Mori, et al realizou experimentos em escala laboratorial, constatando que o maior produto gasoso oriundo do tratamento com barrilha era o monóxido de carbono. A partir de uma simples consideração estequiométrica, deduz-se que a reação entre o carbonato de sódio e o carbono reduz a quantidade de carbono total na liga ferro-carbono onde, de fato, esses pesquisadores observaram descarburagem no ferro fundido empregado durante o tratamento como a barrilha.

Tem havido alguns desacordos entre resultados publicados sobre a reação entre o carbono e a barrilha no metal fundido. Moriya e Nakajima relataram o aumento do teor de carbono durante o tratamento sob atmosfera de argônio. Yamada, et al ao contrário, relataram um decréscimo na quantidade de carbono de 4,8% para 3,8%, durante 30 minutos, empregando-se a barrilha.

O oxigênio é um dos elementos-chave nas operações com barrilha. A desfosforação, como já descrito anteriormente, é basicamente a oxidação do fósforo com a remoção do produto oxidado a partir do banho metálico, em direção à fase de escória. A variação na atividade do oxigênio durante o processo fornece informação importante para as reações envolvidas com o carbonato de sódio. Há várias publicações sobre a medida dos potenciais de oxigênio durante o tratamento com barrilha. Nagata e Goto encontraram que os potenciais de oxigênio baixavam acentuadamente na escória, no gás, e na interface escória-metal durante o tratamento, enquanto o potencial de oxigênio na fase metálica se mantinha essencialmente constante. Outras investigações, entretanto concluíram que a atividade do oxigênio na fase metálica diminuía durante o tratamento. A atividade do oxigênio foi também influenciada pela atmosfera do forno. Somente alguns poucos dos trabalhos publicados foram realmente conduzidos sob a condição na qual a única fonte de oxigênio era realmente limitada ao carbonato de sódio adicionado.

Murayama e Wada concluíram em seu trabalho que a descarburização das ligas empregadas no experimento, contendo de 3,0-4,8% de carbono, ficou na faixa de 0,25-0,375% em peso onde, esta remoção deste foi função da temperatura da reação e da quantidade de carbono inicial no material.

A atividade do oxigênio no banho aumentou imediatamente após a adição da barrilha, diminuindo até um valor mínimo para então, crescer novamente de forma gradual.

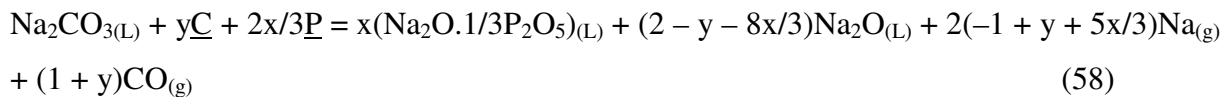
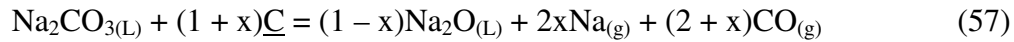
Os teores de fósforo alcançaram o mínimo logo após as atividades do oxigênio terem atingido seus valores mínimos. Teores de fósforo e atividades do oxigênio nas mais baixas concentrações deste primeiro exibiram uma certa relação que indica que a reação se processa próxima ao equilíbrio.

A atividade do P_2O_5 foi estimada em 10^{-29} à $1350^\circ C$ e em 10^{-31} à $1350^\circ C$ nos teores mais baixos de fósforo, indicando que o pentóxido de fósforo forma compostos de fosfato estáveis na escória.

A mudança na atividade do P_2O_5 controla essencialmente as reações de desfosforação/refosforação durante o tratamento com barrilha onde, as variações de temperatura e atividade de oxigênio também afetaram o processo.

A dessulfuração foi mais baixa que a desfosforação, mas a fração de remoção do enxofre a partir dos metais fundidos foi maior do que a do fósforo. A presença de fósforo no banho metálico não afetou a dessulfuração, enquanto que a presença de enxofre afetou favoravelmente a desfosforação.

As reações globais de descarburização, desfosforação e dessulfuração nas ligas de ferro fundidas foram expressas, de acordo com as equações 57, 58 e 59, respectivamente, da seguinte forma:



A baixíssima atividade do P_2O_5 sugere que este óxido forme compostos estáveis de fosfato ou compostos com o Na_2O tais como: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, $3\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, ou uma mistura destes.

3. 11 – Carepa

As atividades siderúrgicas são responsáveis pela geração de uma grande variedade e quantidade de resíduos com grande potencial de reciclagem, onde a reutilização da maioria desses materiais ainda está sendo estudada. Devido à crescente preocupação com as questões ambientais, várias empresas passaram a buscar nos últimos anos, novas alternativas para solucionar os problemas decorrentes da geração e disposição desses co-produtos.

Entende-se por co-produtos todos os resíduos que, de alguma forma, adquiriram valor comercial e sua utilização passou a ser vantajosa para as empresas. A utilização de co-produtos nas siderúrgicas traz benefícios como a criação de uma nova fonte de matéria-prima, redução dos custos que estariam relacionados com a fabricação de novos produtos, e ainda a vantagem de evitar a disposição desses materiais no meio ambiente.

O surgimento de novos processos para reciclagem de resíduos e efluentes foi proporcionado para enfrentar o impacto ambiental. A geração de agregados na gestão desses resíduos e de sucatas teve grande incentivo devido o tratado de Kyoto, onde tais materiais, utilizados como insumos em outros setores industriais como a do cimento, química, cerâmica, infra-estrutura de transporte e na própria produção de aço, mostram-se como ótimas soluções para as indústrias alcançarem o *Clean Development Mechanism (CDM)*, Mecanismos de Desenvolvimento Limpo.

Os principais resíduos gerados durante o processo siderúrgico, classificam-se basicamente em: escórias, pós e lamas de alto-forno e aciaria, carepas e os finos de carvão e de minério. Dados do Instituto Brasileiro de Siderurgia (IBS) apontaram que no ano de 2003, a indústria do aço produziu 13,5 milhões de toneladas de resíduos, uma média de 435 kg/t de aço produzida. As escórias de alto-forno e de aciaria representaram 80% desse total, com 10,8 milhões de toneladas. O restante era formado por material particulado dos sistemas de despoejamento (11%) e lamas coletadas nas estações de tratamento de efluentes (9%). Hoje, entretanto, com uma produção mundial estimada em mais de um bilhão de toneladas, certamente a quantidade desses co-produtos deve aumentar^[28].

Geralmente, por apresentarem um grande percentual de ferro, esses resíduos podem apresentar uma grande economia para a empresa se seu retorno aos processos obtiver êxito. Esta economia também é estendida para o âmbito ambiental, pois retornando para o consumo, esses resíduos deixam de gerar gastos com sua estocagem, já que para serem armazenados, eles necessitam de condições específicas que são estabelecidas pelos órgãos ambientais competentes.

Carepa é um co-produto oriundo da oxidação da superfície do aço quando submetido ao gradiente térmico, meio corrosivo ou simples ação do tempo. No ramo siderúrgico, provém basicamente das operações unitárias de lingotamento contínuo e laminação, cuja geração média pode superar facilmente as 1000 toneladas/mês nas usinas integradas. São óxidos de ferro, constituídos por wustita (FeO), hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4), cuja disposição em pátios de resíduos deve ser cuidadosamente realizada seguindo-se as normas ambientais pertinentes, visto que podem ser classificados como resíduos perigosos (Classe I, NBR 10004:2004). Na figura 20 e na tabela XI a seguir, são ilustradas respectivamente, a formação das carepas e a densidade teórica de seus principais constituintes.



Figura 20 – Carepas na superfície e eliminadas do tarugo de aço.

Tabela XI – Valores de densidade para algumas espécies de ferro^[29].

<i>Espécie</i>	<i>Densidade (kg/m³)</i>
Fe	7860
FeO	5700
Fe ₂ O ₃	5240

3. 12 – Briquetagem

Os particulados gerados em atividades industriais são uma das principais preocupações ambientais e econômicas. Visando uma mitigação dos impactos envolvendo os processos de geração, muito se estudou para a finalização desses materiais. Graças a essa preocupação, surgiram novas técnicas de aproveitamento desses resíduos. Uma das maneiras para o aproveitamento e/ou reaproveitamento de partículas finas, é através da aglomeração, processo pelo qual materiais de granulométrica fina são transformados em corpos ou fragmentos coesos, por consolidação ou por meio da ligação rígida de suas partículas, utilizando processos físicos e/ou químicos.

Uma forma de obter essa aglomeração é através da briquetagem. Nesse processo as partículas finas são aglomeradas por meio da pressão, podendo, ou não, se utilizar aglutinantes ou aquecimento, obtendo assim um produto com tamanho e parâmetros mecânicos adequados, facilitando as operações de carregamento e estocagem. Um esquema básico dos tipos de aglomeração é ilustrado pela figura 21.

O uso de aglutinantes na briquetagem vai depender da resistência do material produzido à compressão e ao impacto. Os aglutinantes permitem uma maior adesão das partículas finas, aumentando ou diminuindo suas propriedades coqueificantes, de acordo com sua função na mistura. Alguns exemplos são mostrados pela tabela XII e classificam-se basicamente em:

- Aglutinantes do tipo matriz: que ocasionam um embutimento das partículas dentro de uma fase substancialmente contínua;
- Aglutinantes do tipo filme: onde dependem da evaporação da água ou de algum solvente para alcançar uma maior resistência mecânica, exercendo uma função parecida com as das colas adesivas;
- Aglutinantes químicos: que possuem uma maior versatilidade, podendo ser utilizados tanto como matriz ou filme.

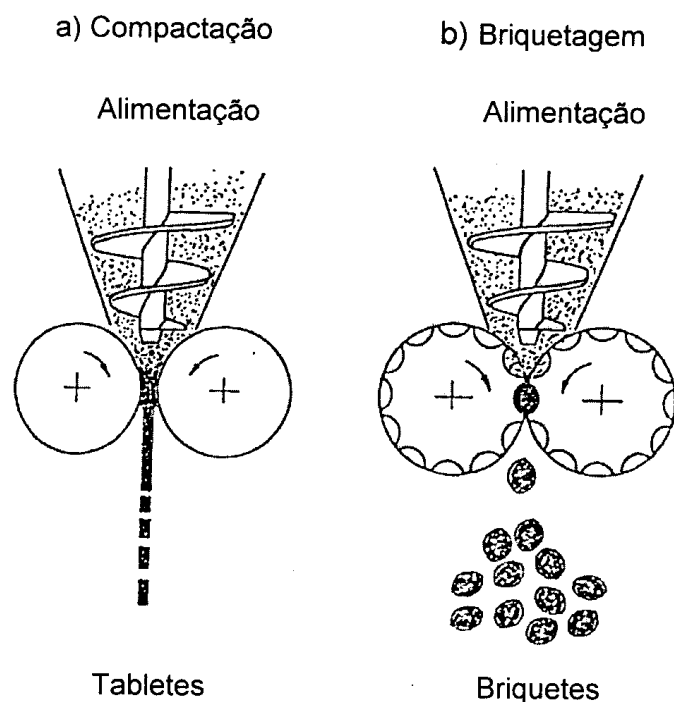


Figura 21 – Tipos aglomeração de partículas finas com aplicação de pressão^[30].

Tabela XII – Exemplos de aglutinantes^[30].

<i>Tipo matriz</i>	<i>Tipo filme</i>	<i>Aglutinantes químicos</i>
Alcatrão	Água	Ca(OH) + molasses
Asfalto de petróleo	Silicato de sódio	Silicato de sódio + CO ₂
Cimento Portland	Lignosulfonatos	Epóxies

Os briquetes produzidos com aglutinantes são normalmente comprimidos em baixas pressões, de modo a evitar uma nova fragmentação das partículas. Quando é necessário produzir briquetes sem aglutinantes, o sucesso da operação depende de como ocorreu a aproximação ou a deformação plástica das partículas. Tal dependência deve-se à necessidade das partículas estarem situadas o mais próximo possível uma das outras, compensando assim a ausência de uma substância aglutinante. Muitos materiais orgânicos e inorgânicos podem ser briquetados sem a utilização de aglutinantes. As forças, que mantêm esses cristais unidos, não são necessariamente fortes, nem específicas, devendo apenas fazer com que os cristais individuais estejam suficientemente próximos uns dos outros.

As variáveis mais importantes na produção de briquetes sem aglutinantes são:

- Umidade do material;
- Capacidade de compressão das partículas;
- Porosidade do briquete;
- Tratamento térmico posterior à briquetagem.

A briquetagem a quente é utilizada quando o material a ser aglomerado apresenta uma resistência mecânica elevada. Para que possam ser utilizadas pressões menores na compactação das partículas finas desses materiais, é necessário que seja alcançado o regime plástico do material. O aquecimento das partículas a uma temperatura da ordem de 1000°C torna possível, por exemplo, a briquetagem de minério de ferro e do pó gerados nos altos-fornos. O limite superior da temperatura na briquetagem a quente é definido pela temperatura capaz de fundir as partículas em conjunto. Alguns materiais necessitam de um resfriamento lento de modo a recuperar parte do seu calor sensível. Esse processo é utilizado para permitir a recristalização do briquete, aliviando as tensões internas geradas durante a deformação plástica.

A reciclagem de metais, principalmente dos resíduos produzidos em tornos ou em máquinas de furar, torna-se mais econômica através da utilização da briquetagem a quente. Os resíduos metálicos são aquecidos a 725°C antes de serem encaminhados para um equipamento do tipo rolo, onde são comprimidos a uma pressão de aproximadamente 3000kg/cm². Após a compactação, os briquetes são imediatamente resfriados em água. Grande parte do combustível necessário ao aquecimento dos resíduos metálicos é obtido através do óleo presente nos próprios resíduos.

Outra variável importante na briquetagem é a pressão. Existem três processos para a aplicação da pressão externa do material a ser briquetado:

- Briquetagem por extrusão contínua;
- Briquetagem em prensas hidráulicas;
- Briquetagem em prensa de rolos.

A briquetagem em prensa de rolos é a mais empregada para materiais finos e se divide basicamente em quatro partes:

a) Preparação: onde deverão ser determinadas as características do material a ser briquetado e o tipo de equipamento que realizará o processo. Esse estudo é muito importante, pois mostrará a taxa máxima de pressão a ser aplicada, assim como a taxa de compactação que o material requer. É a partir dessas determinações que se implica a quantidade de aglutinantes a ser utilizado;

b) Mistura: é de extrema importância a uniformidade na distribuição do aglutinante no material a ser briquetado. O dimensionamento desse misturador também é um ponto chave do

processo, pois dele dependerá o tempo de residência do material. Se houver a necessidade de tratamento térmico, este poderá ser realizado no próprio equipamento através de vapores saturados e superaquecidos. Porém, a mistura deve ser suficientemente seca, pois os gases (na sua maioria vapores d'água) sofrem compressão e ficam presos nos briquetes, podendo causar fraturas ao deixarem a prensa através da sua expansão;

c) Compressão: ocorre através de dois rolos montados um diante do outro, girando com mesma velocidade e sentidos opostos. Os briquetes são formados de acordo com as dimensões das cavidades entre os vãos existentes entre os estes rolos;

d) Tratamento térmico: os briquetes são aquecidos e em seguida resfriados lentamente. Assim evita-se a formação de fratura devido os choques térmicos, permitindo o manuseio dos briquetes.

Depois de fabricados, os briquetes devem possuir qualidades indispensáveis de acordo com a aplicação a qual se destina, tais como: resistência à compressão, ao impacto, à abrasão e a penetração de água. Essas características garantirão ao briquete a possibilidade de serem manuseados, estocados, dentre outros fatores. Alguns testes são ainda realizados para se garantir um bom desempenho do produto fabricado, tais como:

- Submeter o briquete a uma pressão contínua até que ele frature, conferindo sua resistência à compressão, mostrando quanto o briquete é resistente durante sua estocagem;
- Submeter o briquete a quedas consecutivas, para ver o quanto ele consegue resistir sem se fragmentar, medindo sua resistência ao impacto e ao manuseio e durante o transporte;
- Após a imersão do briquete em água, conferir o ganho de massa, onde esse calculo é importante caso o briquete seja estocado em ambiente externo;
- Determinar a temperatura em que 90% dos briquetes resistem sem explodir, ou seja, temperatura de choque, muito importante para briquetes que serão utilizados como combustíveis em fornos;
- Determinar a degradação física dos briquetes em situação de abrasão, quantificando a perda de massa dos briquetes, onde são utilizados peneiradores vibratórios que simulam os fornos rotatórios;
- Peso do briquete e o volume de suas dimensões, determinando assim a sua densidade^[30].

Operacionalmente, a força mínima de compressão exercida pelos rolos para um determinado material é determinada experimentalmente com base nas características do material, do diâmetro dos rolos, da forma e do tamanho do briquete. Pela tabela XIII são informadas as forças necessárias à compressão de alguns materiais, utilizando-se uma prensa com diâmetro de rolo de 1000mm.

Tabela XIII – Força necessária para compressão de alguns materiais^[30].

<i>Material</i>	<i>Pressão (kN/cm²)</i>
Carvão mineral	10 a 30
Material cerâmico	40
Cal virgem	130
Ferro esponja	130 a 140
Minérios (aquecidos e sem aglutinante)	120 a 140

Outro fator no processo de briquetagem é a velocidade periférica de um rolo, que é definida pelo seu diâmetro e sua velocidade de rotação, identificados pela equação 60.

$$v_p = \frac{\pi \times D \times N}{60} \quad (60)$$

Onde:

v_p = Velocidade periférica (m/s);

D = Diâmetro dos rolos (m);

N = Velocidade de rotação (rpm).

Esse parâmetro define o tempo de residência do material sob a ação da força de compressão dos rolos. Quanto mais fino for o material, maior será a quantidade de volume de vazios a serem eliminados, o que provoca uma maior redução de volume durante a compactação. Essa redução de volume faz com que o valor da densidade aparente dos finos cresça assintoticamente e se aproxime do valor da densidade real do material (fator de compactação exemplificado pela equação 61). Alguns exemplos de velocidades periféricas aplicados a alguns materiais são informados na tabela XIV.

$$\frac{V_a}{V_p} = \frac{\rho_p}{\rho_a} \approx 1 - 3 \quad (61)$$

Onde:

V_a = Volume alimentado;

V_p = Volume do produto;

ρ_a = Densidade da alimentação;

ρ_p = Densidade do produto.

Tabela XIV – Limites de velocidade periférica para alguns materiais^[30].

<i>Material</i>	<i>V_p máxima (m/s)</i>	<i>Volume do briquete (cm^3)</i>	<i>Diâmetro do rolo (mm)</i>	<i>Largura do rolo (mm)</i>
Poeira do LD	0,25	20	650	220
Óxido Pb, Zn	0,27	100	750	265
Cal virgem	0,50	10	650-1000	250-540

Quanto à produtividade do equipamento, sabe-se a seguinte equação 62 abaixo:

$$M = V_b \times Z \times R \times N \times \rho_b \times 0,06 \quad (62)$$

Onde:

M = Produção (kg/h);

V_b = Volume de um briquete (cm^3);

Z = Número de moldes em uma coluna na circunferência do rolo;

R = Número de colunas ao longo da largura do rolo;

N = Velocidade dos rolos (rpm);

ρ_b = Densidade do briquete (g/cm^3).

Quando se trabalha com materiais que necessitam de aglutinante, a alimentação da prensa deve ser realizada com um alimentador por gravidade. Nesse caso, o processo de briquetagem é um processo simples de moldagem, sendo observado uma pequena alteração na densidade do produto após a passagem no equipamento. A pressão necessária para essa aplicação é normalmente baixa.

No caso de materiais secos ou finamente divididos, utilizam-se alimentadores do tipo rosca ou broca (idem figura 21). Esses alimentadores permitem gerar efeitos secundários importantes no processo, ou seja, podem pré-comprimir o material antes dos rolos, além de gerar uma fragmentação de partículas, permitindo alcançar um tamanho mais favorável.

4 – PARTE EXPERIMENTAL

A execução deste projeto foi baseado em duas etapas assim discriminadas e nesta ordem: etapa revisão e etapa inovação.

Revisão

4.1 – Refino do ferro-gusa

Com o apoio de uma usina não-integrada de fabricação de ferro-gusa, a Vetorial Siderurgia, inicialmente foram investigados os principais parâmetros que estão relacionados à quantidade do elemento fósforo incorporado ao ferro-gusa. O acompanhamento da qualidade físico-química das matérias-primas enforadas, passando pelas variáveis do processo de redução, até as operações de refino do ferro primário em questão, foram alvos de avaliação nessa etapa da dissertação durante dois meses de trabalho em chão-de-fábrica. No que se refere às operações de refino em específico, vários dados operacionais foram coletados. A cada corrida, o gusa foi vazado em painéis de formato tronco-cônico, de revestimento sílico-aluminoso, cuja capacidade teórica era de 40 toneladas. A primeira medida de temperatura (t_1), foi realizada no canal de gusa no momento em que a panela ia sendo cheia, através de um medidor de contato provido de termopares descartáveis. Durante essa etapa do carregamento, um sopro de nitrogênio era mantido para se homogeneizar o banho, mediante um único conjunto de plug-sede pela parte inferior da panela. Após o vaso ter sido cheio, foram adicionados 3 a 4 sacos de 50kg cada, de calcário agrícola ao banho, onde em seguida, utilizando-se um sistema de calha, adicionaram-se 1000 a 2000kg de minério de ferro com granulometria menor que 3/8". Um sopro de oxigênio foi mantido durante 50 a 80 minutos, com o emprego de uma lança de aço com 1/4" de diâmetro, pela parte superior da panela, à aproximadamente 0,5m de profundidade no banho metálico, consumindo cerca de 7 Nm³ de O₂/tonelada de gusa. O final dessa operação foi alcançado de acordo com o acompanhamento das características físicas da escória que ia sendo formada. O gusa tratado foi então vertido no canal que o leva às lingoteiras, onde finalmente foi procedida a segunda medida de temperatura (t_2). Amostras de ferro-gusa antes e depois do refino foram retiradas para análise química. O critério de amostragem das informações operacionais foi adotado com base nas corridas que foram beneficiadas no AF-I durante o horário de trabalho na usina, entre 26 e 01/02/2005.

Inovação

Com o apoio de uma usina siderúrgica integrada, a Gerdau - Barão de Cocais, foram conduzidas atividades industriais de beneficiamento, briquetagem e reciclagem de carepas de laminação e do lingotamento contínuo geradas na própria usina, durante quatro meses de trabalho na aciaria e no pátio de resíduos dessa empresa. A caracterização do material antes e após o seu beneficiamento foi feito na UFOP, com o apoio dos laboratórios do DEQUI, DEGEO e DEMIN.

4. 2 – Caracterização

4. 2. 1 – Determinação da densidade

Para a carepa beneficiada, pesou-se 10g das amostras em balança semi-analítica, transferindo-as para balões volumétricos de 25mL. A seguir, completou-se o volume com água destilada e mediu-se a massa do conjunto. A determinação da densidade foi feita através do quociente entre a massa da carepa e o volume oriundo da diferença entre a massa da mistura e a massa de 25mL de água ($\rho = 1,0 \text{ g/mL}$). No caso dos briquetes, o procedimento foi feito através da imersão de 5 unidades em um volume pré-estabelecido de 150mL, utilizando-se uma proveta graduada. O método de empuxo permitiu a determinação da densidade através do quociente entre a massa utilizada e o volume deslocado por esta.

4. 2. 2 – Ensaio granulométrico

Quatro ensaios foram realizados com carepas de laminação e do lingotamento contínuo, sendo que duas foram com amostras do pátio de resíduos e outras duas após o seu beneficiamento. As amostras foram previamente quarteadas e secadas em estufa à 105°C, por um período de 1 hora. A seguir, pesou-se aproximadamente 500g de cada amostra em balança de duas casas decimais, submetendo-as ao jogo de peneiras por 20 minutos, mediante um sistema vibratório para a sua classificação. As especificações das malhas empregadas nesse ensaio seguem na tabela XV a seguir:

Tabela XV – Especificações das peneiras empregadas no ensaio granulométrico.

<i>Escala Tyler</i>	<i>Abertura (mm)</i>
14	1,18
20	0,850
28	0,600
35	0,425
48	0,300
65	0,210
100	0,150
150	0,106
200	0,075
270	0,053

4. 2. 3 – Determinação de umidade e óleo

A quantificação dos teores de água e óleo foi realizada através de dois métodos. O primeiro deles, conduzido durante o próprio preparo das amostras para a análise granulométrica, desenvolveu-se através da simples medida de diferença de massas durante a fase de secagem do material em estufa à 105°C, durante 1 hora. Para a determinação do óleo, ainda nesse método, foi considerada a sua permanência na estufa por mais 1 hora, à temperatura de 305°C, medindo-se novamente a diferença de massas resultante.

O segundo método consistiu somente na determinação do teor de óleo das amostras. Para isso, utilizou-se um sistema extrator tipo *Soxhlet*, onde foi introduzido 50g do material pesado em balança semi-analítica, empregando-se o n-hexano como extrator. Ajustou-se a temperatura da manta elétrica de tal forma que a taxa de refluxos ficou em aproximadamente 17 refluxos/hora, durante 3 horas de operação. Após esse tempo de residência, o material foi levado à estufa à 105°C por mais 1 hora, colocando-o a posteriori em um dessecador para o seu resfriamento. A quantidade de óleo foi então determinada através da diferença de massas obtida nesse ensaio, subtraindo-se o teor de água encontrado no método anterior.

4. 2. 4 – Determinação dos óxidos de ferro

Para a discriminação e quantificação dos óxidos de ferro presentes nas amostras de carepa, antes e após o seu beneficiamento, foi empregada a técnica por espectroscopia Mössbauer.

4. 2. 5 – Análise elementar

A quantificação do manganês foi feita através da espectrometria de absorção atômica (AA), empregando-se a chama de óxido nitroso/acetileno, com a digestão prévia das amostras do material beneficiado com ácido clorídrico concentrado. Tal procedimento foi desenvolvido através do ataque de 1,000g do material em um béquer, onde foi colocado sob aquecimento à 300°C, durante 24h, filtrando-o em papel de filtro quantitativo a posteriori. Para a determinação de silício e fósforo, empregou-se a técnica de plasma por acoplamento indutivo (ICP), mediante um tratamento prévio de 0,500g das amostras sólidas através de sua fusão à 1000°C com uma mistura de tetraborato de sódio e bicarbonato de sódio, dissolvendo-se o material a posteriori com ácido clorídrico 1:1. Para os demais elementos envolvidos na classificação de resíduos, também foi utilizada a técnica por plasma, onde todo o procedimento para os ensaios de classificação dos resíduos dispostos no pátio da empresa foi realizado com base nas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR´s 10004, 10005, 10006 e 10007^[31, 32, 33, 34].

4. 3 – Beneficiamento e briquetagem

O beneficiamento da carepa consistiu na redução dos seus teores de umidade e óleo, recolhendo-se uma determinada fração granulométrica do material tratado para o processo de aglomeração. Tal procedimento foi realizado através de um forno rotativo industrial, onde sua alimentação a partir de uma tremonha foi feita mediante um sistema de correias transportadoras. A produtividade da planta foi ajustada para uma faixa de 700 a 1100kg/h, tendo como base as características visuais do material seco que ia sendo peneirado. Sua tamização foi conduzida mediante a seqüência de malhas de 6,35 e 1,00mm, respectivamente, onde a fração recolhida para a briquetagem foi a que ficou abaixo de 1,00mm.

Para a aglomeração da carepa beneficiada, foi empregada uma planta-piloto de briquetagem. Antes do processo em questão, o material foi colocado em um misturador horizontal de 500kg de capacidade, durante aproximadamente 20 minutos, empregando-se o silicato de sódio líquido como aglutinante. Os percentuais de barrilha, assim como os do aglutinante, foram pesados de acordo com a massa de carepa que era carregada no misturador no processo em batelada. Após esse tempo de residência, a mistura foi adicionada manualmente com o auxílio de pás sobre uma correia transportadora, onde a alimentação dos

rolos do sistema se procedeu através da ação da gravidade do material dentro da tremonha que ia sendo cheia. Os briquetes que foram produzidos em cada batelada, retornaram ao sistema para uma segunda compactação, tendo em vista a melhoria da resistência mecânica do produto nessa condição. Uma peneira comum de areia foi empregada na separação dos briquetes da fração de finos, onde o processo de cura foi feito à temperatura ambiente, sob uma área coberta da empresa, por um período aproximado de 24 horas.

As etapas do beneficiamento e da briquetagem das carepas de laminação e do lingotamento contínuo são representados, simplicadamente, pela figura 22.

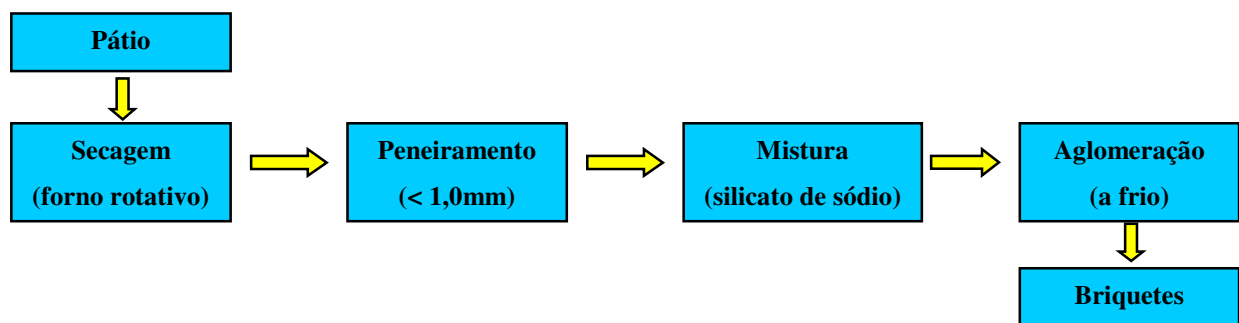


Figura 22 – Fluxograma simplificado do beneficiamento da carepa.

4. 4 – Reciclagem

Com o propósito de se facilitar as operações industriais, os briquetes de carepa foram acondicionados em *bags* para serem carregados no LD através do sistema de calha, junto à sucata usualmente enforcada após o carregamento do gusa no convertedor. Foram acompanhadas 34 corridas na aciaria da empresa, onde o material fabricado foi testado em corridas alternadas, totalizando dessa forma, em 17 *bags* de briquetes testados. As massas empregadas nas corridas foram, nessa ordem: 150, 300, 400 e 450kg de briquetes de carepa de aciaria. Apesar de todo o material não ter sido empregado no processo de fabricação do aço dessa empresa, a figura 23 nos informa como foi planejada e realizada a produção das 22 toneladas de carepa aglomerada, informando o tipo, a quantidade e as porcentagens de barrilha adicionadas às misturas na etapa de briquetagem desse co-produto. Algumas análises químicas do gusa do misturador, residual (pós-sopro) e escórias do LD envolvidas nas corridas em questão, foram feitas pela própria empresa, onde pode-se fazer uma investigação preliminar sobre o grau de desfosforação no sistema, empregando-se os briquetes junto ao processo.

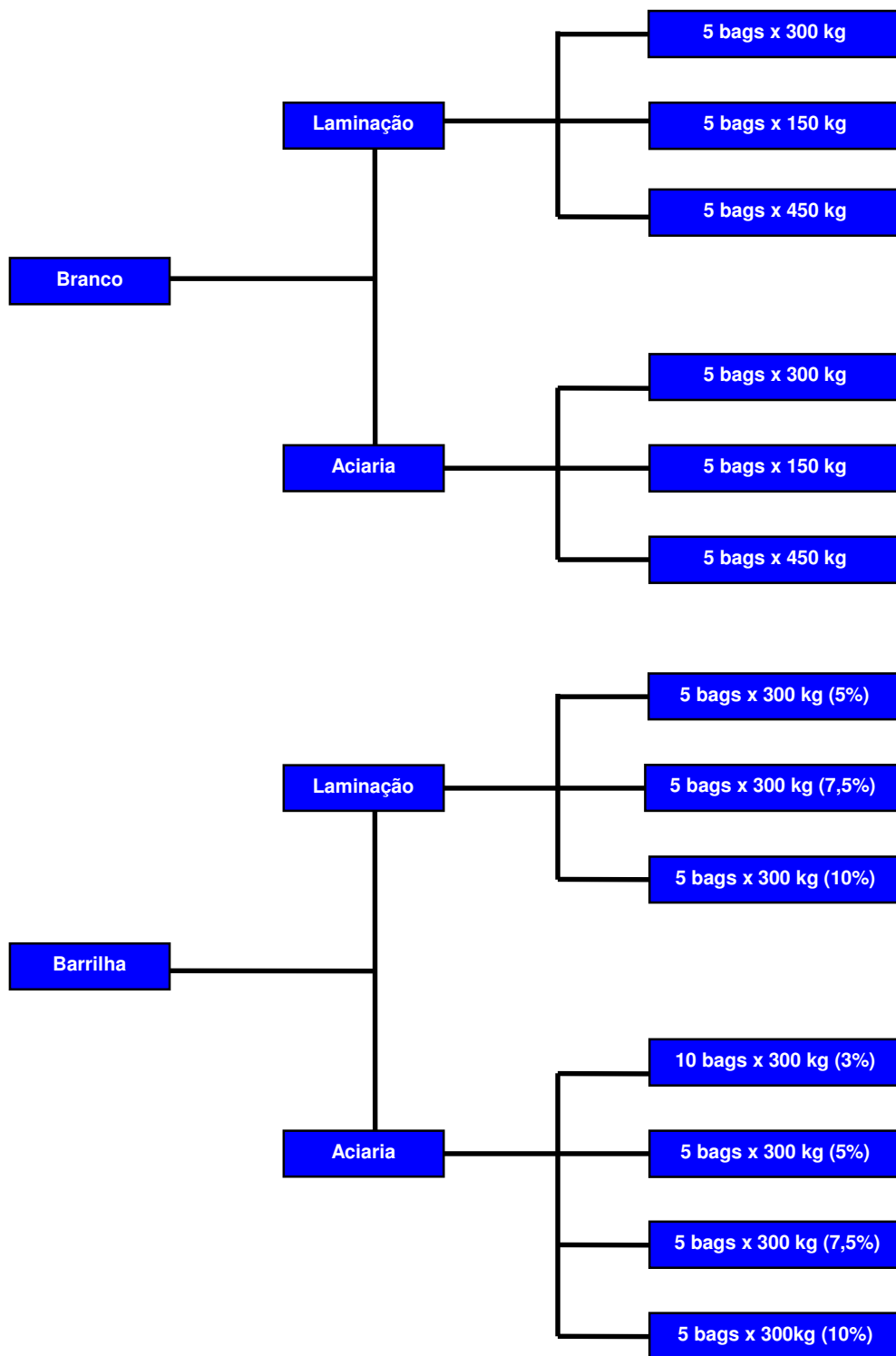


Figura 23 – Esquema da produção dos briquetes de carepa.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Revisão

Na tabela XVI são informados os dados sobre os principais parâmetros investigados nas operações de refino do ferro-gusa da Vetorial Siderurgia.

Tabela XVI – Dados do refino da panela do alto-forno I.

<i>Am.</i>	<i>Produção</i> (t)	<i>t</i> ₁ (°C)	<i>t</i> ₂ (°C)	<i>Minério</i> (kg)	<i>Calcário</i> (kg)	<i>O</i> ₂ (min)	<i>Si</i> ₁ (%)	<i>Si</i> ₂ (%)	<i>Mn</i> ₁ (%)	<i>Mn</i> ₂ (%)	<i>P</i> ₁ (%)	<i>P</i> ₂ (%)
1	33660	1389	1179	700	150	55	0,18	0,02	0,33	0,03	0,122	0,072
2	30440	1346	1206	1350	150	50	0,27	0,02	0,36	0,03	0,123	0,077
3	26420	1424	1171	1200	150	65	0,80	0,02	0,74	0,01	0,126	0,044
4	35450	1440	1165	2300	150	50	0,41	0,02	0,57	0,04	0,123	0,074
5	44180	1431	1159	3000	150	80	0,72	0,03	0,66	0,02	0,122	0,068
6	25870	1455	1177	2000	100	70	0,63	0,02	0,68	0,03	0,127	0,078
7	30850	1496	1207	2600	150	50	0,98	0,04	0,64	0,03	0,134	0,094
8	26050	1520	1209	2800	150	110	0,95	0,02	0,68	0,02	0,133	0,048
9	48710	1415	1183	2400	200	85	0,88	0,02	0,79	0,02	0,130	0,077
10	28780	1515	1192	4680	150	90	1,89	0,02	1,04	0,02	0,136	0,058
11	10090	1372	1208	1800	150	75	0,68	0,03	0,44	0,02	0,135	0,090
12	31990	1372	1207	900	150	50	0,50	0,01	1,10	0,02	0,136	0,043
13	32380	1372	1209	1620	150	75	0,25	0,02	0,97	0,02	0,127	0,044
14	54600	1435	1164	1800	150	70	0,47	0,02	1,04	0,04	0,127	0,070
15	21600	1374	1161	1600	200	80	0,43	0,02	0,63	0,02	0,129	0,065
16	37930	1435	1235	1080	150	60	0,39	0,02	0,84	0,02	0,133	0,059
<i>μ</i>	32.437	1424	1189	1989	153	70	0,65	0,02	0,72	0,02	0,129	0,066
<i>σ</i>	10620	53	23	987	22	17	0,41	0,01	0,24	0,01	0,005	0,016

Legenda: ¹gusa da bica, ²gusa refinado, Am. = amostra.

De acordo com os dados coletados, foram observadas na prática industrial, algumas das importantes constatações teóricas acerca das operações de refino como, por exemplo: o alto potencial de oxigênio, baixas temperaturas no banho e a presença de uma escória básica.

O processo utilizado, apesar de não apresentar nenhuma inovação do ponto de vista material ou tecnológico, permitiu o acompanhamento de importantes etapas na fabricação do gusa tipo nodular, onde considerando o limite máximo de fósforo de 800ppm exigido pelos clientes da empresa, obteve-se um aproveitamento de quase cem por cento nos tratamentos realizados. A figura 24 ilustra algumas etapas do processo de refino do ferro-gusa.

Foi constatado que o processo de desfosforação é sempre acompanhado pela remoção simultânea de silício e manganês (figura 25). De acordo com a literatura, esses elementos têm

preferência a se oxidarem em detrimento ao fósforo, apesar de no caso do silício, em específico, essa oxidação ser explicada pela preponderância de aspectos cinéticos aos termodinâmicos.

Não foi possível estimar o consumo de O_2 em virtude de defeito no medidor de vazão. Entretanto, de acordo com as informações fornecidas pela empresa, o consumo específico desse gás foi de $7,06m^3/t$ de gusa, no período de 01 à 29/03/2005.

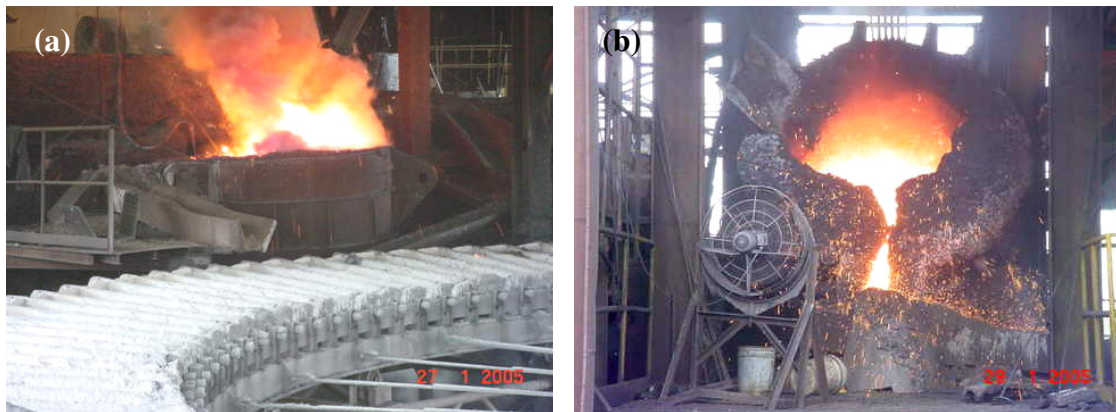


Figura 24 – (a) Operação de refino, (b) gusa refinado sendo vertido nas lingoteiras.

Cortesia: Vetorial Siderurgia.

Através de um balanço de massa simples, pode-se prever a quantidade de calcário necessária à desfosforação de acordo com as seguintes hipóteses:

- (a) Gradiente de 500ppm de fósforo;
- (b) 1,0 tonelada de ferro-gusa a ser refinado;
- (c) Os outros elementos não participariam das reações (hipótese!);
- (d) Sem perdas de material durante o processo;
- (e) Somente ocorreria formação do fosfato tricálcico (hipótese!).

Assim, se o gusa possui inicialmente 0,130% de fósforo então, equivale dizer que para 1,000kg de gusa teríamos 1,300kg de fósforo iniciais. Como se espera que o refino produza um teor de 0,080% então, é esperado que tenhamos 0,800kg de fósforo no ferro. Efetuando-se a diferença $1,300kg - 0,800kg$, tem-se a remoção de 0,500kg de P/t de gusa.

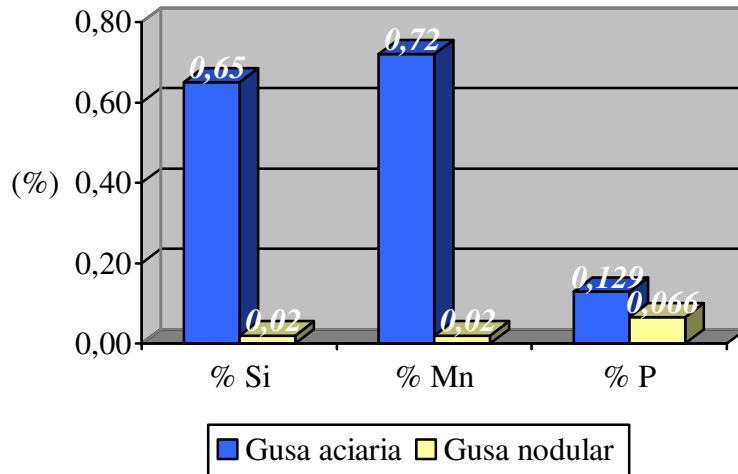
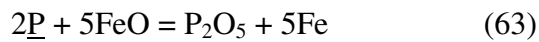


Figura 25 – Comparação dos principais elementos do gusa antes e depois do refino.

Sabendo-se que as principais reações de desfosforação são dadas pelas equações 63 e 64 abaixo, efetua-se um cálculo simples como se segue:



Utilizando-se a equação 63 obtêm-se a massa do pentóxido de fósforo formado:

$$\begin{array}{r}
 2P + 5FeO = 5Fe + P_2O_5 \\
 2(31\text{g/mol de P}) \text{ ----- } (142\text{g/mol de } P_2O_5) \\
 (0,500\text{kg de P}) \text{ ----- } X \\
 X = 1,14\text{kg de } P_2O_5 \text{ na escória.}
 \end{array}$$

De forma análoga, de acordo com a equação 64, sabe-se qual será a quantidade de cal empregada:

$$\begin{array}{r}
 P_2O_5 + 3CaO = (3CaO.P_2O_5) \\
 (142\text{g/mol de } P_2O_5) \text{ ----- } 3(56\text{g/mol de } 3CaO.P_2O_5) \\
 (1,14\text{kg de P}) \text{ ----- } Y \\
 Y = 1,35\text{kg de CaO/t gusa.}
 \end{array}$$

Mas, de acordo com as especificações do calcário nessa operação, o mesmo possui somente 47% óxidos alcalino-terrosos. Portanto, para efeito de adição do material tem-se:

$$\begin{array}{r}
 1,35\text{kg} \text{ ----- } 47\% \\
 Z \text{ ----- } 100\% \\
 Z = 2,87\text{kg calcário/t gusa.}
 \end{array}$$

Como as panelas do AF-I comportaram durante as amostragens realizadas, em média, 32.437 toneladas de gusa, tem-se então, a quantidade estequiométrica de calcário a ser empregado para a remoção de 800ppm de fósforo no banho metálico:

$$2,87\text{kg calcário/t gusa} \times 32.437\text{t de gusa} = 93,1\text{kg de calcário.}$$

O valor calculado entretanto, ficou abaixo da média do calcário empregado (153kg). Essa diferença pode ser explicada pelo fato do sistema apresentar perdas e, principalmente, por conter outros elementos que também são oxidados e capturados pela escória. Assim, explica-se a razão do excesso desse material de forma a garantir a oxidação do fósforo.

De forma análoga, considerando-se as mesmas hipóteses e substituindo-se o calcário pela barrilha no processo, obtêm-se os seguintes valores:

$$\begin{array}{r}
 2P + 5FeO = 5Fe + P_2O_5 \\
 2(31\text{g/mol de P}) \text{ ----- } (142\text{g/mol de } P_2O_5) \\
 (0,500\text{kg de P}) \text{ ----- } X \\
 X = 1,14\text{kg de } P_2O_5 \text{ na escória.}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 P_2O_5 + 3Na_2O = (3NaO.P_2O_5) \\
 (142\text{g/mol de } P_2O_5) \text{ ----- } 3(62\text{g/mol de } 3NaO.P_2O_5) \\
 (1,14\text{kg de P}) \text{ ----- } Y \\
 Y = 1,49\text{kg de } Na_2O\text{/t gusa.}
 \end{array}$$

Considerando que a barrilha apresenta cerca de 58% do óxido alcalino correspondente, resultaria então:

1,49kg ----- 58%

Z ----- 100%

Z = 2,57kg barrilha/t gusa.

Para 32.437 toneladas de gusa, tem-se então, a quantidade estequiométrica de barrilha a ser empregada para a remoção do fósforo:

2,57kg barrilha/t gusa x 32.437t de gusa = 83,3kg de barrilha.

Complementando, duas observações acerca da barrilha ainda são pertinentes:

1^a) De acordo com a literatura, o carbonato de sódio mostra-se ser uma substância mais seletiva ao fósforo, preservando mais os outros elementos que, nem sempre, deseja-se que sejam retirados do banho metálico;

2^a) O carbonato de sódio, por diminuir a temperatura de líquidos da escória, deve ser administrada preferencialmente em sistemas cujos refratários sejam básicos, ou pelo menos, que a linha de interface banho/escória seja constituída por materiais dessa natureza.

As tabelas XVII e XVIII apresentam respectivamente, dados sobre os principais materiais empregados no refino, assim como os preços dos principais tipos de gusa produzidos pela empresa em Janeiro de 2005.

Tabela XVII – Dados sobre alguns materiais utilizados no refino.

<i>Material</i>	<i>Especificações</i>
	Sacos de 50kg CaO = 27% MgO = 20%
Calcário agrícola	Peneira ABNT nº 10 (2,000mm) = 100% Peneira ABNT nº 20 (0,840mm) = 84% Peneira ABNT nº 50 (0,800mm) = 58% R\$ 25,80/tonelada (04/11/04)
Barrilha	Densa R\$ 752,69/tonelada (22/09/04) Leve R\$ 3,00/kg (22/04/03)
Minério	Minerasul “lump” R\$ 15,00/tonelada (05/01/05) MCR “hematitinha” R\$ 36,00/tonelada (05/01/05)
Oxigênio	R\$ 1,023/m ³ (15/01/2005)
Nitrogênio	Não informado

Cortesia: Vetorial Siderurgia.

Tabela XVIII – Preço do ferro-gusa, por tonelada (frete incluso).

<i>Gusa aciaria</i>	<i>Gusa nodular</i>
R\$ 697,00 (25/01/05)	R\$ 818,00 (25/01/05)
R\$ 792,00 (ICMS = 0,88%)	R\$ 930,00 (ICMS = 0,88%)

Cortesia: Vetorial Siderurgia.

Inovação

De acordo com a tabela XIX, verifica-se que os valores de densidade medidos para as carepas peneiradas estão bem próximos dos seus valores teóricos correspondentes, gerando os respectivos erros experimentais indicados por E_1 . Essa estimativa foi calculada através da média ponderal entre a composição de óxidos dada pela tabela XXIV e suas respectivas densidades fornecidas pela tabela XI. Comparando-se a densidade dos briquetes com suas respectivas densidades experimentais, foram encontrados valores maiores para o erro E_2 , onde este último pode estar relacionado tanto com a distribuição granulométrica do material beneficiado, quanto com o tempo de residência desse material no processo de briquetagem.

Tabela XIX – Valores de densidade para as carepas beneficiadas e briquetadas.

<i>Origem da carepa</i>	ρ teórica (kg/m^3)	ρ experimental (kg/m^3)	E_1 (%)	ρ briquete (kg/m^3)	E_2 (%)
LC	5500	5400	1,8	4900	9,3
Laminação	5500	5300	3,6	4600	13,2

A figura 26 mostra o formato e o tamanho dos briquetes fabricados. O material compactado apresentou boa resistência à queda superior aos 10m. O ensaio de absorção de água (tabela XX) foi realizado durante o próprio ensaio de densidade, onde os briquetes ficaram imersos por 24h, medindo-se novamente suas massas ao final desse evento.

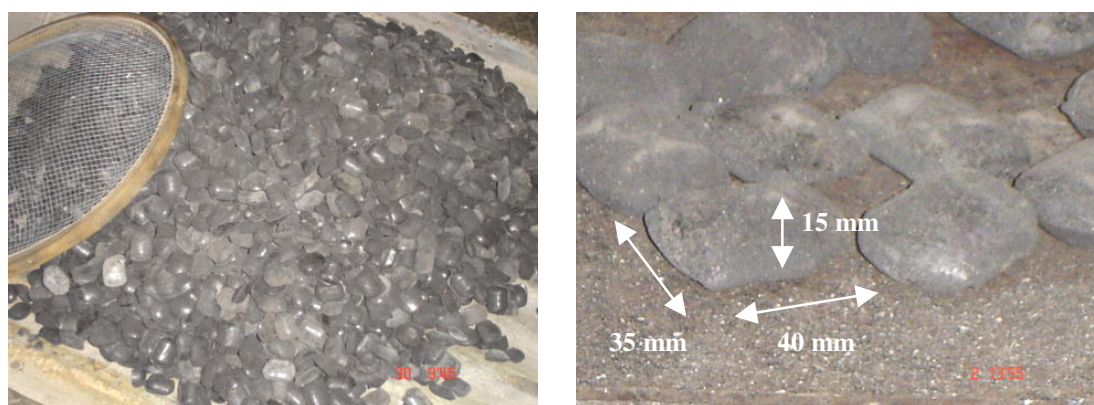


Figura 26 – Briquetes de carepa fabricados e suas dimensões.

Tabela XX – Valores de absorção de água para os briquetes.

<i>Origem da carepa</i>	<i>Água (%)</i>
Lingotamento contínuo	2,1
Laminação	3,5

Sobre a classificação do tamanho das partículas, dois ensaios foram realizados. No primeiro deles, empregando-se as carepas provenientes do pátio de resíduos, foi feita apenas a separação da fração abaixo de 1,0mm. Tal procedimento foi conduzido com o propósito de se estimar o rendimento, em massa, da fração beneficiada pelo forno rotativo, visto que a fração empregada no processo de aglomeração situou-se exatamente abaixo desse valor. A figura 27 informa os respectivos rendimentos para as carepas do lingotamento contínuo e da laminação oriundas do pátio de resíduos.

Para as amostras beneficiadas, o ensaio granulométrico apresentou boas distribuições gaussianas. Mais de 50% da massa da carepa do lingotamento contínuo apresentaram tamanhos menores ou iguais a 0,300mm, enquanto que a carepa oriunda da laminação, essa mesma fração ficou abaixo dos 0,210mm (figuras 28 e 29), indicando que esta última apresenta ou forma menores partículas durante a tamização em questão. Apesar do sistema de beneficiamento através do forno rotativo ter aproveitado, nesse caso, materiais abaixo de 1,0mm, sabe-se tanto através da literatura como de alguns exemplos industriais que a fração empregada para o processo de briquetagem pode ser maior, estando abaixo de 6,35mm na maioria dos casos.

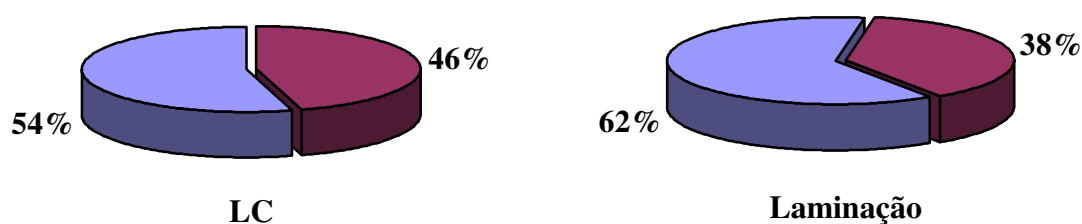


Figura 27 – Frações da carepa oriunda pátio de resíduos abaixo de 1,0mm (em azul).

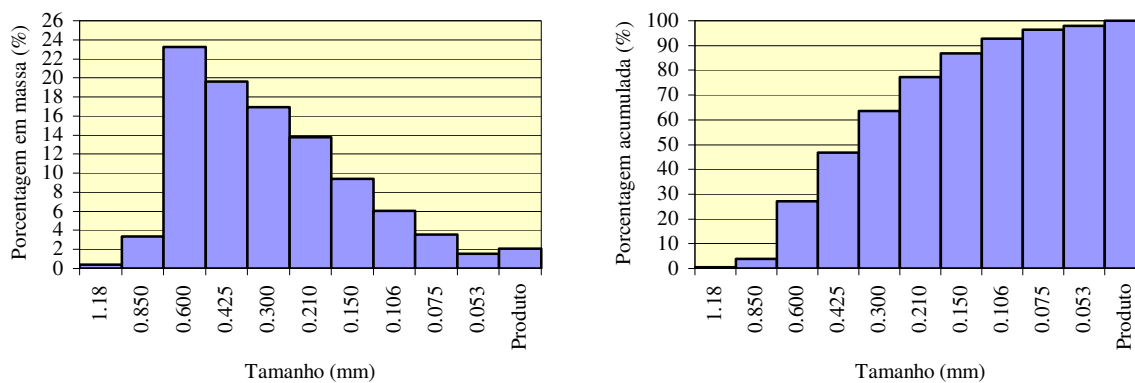


Figura 28 – Distribuição granulométrica simples e acumulada da carepa do lingotamento contínuo beneficiada.

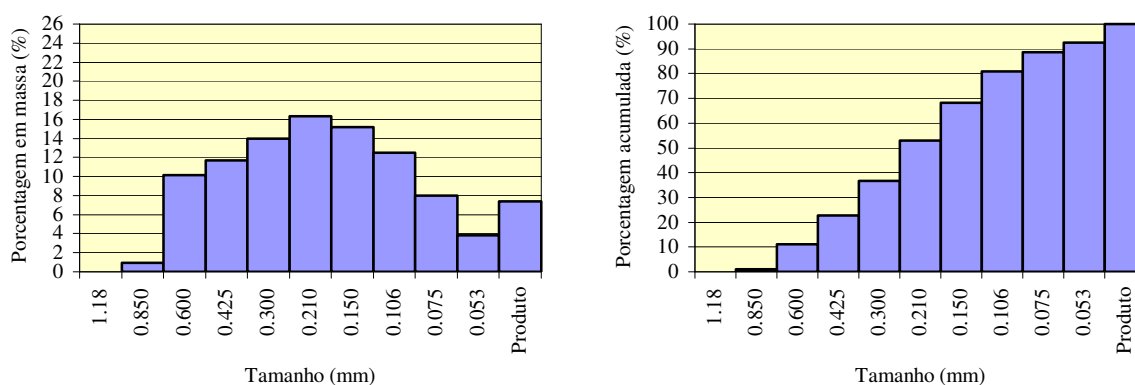


Figura 29 – Distribuição granulométrica simples e acumulada da carepa de laminação beneficiada.

Os parâmetros que seguem na tabela XXI referem-se aos dados obtidos durante o beneficiamento da carepa no forno rotativo. A produtividade foi estimada através da medição da massa do material peneirado e coletado num período de 30 segundos, onde efetuou-se uma média simples entre os valores encontrados para o beneficiamento das carepas de laminação e do lingotamento contínuo. A determinação do consumo energético foi realizada mediante o acompanhamento de um indicador de consumo (padrão de energia), considerando para fins práticos, o valor de consumo residencial de R\$0,344/kW, referente ao mês de Maio de 2005. Sabe-se ainda que esse custo energético estimado deve, na realidade, apresentar um valor inferior tendo em vista o preço mais baixo tarifado pela distribuidora para consumos de natureza industrial.

Para a planta-piloto de briquetagem, os principais parâmetros do equipamento, assim como os dados obtidos durante o seu uso, são informados pela tabela XXII. Para os cálculos de velocidade periférica, fator de compactação e produtividade teórica, foram empregadas as equações 60, 61 e 62, respectivamente, onde para esta última, foi considerado um número de colunas efetivas igual a quatro ($R = 4$). Como o processo de aglomeração foi realizado em bateladas, estima-se que a produtividade dessa planta esteja em torno de 2500kg/h.

Tabela XXI – Parâmetros da planta de beneficiamento (forno rotativo).

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
Produtividade	912 kg/h
Consumo médio	4,82 kW/h
Valor estimado	R\$ 1,80/t

Tabela XXII – Parâmetros da planta-piloto de briquetagem.

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
Diâmetro dos rolos	250 mm
Hp	30 CV
rpm	10-11
Cavidades/linha	7
Cavidades/coluna	32
Abertura dos rolos	1,0 mm
Pressão	162 kgf/cm ²
Velocidade periférica	0,14 m/s
Fator de compactação	0,9
Produtividade teórica	3070 kg/h
Produtividade (batelada)	500 kg/12 min

Os ensaios para determinação dos teores de água e óleo mostraram, através da tabela XXIII, que o beneficiamento realizado através do forno rotativo foi eficaz na remoção dessas substâncias. A carepa do lingotamento contínuo disposta no pátio de resíduos foi a que apresentou maiores teores de água e óleo. Entretanto, após a etapa de beneficiamento, foi a carepa de laminação quem apresentou esses teores mais elevados. A extração de óleo via “Soxhlet” constatou que o método gravimétrico à 305°C não é satisfatório para este tipo de determinação, visto que os teores se mostraram maiores através da extração. Em ensaios preliminares, empregando-se temperaturas entre 800 e 1000°C, foram constatados acréscimos nas massas nas amostras de carepa, variando de 3 a 7%, indicando uma oxidação adicional dos óxidos pré-existentes nesse material. Essa observação também pode ser útil em processos que requerem altas temperaturas, visto que possivelmente ocorrerão transformações das espécies de ferro presentes nesse tipo de resíduo. Em referência à eficácia do beneficiamento

no forno-rotativo, foram obtidas reduções de umidade de 99 e 95% para as carepas do LC e laminação, respectivamente; enquanto que para o óleo, essas reduções foram 95 e 75%, respectivamente para os mesmos resíduos beneficiados.

Tabela XXIII – Quantificação dos teores de água e óleo presentes nas carepas.

<i>Origem da carepa</i>	<i>Água (%)</i>	<i>Redução (%)</i>	<i>Óleo (%)</i>	<i>Óleo via Soxhlet (%)</i>	<i>Redução (%)</i>
Lingotamento contínuo (pátio)	2,96	99	0,56	2,81	95
Lingotamento contínuo (beneficiada)	0,03		0,03	0,14	
Laminação (pátio)	1,53	95	0,47	2,20	75
Laminação (beneficiada)	0,08		0,09	0,54	

A técnica por espectrometria Mössbauer indicou a presença dos óxidos de ferro na forma de wustita (FeO), hematita (Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄), dados pela tabela XXIV. Constatou-se também que não houve variação significativa desses teores nas carepas antes e após o seu beneficiamento. Através de cálculos estequiométricos, foi calculada a quantidade de ferro total presente nas amostras, onde os valores determinados para os óxidos foram recalculados com base na quantidade de sílica presente no resíduo. Diferentemente da metodologia adotada para a análise elementar, o teor de sílica foi determinado mediante digestão ácida das amostras com a posterior calcinação do filtrado, encontrando-se valores entre 0,70 e 0,80% para essa substância. Na figura 30 são mostradas distribuições relativas de wustita, hematita e magnetita, presentes nos diferentes tipos de carepa estudados.

Tabela XXIV – Quantificação dos óxidos de ferro presentes nas carepas.

<i>Origem da carepa</i>	<i>FeO (%)</i>	<i>Fe₂O₃ (%)</i>	<i>Fe₃O₄ (%)</i>	<i>Fe total (%)</i>
Lingotamento contínuo (pátio)	66,1	2,8	30,3	75,3
Lingotamento contínuo (beneficiada)	62,1	3,4	33,8	75,1
<i>μ</i>	64,1	3,1	32,0	75,2
<i>σ</i>	2,8	0,4	2,5	0,1
Laminação (pátio)	66,3	2,9	30,1	75,3
Laminação (beneficiada)	60,8	4,4	34,0	74,9
<i>μ</i>	63,5	3,6	32,0	75,1
<i>σ</i>	3,9	1,1	2,8	0,3
<i>Estatística geral</i>				
<i>μ</i>	63,8	3,4	32,0	75,1
<i>σ</i>	2,8	0,7	2,1	0,2

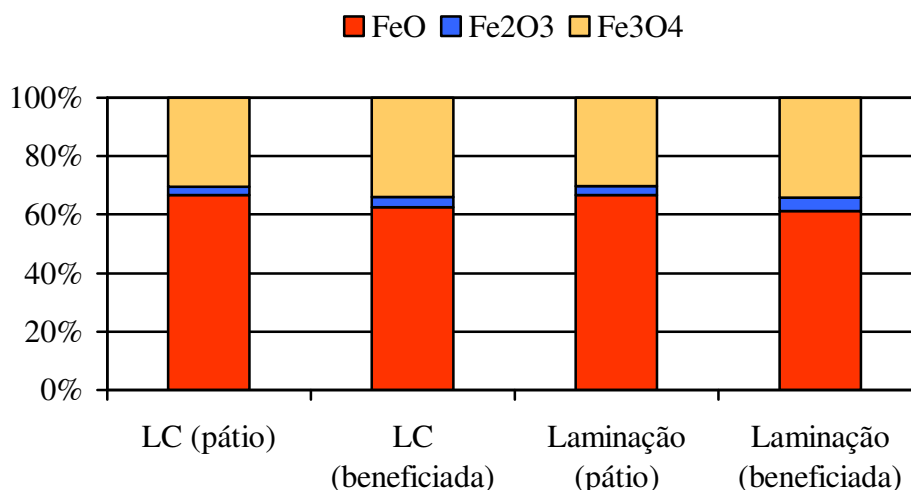


Figura 30 – Representação relativa dos teores das espécies de ferro nas carepas.

Absorção atômica (AA) e plasma por acoplamento indutivo (ICP) foram as técnicas empregadas para a quantificação elementar. O manganês foi determinado através de AA, enquanto que os demais elementos foram quantificados via ICP. A tabela XXV nos informa que não houve diferença significativa entre os teores encontrados para as carepas beneficiadas oriundas do lingotamento contínuo e da laminação. Entretanto, sabe-se que esses teores podem variar de acordo com as campanhas das aciarias, visto que a concentração desses elementos está associada ao tipo de aço que é produzido nas usinas em um determinado momento.

Tabela XXV – Análise elementar das carepas beneficiadas.

<i>Origem da carepa</i>	<i>Si (%)</i>	<i>Mn (%)</i>	<i>P (%)</i>	<i>Al (%)</i>	<i>Ti (%)</i>	<i>Ca (%)</i>	<i>Mg (%)</i>
Lingotamento contínuo	0,28	0,49	0,021	0,06	0,002	0,02	0,01
Laminação	0,43	0,49	0,020	0,15	0,003	0,03	0,01
μ	0,35	0,49	0,020	0,10	0,002	0,02	0,01
σ	0,11	0,00	0,000	0,06	0,000	0,00	0,00

Todo o procedimento para classificação das carepas não-beneficiadas, ou seja, provenientes do pátio de resíduos, foi adotado com base nas normas da ABNT pertinentes. Dados coletados a partir da literatura apontam que lamas oleosas geradas durante o beneficiamento de carepas em meio aquoso, apresentam classificação definida como resíduo classe II - não inerte (NBR 10004:1987). Entretanto, como o presente estudo trata diretamente da carepa gerada, e não de subprodutos desse resíduo, o referido ensaio visou dessa forma, a classificação deste primeiro, visto que também houve uma recente revisão nas normas em 2004, onde alguns parâmetros e procedimentos outrora considerados foram modificados. De

acordo com os parâmetros indicados pela tabela XXVII, é possível classificar um resíduo (considerando-se apenas os limites inorgânicos) como perigoso ou não-perigoso, bastando apenas um dos elementos estar presente em concentrações superiores ao estabelecido pelo ensaio de lixiviação. Na eventualidade dos parâmetros se mostrarem além dos limites pré-estabelecidos, uma análise complementar deverá ser conduzida de acordo com o ensaio de solubilização, onde outros limites são considerados. Na tabela XXVI que se segue, são informados os valores obtidos de pH, que por sua vez, também são necessários ao desenvolvimento dos ensaios para a classificação de resíduos.

Tabela XXVI – Valores de pH para os ensaios de lixiviação e solubilidade.

<i>Origem da carepa</i>	<i>pH (NBR 10005)</i>	<i>pH (NBR 10006)</i>
Lingotamento contínuo	5,93	7,53
Laminação	4,92	7,46

Tabela XXVII – Resultados dos parâmetros inorgânicos obtidos do ensaio de lixiviação (NBR 10005:2004)^[5].

<i>Parâmetro</i>	<i>Limite máximo (ppm)</i>	<i>Valor encontrado (ppm) carepa de laminação</i>	<i>Valor encontrado (ppm) carepa do LC</i>
As	1,0	0,03	0,32
Ba	70,0	0,02	0,02
Cd	0,5	0,01	0,28
Pb	1,0	0,01	0,25
Cr	5,0	0,00	0,02
F ⁻	150,0	-	-
Ag	5,0	-	-
Se	1,0	-	-

As análises via ICP mostraram que os teores de arsênio, bário, cádmio, chumbo e cromo, ficaram abaixo dos seus respectivos limites máximos. Os elementos prata e selênio não foram quantificados, enquanto que o teor de fluoretos não foi aplicável através dessa técnica. Considerando-se apenas os resultados determinados, a carepa poderia ser classificada, a priori, como um resíduo não-perigoso (classe II). Entretanto, os parâmetros indicados pela tabela anterior não são os únicos que devem ser considerados para essa finalidade. Portanto, ensaios complementares devem ser realizados tanto para se quantificar as espécies pendentes, como para com os parâmetros orgânicos que também orientam a referida norma, tendo em vista que se trata de um resíduo que contém óleo.

Ainda através do ICP, mas agora sob um tratamento das amostras distinto do método anterior, os parâmetros dados pela tabela XXVIII mostraram que a carepa poderia ser

classificada como um resíduo não-inerte (classe II-A), visto que a concentração dos elementos arsênio, chumbo e cromo se mostraram superiores ao limite estabelecido. Mas, como algumas dessas concentrações apresentaram-se inferiores ao branco, existe ainda a necessidade de se refazer o referido ensaio. Contudo, de forma análoga ao procedimento anterior, os parâmetros listados também não são os únicos que devem ser considerados para fins de classificação, necessitando portanto, de análises complementares para a quantificação das espécies pendentes. Todavia, podemos afirmar simplificada e, de acordo com o anexo-A da NBR 10004:2004, que a carepa trata-se de um resíduo perigoso (classe I) por apresentar óleo em sua composição.

Tabela XXVIII – Resultados dos parâmetros elementares obtidos do ensaio de solubilização (NBR 10006:2004)^[6].

<i>Parâmetro</i>	<i>Limite máximo (ppm)</i>	<i>Valor encontrado (ppm) carepa de laminação</i>	<i>Valor encontrado (ppm) carepa do LC</i>
Al	0,2	0,16	0,15
As	0,01	0,12*	0,04*
Ba	0,7	0,01	0,00
Cd	0,005	0,000	0,003
Pb	0,01	0,01	0,04
Cu	2,0	0,01	0,00
Cr	0,005	0,005	0,009*
Fe	0,3	0,02	0,13
Mn	0,1	0,01	0,02
Hg	0,001	-	-
Ag	0,05	-	-
Se	0,01	-	-
Na	200,0	3,8	2,7
Zn	5,0	0,01	0,00

**Concentração inferior à do branco.*

Em referência aos testes industriais com a carepa briquetada, tem-se através da tabela XXIX, as especificações dos *bags* que foram carregados no LD. Na prática, somente uma corrida foi testada com briquetes contendo barrilha (*bag* 17), onde os demais representaram apenas o branco da fração da carepa oriundo da aciaria. Os resultados das análises químicas das escórias do LD são informados em seguida pela tabela XXX. Constata-se estatisticamente que não houve variação significativa no teor de nenhuma das espécies contidas nas escórias das corridas testadas, com ou sem o emprego dos briquetes. Observa-se entretanto, que houve uma maior dispersão nos resultados referentes ao teor de FeO, indicando a sensibilidade dessa variável quanto ao tipo de sopro empregado em diferentes qualidades de aço produzidos em

diferentes campanhas. As figuras 31 a 39 representam a variação nos teores das substâncias contidas na escória do LD referente às corridas investigadas e as basicidades destas. Foi observado ainda, que existem várias variáveis que podem influenciar na avaliação do grau de desfosforação entre as corridas tais como: heterogeneidade da sucata enfiada (o que implica em uma maior variabilidade da qualidade química), altura e vazão da lança para os diferentes tipos de aço e os eventuais ressoiros (que implicam no grau de oxidação do sistema).

Tabela XXIX – Especificação dos bags carregados no LD.

<i>Bag</i>	<i>Tipo de briquete</i>	<i>Massa (kg)</i>	<i>Barrilha (%)</i>
1	carepa de aciaria	150	branco
2	carepa de aciaria	150	branco
3	carepa de aciaria	150	branco
4	carepa de aciaria	150	branco
5	carepa de aciaria	150	branco
6	carepa de aciaria	300	branco
7	carepa de aciaria	300	branco
8	carepa de aciaria	300	branco
9	carepa de aciaria	300	branco
10	carepa de aciaria	300	branco
11	carepa de aciaria	450	branco
12	carepa de aciaria	450	branco
13	carepa de aciaria	450	branco
14	carepa de aciaria	450	branco
15	carepa de aciaria	400	branco
16	carepa de aciaria	400	branco
17	carepa de aciaria	400	3

Tabela XXX – Resultados da composição química da escória do LD.

<i>Data</i>	<i>Corrida</i>	<i>Aço</i>	<i>Bag</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>FeO</i>	<i>MgO</i>	<i>MnO</i>	<i>P₂O₅</i>	<i>SiO₂</i>	<i>S</i>	<i>BS</i>
04/10/05	568557	1020-J	-	0,75	37,48	25,67	10,51	5,97	0,96	15,09	0,09	2,48
04/10/05	568558	1020-J	1	0,50	36,74	28,44	9,71	5,45	0,93	12,23	0,11	3,00
04/10/05	568559	1020-J	-	0,54	36,59	27,42	9,95	5,30	0,91	12,31	0,09	2,97
04/10/05	568560	1020-J	2	0,59	36,90	27,04	10,13	5,27	0,81	12,99	0,08	2,84
04/10/05	568561	1020-J	-	0,53	35,95	33,14	9,71	5,30	0,82	12,07	0,08	2,98
04/10/05	568562	1020-J	3	#	#	#	#	#	#	#	#	#
04/10/05	568563	1020-J	-	0,60	33,57	27,71	8,67	7,56	1,03	14,56	0,07	2,30
04/10/05	568564	1020-J	4	0,41	33,92	31,72	9,07	5,29	0,75	9,90	0,07	3,43
04/10/05	568565	1020-J	-	0,33	30,99	41,23	8,50	4,53	0,67	8,76	0,06	3,54
04/10/05	568566	1020-J	5	#	#	#	#	#	#	#	#	#
04/10/05	568567	1020-J	-	#	#	#	#	#	#	#	#	#
<i>μ (sem bags)</i>				<i>0,55</i>	<i>34,92</i>	<i>31,03</i>	<i>9,47</i>	<i>5,73</i>	<i>0,88</i>	<i>12,56</i>	<i>0,08</i>	<i>2,85</i>
<i>σ (sem bags)</i>				<i>0,15</i>	<i>2,63</i>	<i>6,35</i>	<i>0,86</i>	<i>1,14</i>	<i>0,14</i>	<i>2,51</i>	<i>0,01</i>	<i>0,49</i>
<i>μ (com bags)</i>				<i>0,50</i>	<i>35,85</i>	<i>29,07</i>	<i>9,64</i>	<i>5,34</i>	<i>0,83</i>	<i>11,71</i>	<i>0,09</i>	<i>3,09</i>
<i>σ (com bags)</i>				<i>0,09</i>	<i>1,68</i>	<i>2,40</i>	<i>0,53</i>	<i>0,10</i>	<i>0,09</i>	<i>1,61</i>	<i>0,02</i>	<i>0,30</i>
11/10/05	568768	1015-G	-	0,57	32,68	29,61	10,92	7,16	0,64	10,54	0,04	3,10

11/10/05	568769	1015-G	6	0,34	25,84	49,85	8,01	5,28	0,50	7,84	0,04	3,30
11/10/05	568770	1015-G	-	0,49	31,73	36,11	9,97	7,03	0,63	11,38	0,04	2,79
11/10/05	568771	1015-G	7	0,30	27,06	48,44	7,61	4,93	0,50	7,40	0,04	3,66
11/10/05	568772	1015-G	-	0,25	27,71	47,95	7,79	5,11	0,50	7,60	0,04	3,65
11/10/05	568773	1015-G	8	0,30	31,82	35,38	9,18	6,57	0,60	10,41	0,05	3,06
11/10/05	568774	1015-G	-	0,30	34,28	31,32	9,52	6,98	0,67	12,33	0,04	2,78
11/10/05	568775	1015-G	9	0,22	32,12	38,51	9,26	6,53	0,65	11,12	0,04	2,89
11/10/05	568776	1015-G	-	#	#	#	#	#	#	#	#	#
11/10/05	568777	1015-G	-	#	#	#	#	#	#	#	#	#
11/10/05	568778	1015-G	10	0,37	34,76	25,33	10,57	6,14	0,59	13,91	0,03	2,50
11/10/05	568779	1015-G	-	0,46	36,15	19,45	11,54	6,46	0,49	15,80	0,03	2,29
	μ (sem bags)			0,41	32,51	32,89	9,95	6,55	0,59	11,53	0,04	2,92
	σ (sem bags)			0,13	3,16	10,38	1,44	0,85	0,08	2,97	0,00	0,50
	μ (com bags)			0,31	30,32	39,50	8,93	5,89	0,57	10,14	0,04	3,08
	σ (com bags)			0,06	3,74	10,07	1,17	0,75	0,07	2,65	0,01	0,43
11/10/05	568780	1015-G	11	0,30	34,44	26,69	10,37	6,03	0,49	12,64	0,03	2,73
11/10/05	568781	1015-G	-	0,50	37,68	23,67	11,97	6,27	0,51	14,22	0,03	2,65
11/10/05	568782	1015-G	12	0,43	36,93	26,60	10,59	5,92	0,54	13,41	0,04	2,75
11/10/05	568783	1015-G	13	0,52	38,82	22,02	10,97	6,17	0,55	14,09	0,03	2,76
11/10/05	568784	1015-G	-	0,71	38,94	19,98	11,75	6,20	0,52	14,64	0,04	2,66
11/10/05	568785	1015-G	14	0,43	32,71	32,66	9,09	5,99	0,48	11,20	0,03	2,92
11/10/05	568786	1015-G	-	0,47	37,28	24,05	9,73	6,47	0,53	12,69	0,04	2,94
	μ (sem bags)			0,56	37,97	22,57	11,15	6,31	0,52	13,85	0,04	2,75
	σ (sem bags)			0,13	0,87	2,25	1,23	0,14	0,01	1,03	0,01	0,16
	μ (com bags)			0,42	35,72	26,99	10,25	6,03	0,51	12,83	0,03	2,79
	σ (com bags)			0,09	2,69	4,36	0,81	0,10	0,03	1,24	0,00	0,09
17/10/05	568965	1005-F	-	0,68	31,19	38,93	9,29	5,02	0,45	11,30	0,04	2,76
17/10/05	568966	1005-F	15	0,36	29,10	43,53	8,20	5,14	0,46	8,95	0,04	3,25
17/10/05	568967	1005-F	-	#	#	#	#	#	#	#	#	#
17/10/05	568968	1005-F	16	#	#	#	#	#	#	#	#	#
17/10/05	568969	1005-F	-	#	#	#	#	#	#	#	#	#
18/10/05	568991	1005-F	-	0,64	35,78	25,96	9,42	6,09	0,52	13,38	0,03	2,67
18/10/05	568992	1005-F	NI	0,43	31,61	36,80	8,69	5,12	0,45	10,56	0,03	2,99
18/10/05	568993	1005-F	-	0,50	31,48	35,85	9,62	5,05	0,41	11,11	0,03	2,83
18/10/05	568994	1005-F	NI	0,38	28,86	40,95	8,55	5,06	0,42	9,92	0,03	2,91
18/10/05	568995	1005-F	-	0,41	31,68	34,82	8,16	5,23	0,44	10,73	0,03	2,95
18/10/05	568996	1005-F	NI	0,28	28,16	43,43	7,42	4,63	0,40	8,74	0,03	3,22
18/10/05	568997	1005-F	-	0,33	32,81	34,15	9,09	5,60	0,45	11,13	0,03	2,95
18/10/05	568998	1005-F	17	#	#	#	#	#	#	#	#	#
18/10/05	568999	1005-F	-	#	#	#	#	#	#	#	#	#
	μ (sem bags)			0,51	32,59	33,94	9,12	5,40	0,45	11,53	0,03	2,83
	σ (sem bags)			0,15	1,89	4,82	0,57	0,45	0,04	1,05	0,00	0,12
	μ (com bags)			0,36	29,43	41,18	8,21	4,99	0,43	9,54	0,03	3,09
	σ (com bags)			0,06	1,50	3,15	0,57	0,24	0,03	0,85	0,00	0,17
<i>Estatística geral</i>												
	μ (sem bags)			0,50	34,11	30,95	9,78	5,96	0,62	12,20	0,05	2,85
	σ (sem bags)			0,14	3,03	7,55	1,19	0,87	0,19	2,17	0,02	0,35
	μ (com bags)			0,38	32,49	34,84	9,21	5,59	0,57	10,96	0,04	3,01
	σ (com bags)			0,10	3,89	8,64	1,10	0,59	0,15	2,12	0,02	0,30

Análise não realizada ou não fornecida pela empresa, NI = Bag não identificado.

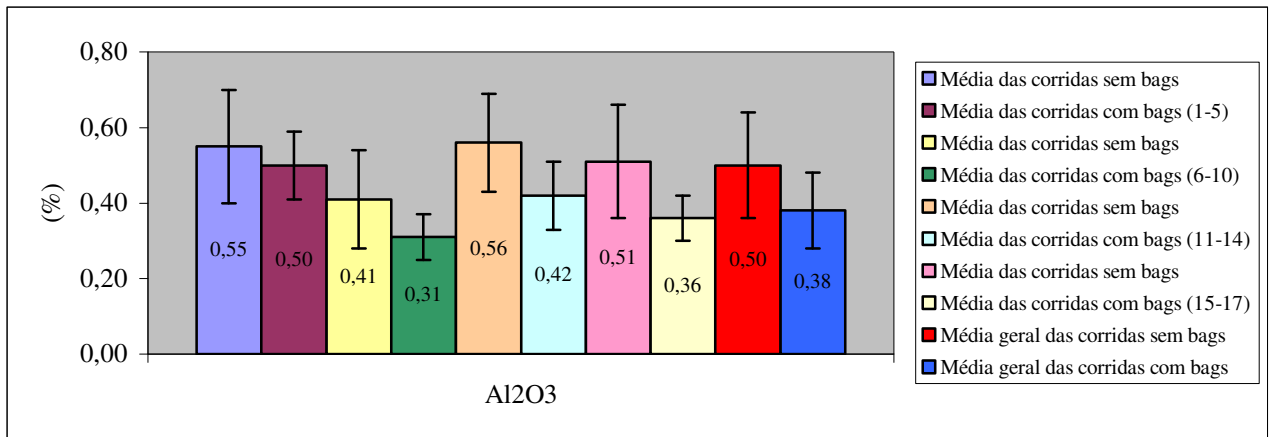


Figura 31 – Gráfico da variação do teor de Al_2O_3 contido nas escórias do LD.

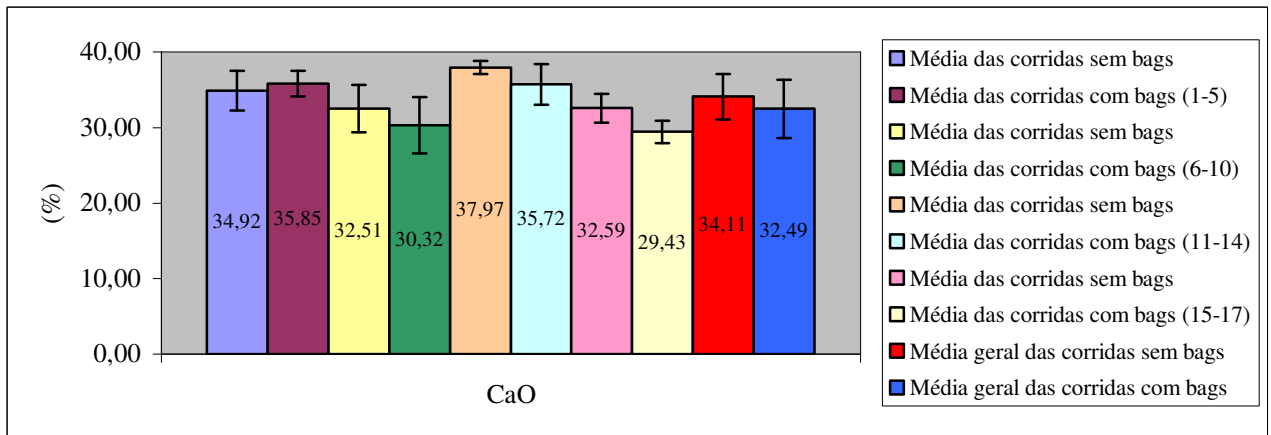


Figura 32 – Gráfico da variação do teor de CaO contido nas escórias do LD.

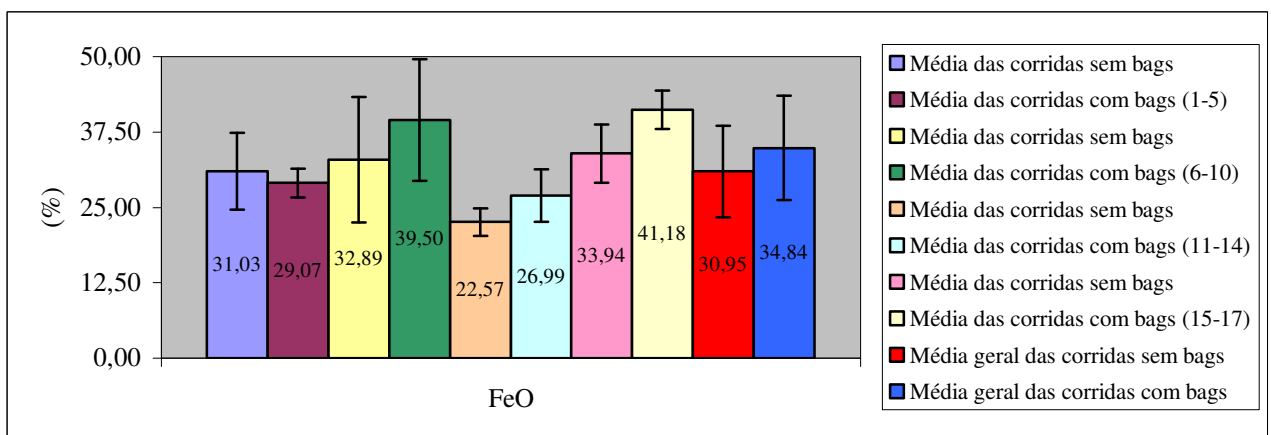


Figura 33 – Gráfico da variação do teor de FeO contido nas escórias do LD.

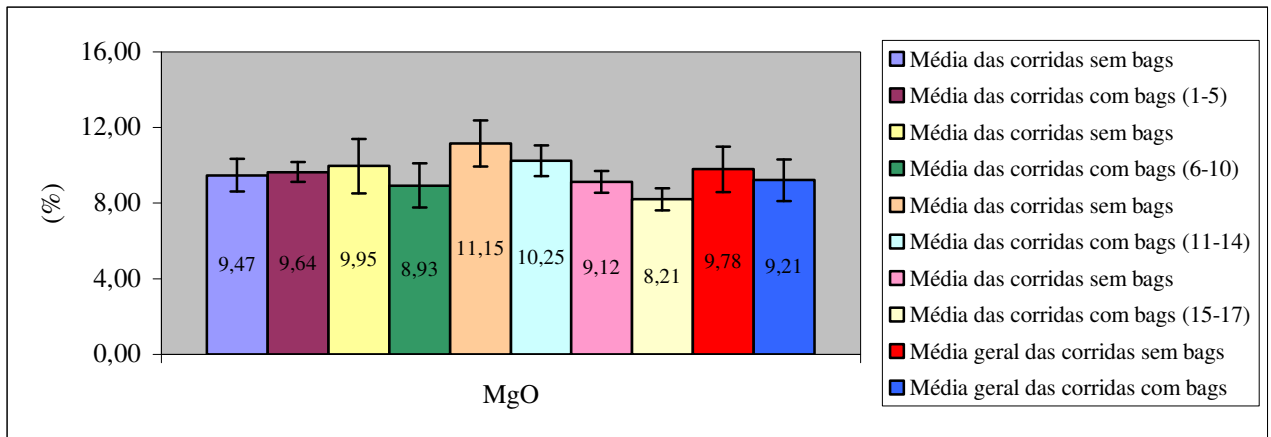


Figura 34 – Gráfico da variação do teor de MgO contido nas escórias do LD.

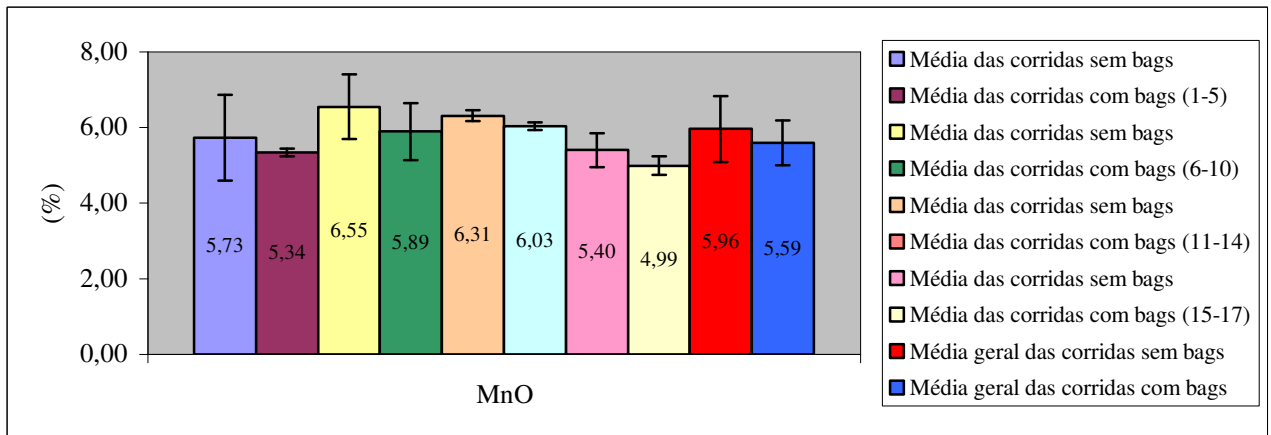


Figura 35 – Gráfico da variação do teor de MnO contido nas escórias do LD.

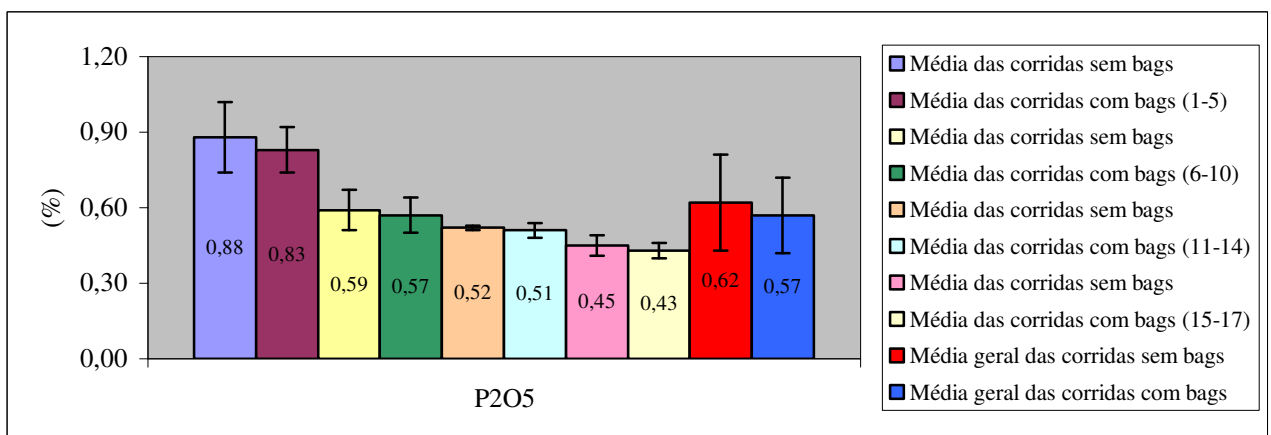


Figura 36 – Gráfico da variação do teor de P₂O₅ contido nas escórias do LD.

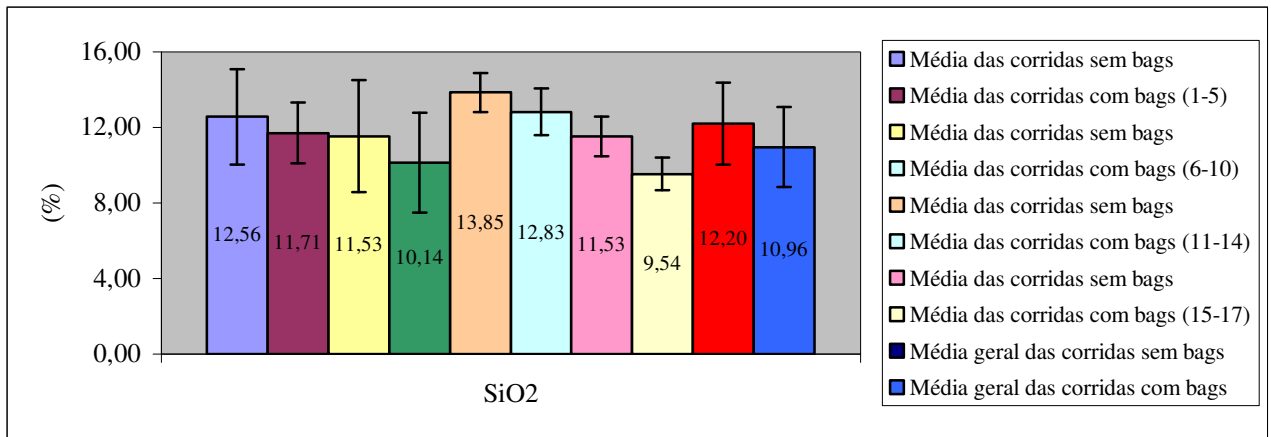


Figura 37 – Gráfico da variação do teor de SiO₂ contido nas escórias do LD.

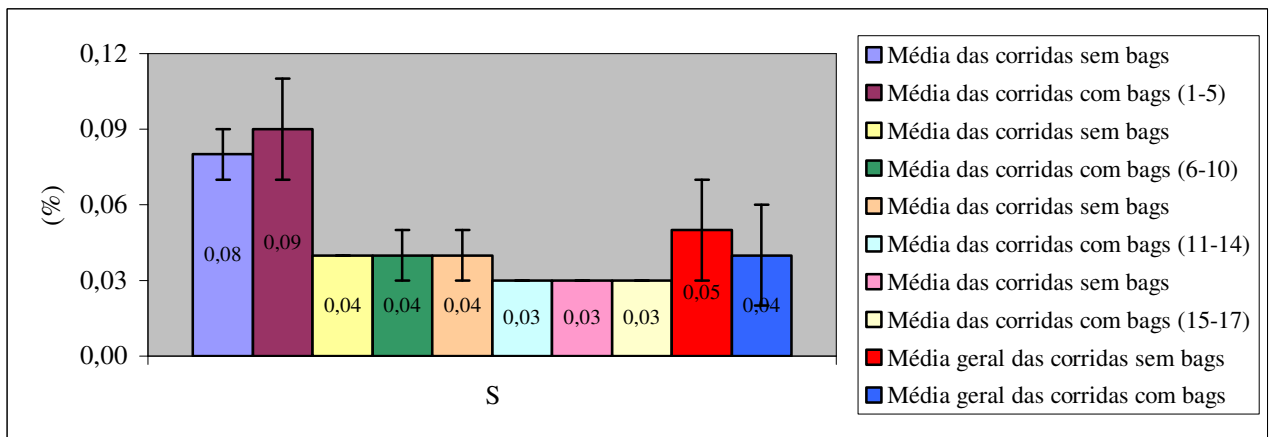


Figura 38 – Gráfico da variação do teor de S contido nas escórias do LD.

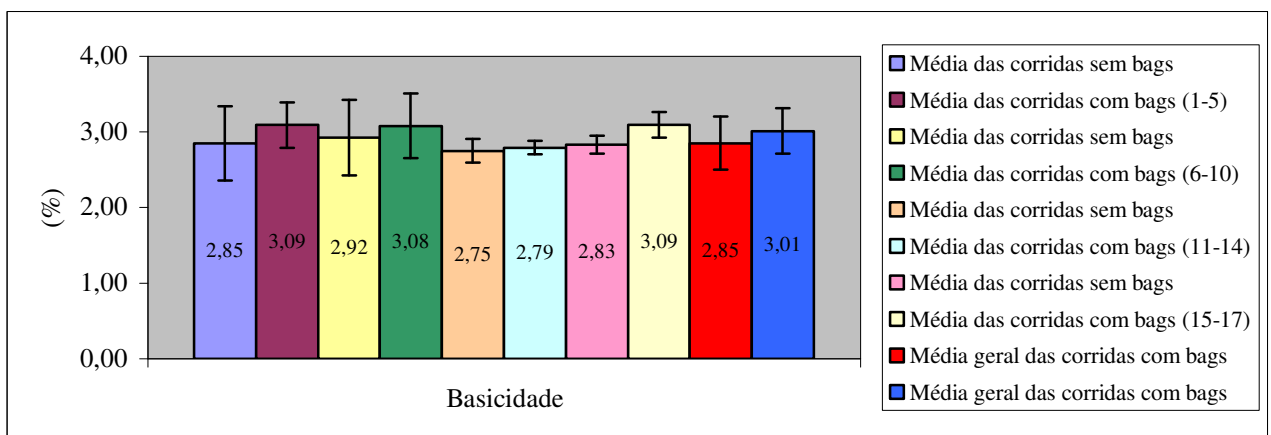


Figura 39 – Gráfico da variação da basicidade das escórias do LD.

6 – CONCLUSÕES

Revisão

A avaliação estatística sobre os dados obtidos durante as operações de refino, mostrou que, em média:

O gradiente de temperatura foi de 235°C;

A redução do teor de manganês foi de 97,2%;

A redução do teor de silício foi de 96,9%;

A redução do teor de fósforo foi de 48,8%;

Consumo específico de minério foi de 61,3kg/t gusa;

O tempo de sopro foi de 70 minutos;

Consumo específico de calcário agrícola foi de 4,7kg/t gusa, ou seja, 64% a mais que a quantidade estequiométrica calculada;

O processo de refino investigado, apesar de não apresentar nenhuma inovação do ponto de vista material ou tecnológico, permitiu o acompanhamento de importantes variáveis durante a fabricação do ferro-gusa tipo nodular;

Inovação

A carepa do lingotamento contínuo proveniente do pátio de resíduos foi a que apresentou maiores teores de umidade e óleo, onde o processo de beneficiamento empregado através do forno rotativo proporcionou as seguintes reduções:

Carepa do lingotamento contínuo (99% de água e 95% de óleo);

Carepa da laminação (95% de água e 75% de óleo);

A carepa de laminação proveniente do pátio de resíduos apresentou uma maior fração granulométrica abaixo de 1,000mm, tendo aproximadamente 50% de sua massa inferior aos 0,210mm.

Os briquetes de carepa apresentaram boa cura sem tratamento térmico e menores densidades em comparação ao material beneficiado, sendo que esta diferença se mostrou maior para o produto fabricado a partir da carepa da laminação;

A absorção de água foi maior para os briquetes de carepa de laminação, representando um acréscimo de 3,5% em massa;

Não houve variação significativa no teor dos óxidos de ferro tanto entre as carepas do lingotamento contínuo e de laminação, como após o beneficiamento destas, obtendo-se uma composição média de 63,8% de FeO; 3,4% de Fe₂O₃; 32,0% de Fe₃O₄ e 75,1% de Fe_T;

A análise elementar mostrou que não houve variação química significativa tanto entre as carepas provenientes do lingotamento contínuo como da laminação;

Não houve variação química significativa em nenhuma das espécies presentes na escória do LD, com ou sem o emprego de briquetes de carepa e portanto, a desfosforação não foi satisfatória para o lote de *bags* sem barrilha testados;

De acordo com os parâmetros analisados para a classificação de resíduos, a carepa foi enquadrada na classe II-A (não-perigoso, não-inerte), entretanto considerando-se o anexo-A da NBR 10004:2004, o referido resíduo, por possuir óleo em sua composição, classifica-se como classe I (perigoso), prevalecendo esta última para fins que se fizerem necessários.

7 – RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Pelo conjunto de informações experimentais, acredita-se que o resíduo industrial alvo de investigação apresente-se como uma alternativa bastante viável a sua reciclagem, minimizando eventuais impactos ambientais gerados pela sua disposição e gerando receita para as empresas, visto que podem substituir parcialmente a sucata nas tradicionais operações de refino;

Não foi identificado nenhum trabalho acadêmico ou industrial sobre a aglomeração do referido resíduo. Portanto, a sua briquetagem mostrou ser tecnicamente e economicamente possível;

Recomenda-se que o restante do material briquetado seja testado em condições processuais semelhantes, pois somente dessa forma ter-se-ão dados estatísticos necessários à avaliação do grau de desfosforação de banhos metálicos com o produto fabricado com barrilha.

8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Há vários aspectos passíveis de investigação envolvendo as diversas etapas do tema em questão. No que diz respeito à caracterização indica-se:

Análises físicas do material briquetado como: resistência à compressão, resistência ao impacto, temperatura de choque e resistência à abrasão;

Quanto ao beneficiamento da carepa indica-se:

Uma avaliação custo-benefício mais precisa do processo envolvendo fornos rotativos, visto que este se mostrou eficaz na remoção de água e óleo, não gerando outros sub-produtos oriundos do beneficiamento e que eventualmente surgiriam de métodos aquosos;

Quanto ao processo de aglomeração indica-se:

Utilização de outras granulometrias do material beneficiado, investigando-se a sua trabalhabilidade no processo de briquetagem;

O emprego de outros aglomerantes (orgânicos ou inorgânicos), visando ao abaixamento de custo material, tempo de cura e propriedades mecânicas;

Realização de misturas com outras substâncias ou mesmo com outros resíduos que possam contribuir às propriedades físico-químicas durante as operações de refino;

Quanto à aplicação do produto fabricado indica-se:

A aplicação desse tipo de material briquetado em condições de refino distintas, como por exemplo, no pré-tratamento ou em fornos elétricos;

Emprego dos briquetes em altos-fornos.

9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IBS, Instituto Brasileiro de Siderurgia. Disponível em: <<http://www.ibs.org.br/index.asp>>. Acesso em 21/09/2005;
- [2] IISI, International Iron and Steel Institute. Disponível em: <<http://www.worldsteel.org>>. Acesso em 21/09/2005;
- [3] ROSENQVIST, T. In: *Principles of Extractive Metallurgy*. Refining Processes. 2^o Edition. McGraw-Hill Book Company, 1986. p. 259, 357-358;
- [4] ENGH, T. A. In: *Principles of Metal Refining*. Thermodynamics and Transport Properties. Oxford Science Publications. Oxford University Press, New York, 1992. p. 81-84, 407-426;
- [5] M&M. Meio Ambiente: Lixo Não, Subproduto. In: *Revista Metalurgia e Materiais*. Outubro, 2004. n. 549, p. 614;
- [6] ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. In: *NBR 10004:2004*. Classificação de Resíduos Sólidos, 61 páginas. 2004;
- [7] DA CUNHA, A. F.; MOL, M. P. G et alli. Caracterização, Beneficiamento e Reciclagem de Carepas Geradas em Processos Siderúrgicos. In: 1^a JORNADA IAS SOBRE MEIO AMBIENTE E RECICLAGEM. *Anais*. Novembro, 2005. San Nicolas, Argentina;
- [8] CHEREN, C. E.. Ferro-gusa. In: *Revista Metalurgia & Materiais*, v. 60, n. 542, p. 82-86, Março de 2004;
- [9] IBS, Instituto Brasileiro de Siderurgia. Estatísticas. Disponível em: <www.ibs.org.br/estatisticas2.asp>. Acesso em: 07/03/2005;
- [10] GRUPO GERDAU. Reunião com Analistas e Profissionais de Investimento do Mercado de Capitais;

Disponível em: <www.gerdau.com.br/updatetool/DownloadCenter/_fls/_dwn/665_1.pdf>.

Acesso em: 07/03/2005;

[11] ARAÚJO, L. A.. In: *Manual de Siderurgia*. São Paulo-SP: Editora Arte & Ciência, 1997. v.1, 470 folhas;

[12] SANTIAGO, T. C.. Avaliação de Minérios de Ferro para Utilização em Alto-Fornos. In: IV SIMPÓSIO MÍNERO-METALÚRGICO DA UFMG, Belo Horizonte/MG, 18 a 23 de Outubro de 1993, p. 14-20;

[13] COELHO, L. H.. A Origem do Fósforo e sua Localização Espacial nos Minérios de Ferro Enriquecidos Supergenicamente. In: II SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO, 1999, Ouro Preto, Brasil. Anais. p. 44-52;

[14] RAO, P. V. et al. Reduction of Phosphorus in Iron Ore Fines: A Challenge for Mineral Engineers. In: 2nd CONFERENCE ON RAW MATERIALS AND SINTERING, 2001, Ranchi, India. Published by R & D Center for Iron & Steel, SAIL, Ranchi - 834 002, India. p. 53;

[15] HABASHI, F.. *Principles of Extractive Metallurgy*. Pyrometallurgia, v. 3, Gordon and Breach Science Publishers, 1993. p. 42, 253-258, 267, 395-403;

[16] MY SPACE. Ferros & Aços I: Alguns Conceitos Básicos. Disponível em: <<http://myspace.eng.br/eng/mat/aco1.asp>>. Acesso em: 13/07/2004;

[17] MARTINS JÚNIOR, A.. Fabricação de Escória Sintética em Fornos de Indução para uso em Aciarias. 2003. 109 folhas. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais - REDEMAT/UFOP, Ouro Preto, 2003, p. 9-11;

[18] ROSENQVIST, T.. *Principles of Extractive Metallurgy*. Refining Processes. Second Edition. McGraw-Hill Book Company, 1986. 506 folhas. p. 259, 357, 358;

- [19] ENGH, T. A.. *Principles of Metal Refining*. Thermodynamics and Transport Properties. Oxford Science Publications. Published by Oxford University Press, New York, 1992. p. 81-84, 407-426;
- [20] CAMPOS, V. F.. *Tecnologia de Fabricação do Aço Líquido*: Fundamentos: A Desfosforação. 3ª Edição. Belo Horizonte: UFMG, 1985. v. 1. p. 141-163;
- [21] GILCHRIST, J. D.. *Extraction Metallurgy*. Thermodynamics - Applications. Second Edition, 1980, United Kingdom. Published by Pergamon Press. p. 168-171;
- [22] GOMES, O. C. B.. Aplicação da Carepa Gerada por Processo de Desagregação Ultra-Sônica. 2003. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais - REDEMAT/UFOP, Ouro Preto, 2003;
- [23] TSUKIHASHI, F. et al. Thermodynamics of the Soda Slag System for Hot Metal Treatment. In: SECOND INTERNACIONAL SYMPOSIUM ON METALLURGICAL SLAGS AND FUXES, 1984, Lake Tahoe, Nevada, United States. A Publication of the Metallurgical Society of AIME. Printed on the Library of Congress Number 84-62011. p. 89-106;
- [24] YOKOKAWA, T.; SHINMEI, M.. The Function of Na_2CO_3 as a Component of Slags. In: SECOND INTERNACIONAL SYMPOSIUM ON METALLURGICAL SLAGS AND FUXES, 1984, Lake Tahoe, Nevada, United States. A Publication of the Metallurgical Society of AIME. Printed on the Library of Congress Number 84-62011. p. 129-131;
- [25] MURAYAMA, T.; WADA, H.. Desulfurization and Dephosphorization Reactions of Molten Iron by Soda Ash Treatment. In: SECOND INTERNACIONAL SYMPOSIUM ON METALLURGICAL SLAGS AND FUXES, 1984, Lake Tahoe, Nevada, United States. A Publication of the Metallurgical Society of AIME. Printed on the Library of Congress Number 84-62011. p. 135-152;
- [26] INPI - Instituto Nacional da Propriedade Intelectual. Disponível em: <www.inpi.gov.br>. Acesso em: 11/05/2005;

[27] CNA - Companhia Nacional de Álcalis. Disponível em: <www.alcalis.com.br/produtos/index.htm>. Acesso em: 12/04/2005;

[28] METALURGIA E MATERIAIS. In: *Revista Metalurgia e Materiais*. Meio Ambiente. Lixo Não, Subproduto. <www.revistametalurgia.com.br/apresenta2.php?edicao=549&pag_id=449>. Acessado em 07/09/2005;

[29] ALDRICH. *Catalog Handbook of Fine Chemicals*. p. 835. 1994-1995;

[30] DA LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; DE ALMEIDA, S. L. M.. In: *Tratamento de Minérios*. 4ª Edição. CETEM/MCT. Rio de Janeiro/RJ. p. 613-634. 2004;

[31] ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. In: *NBR 10004:2004*. Classificação de Resíduos Sólidos, 61 páginas. 2004;

[32] ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. In: *NBR 10005:2004*. Procedimento para Obtenção de Extrato Lixiviado de Resíduos Sólidos, 10 páginas. 2004;

[33] ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. In *NBR 10006:2004*. Procedimento para Obtenção de Extrato Solubilizado de Resíduos Sólidos, 2 páginas. 2004;

[34] ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. In *NBR 10007:2004*. Amostragem de Resíduos Sólidos, 13 páginas. 2004.

10 – PUBLICAÇÕES

- [1] DA CUNHA, A. F.; MOL, M. P. G.; ELEOTÉRIO, M. M.; ASSIS, P. S.. Caracterização, Beneficiamento e Reciclagem de Carepas Geradas em Processos Siderúrgicos. In: **REM - Revista Escola de Minas**. UFOP, Ouro Preto/MG. n. 59, Edição Jan-Mar, 2006;
- [2] DA CUNHA, A. F.; MOL, M. P. G.; ELEOTÉRIO, M. M.; ASSIS, P. S.. Caracterização, Beneficiamento e Reciclagem de Carepas Geradas em Processos Siderúrgicos. In: 1^a JORNADA IAS SOBRE MEDIO AMBIENTE Y RECICLADO. San Nicolás, Argentina. p.33-47, 2005;
- [3] DA CUNHA, A. F.; MARTINS JUNIOR, A.; ASSIS, P. S. et al. Resultados Experimentais para Fabricação de Escória Sintética para Uso no Processo ESR. In: **Revista Matéria**. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro/RJ. v. 10, n. 1, p.63-71, 2005;
- [4] DA CUNHA, A. F.; MARTINS JUNIOR, A.; ASSIS, P. S.. Experimental Results of Synthetic Slag Manufacture for Use in Secondary Refining Processes. In: THE IRON & STEEL TECHNOLOGY CONFERENCE AND EXPOSITION - AISTECH 2005. Charlotte/NC, Estados Unidos. p.923-930, 2005;
- [5] DA CUNHA, A. F.; MARTINS JUNIOR, A.; ASSIS, P. S.. Experimental Results of Synthetic Slag Manufacture for Use in Secondary Refining Processes. In: **Iron & Steel Technology**. Charlotte/NC, Estados Unidos. v. 2, n. 5, p.64, 2005;
- [6] DA CUNHA, A. F.; FILHO, G. A.; ASSIS, P. S. et al.. Aplicação da Carepa Gerada em Processos Siderúrgicos e Tratada por Processo de Desagregação Ultra-Sônica In: XXXVI STEELMAKING SEMINAR - INTERNATIONAL. Vitória/ES. p.553-563, 2005;
- [7] DA CUNHA, A. F.; FILHO, G. A.; ASSIS, P. S. et al.. Resultados Obtidos na Utilização da Carepa Tratada por Processo de Desagregação Ultra-Sônica em Conversor LD da VBM. In: XXXVI STEELMAKING SEMINAR - INTERNATIONAL. Vitória/ES. p.99-108, 2005;

[8] DA CUNHA, A. F.; MARTINS JUNIOR, A.; ASSIS, P. S. et al.. Fundamentals of Synthetic Slag Manufacture in Induction Furnace. In: 2^o CONGRESSO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS DO MERCOSUL - SULMAT 2004. Joinville/SC. p.NE, 2004;

[9] DA CUNHA, A. F.; MARTINS JUNIOR, A.; ASSIS, P. S. et al.. Resultados Experimentais da Fabricação de Escória Sintética para Uso no Processo ESR. In: 2^o CONGRESSO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS DO MERCOSUL - SULMAT 2004. Joinville/SC. p.NE, 2004.

11 – ANEXOS

(21) Nº do Pedido:	PI0100463-8
(22) Data do Depósito:	08/02/2001
(51) Classificação:	C21C 7/064
(54) Título:	METODO DE DESFOSFORAÇÃO DE UM FERRO GUSA FUNDIDO
(57) Resumo:	"MÉTODOS DE DESFOSFORAÇÃO DE UM FERRO GUSA FUNDIDO". Método de melhorar a eficiência de desfosforação e diminuir a quantidade de escória gerada sem usar haletos durante o tratamento de desfosforação do ferro gusa fundido, onde é usado um recipiente reator do tipo conversor de sopro superior e inferior e são adicionados cal e óxido de ferro e/ou gás oxigênio ao ferro gusa fundido, por meio do ajuste da basicidade da escória para 1 a 2.5 e pelo controle da relação CaO/O do fluxo de acordo com a concentração de [Si] ([Si];%) no ferro gusa fundido antes do tratamento de forma que satisfaça as equações (1) e (2) a seguir: $CaO/O = 2.3 \times [Si] + \dots$ (1) $= 0.4 a + 0.4 \dots$ (2).
(71) Nome do Depositante:	Nippon Steel Corporation (JP)
(72) Nome do Inventor:	Shinya Kitamura / Kimitoshi Yonezawa
(74) Nome do Procurador:	Dannemann ,Siemens, Bigler & Ipanema Moreira

Figura 40 – Resumo do pedido nacional de patente para “método de desfosforação de um ferro-gusa fundido”^[26].

(21) Nº do Pedido:	PI8305678-5		
(22) Data do Depósito:	14/10/1983		
(30) Prioridade Unionista:	(31) País:	(32) Número:	(33) Data:
	REINO UNIDO	8229624	16/10/1982
(51) Classificação:	C21C 7/064		
(54) Título:	COMPOSIÇÃO DE FUNDENTE EM PARTÍCULAS, PROCESSO PARA DESSULFURAR E/OU DESFOSFORAR AÇO FUNDIDO E PROCESSO PARA VAZAR CONTINUAMENTE METAL FUNDIDO EM UM MOLDE.		
(57) Resumo:	UMA COMPOSIÇÃO DE FUNDENTE EM PARTICULA ADEQUADA PARA A DESSULFURAÇÃO E OU DESFOSFORAÇÃO DE METAIS FERROSOS FUNDIDOS E PARA USO COMO UM FUNDENTE PARA MOLDE COMPREENDE PARTICULAS PREFUNDIDAS QUE COMPREENDEM OXIDO DE CALCIO E PELO MENOS UM OUTRO COMPONENTE TAL COMO ALUMINA OXIDO DE FERRO FLUORETO DE CALCIO FLUCRETO DE MAGNESIO FLUORETO DE SODIO SILICA OXIDO DE SODIO OXIDO DE ZIRCONIO OXIDODE TITANIO E BORETO DE SODIO E EM QUE CADA PARTICULA TEM UMA ESTRUTURA AMORFA SUBSTANCIALMENTE VITREO A COMPOSIÇÃO E ALTAMENTE RESISTENTE A HIDRATAÇÃO E NAO INTRODUZ HIDROGENIO NO METAL FUNDIDO		
(71) Nome do Depositante:	Foseco International Limited (GB)		
(72) Nome do Inventor:			
(74) Nome do Procurador:	Momsen, Leonardos & Cia		



Figura 41 – Resumo do pedido nacional de patente para “composição de fundente em partículas, processo para dessulfurar e/ou desfosforar aço fundido e processo para vaziar continuamente metal fundido em um molde”^[26].

(21) Nº do Pedido:	PI8204683-2
(22) Data do Depósito:	10/08/1982
(51) Classificação:	C21C 7/064
(54) Título:	PROCESSO DE DESFOSFORAÇÃO E DESSULFURAÇÃO CONTINUA DE FERRO GUSA E FERRO LIGAS
(57) Resumo:	A presente invenção diz respeito a um processo contínuo que reduz substancialmente os teores de fósforo e enxofre do ferro-gusa e ferro-ligas através de dispositivos que permitem um eficaz contacto entre o metal ou liga e a escória. O processo se baseia no íntimo contacto, em contracorrente, do ferro-gusa líquido com a escória de tal maneira que são providos área de contacto e tempo de residência suficientes para que os teores finais desejados das impurezas sejam atingidos. Isto é conseguido em um reator compacto, de baixo investimento, de baixo custo operacional e que propicia um bom controle ambiental por ser vedado.
(71) Nome do Depositante:	Vicent Falconi Campos (BR/MG)
(72) Nome do Inventor:	Vicent Falconi Campos



Figura 42 – Resumo do pedido nacional de patente para “processo de desfosforação de dessulfuração contínua de ferro-gusa e ferro ligas”^[26].

Patente			
(11) Nº do Pedido:	PI8300746-6		
(22) Data do Depósito:	11/02/1983		
(30) Prioridade Unionista:	(31) País:	(32) Número:	(33) Data:
	LUXEMBURGO	LU83 954	17/02/1982
(51) Classificação:	C21C 5/28		
(54) Título:	PROCESSO PARA AUMENTAR A QUANTIDADE DE AGENTE DE RESFRIAMENTO NO DECORRER DO REFINO DO FERRO-GUSA		
(57) Resumo:	PARA AUMENTAR AS PROPORÇÕES DE ADIÇÃO DE AGENTES DE RESFRIAMENTO NA FABRICAÇÃO DE AÇO NO AMBITO DE UM PROCESSO DE SOPRAGEM A PARTIR DE GUSA NO QUAL SE INSUFLA OXIGENIO MEDIANTE SOPRAGEM E SE INTRODUZ GAS INERTE NA MASSA DE METAL EM FUSAO ATRAVES DO FUNDO DO CONVERTEDOR SE REDUZ A QUANTIDADE DE ESCORIA A UM MINIMO PELO FATO DE NO DECURSO DO PROCESSO SE ADICIONAR CAL FORMADORA DE ESCORIA APENASGRADUALMENTE E DE FATO EM FUNÇÃO DA FORMAÇÃO DE MATERIAIS A ESCORIFICAR EM UMA PRIMEIRA FASE CARREGAM SE A GUSA ASSIM COMO O MATERIAL FRIO DA CARGA NUM CONVERTEDOR E OXIDAM SE OS ELEMENTOS SILICIO EMANGANES QUE SAO OS PRIMEIROS A SOFRER A COMBUSTÃO POR MEIO DE SOPRAGEM DE OXIGENIO ATE TER INICIADO A OXIDAÇÃO DO CARBONO EM UMA SEGUNDA FASE EFETUAM SE UMA DESCARBURAÇÃO CUJA VELOCIDADE E INFERIOR A 400 KG DE C MINUTO E UMA REAÇÃO DE DESFOSFORAÇÃO DESSULFURAÇÃO DURANTE A QUAL SE ADICIONA CAL PARA AUMENTAR OS RENDIMENTOS TERMICOS DURANTE A FASE DE DESCARBURAÇÃO ADICIONA SE CARBONO SOLIDO PELA PARTE DE CIMA NO CONVERTEDOR QUANDO O TEOR DE CARBONO DA CARGA METALICA FUNDIDA FOR INFERIOR A 2%		
(73) Nome do Titular:	Arbed S.A. (LU)		
(72) Nome do Inventor:	Romain Henrion / François Schleimer / Ferdinand Goedert / Fernand Thill		
(74) Nome do Procurador:	Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira		

Figura 43 – Resumo da patente para “processo para aumentar a quantidade de agente de resfriamento no decorrer do refino do ferro-gusa”^[26].

(21) Nº do Pedido:	PI0011233-0		
(22) Data do Depósito:	05/05/2000		
(30) Prioridade Unionista:	(31) País:	(32) Número:	(33) Data:
	ORGANIZAÇÃO EUROPÉIA DE PATENTES	99870098.3	07/05/1999
(51) Classificação:	C21C 7/10 ; C21C 5/52		
(54) Título:	PROCESSO DE DESCARBURAÇÃO E DESFOSFORA DE UM METAL FUNDIDO		
(57) Resumo:	PROCESSO DE DESCARBURAÇÃO E DESFOSFORAÇÃO DE UM METAL FUNDIDO A PRESENTE INVENÇÃO REFERE SE A UM METODO DE DESCARBURAÇÃO DESFOSFORAÇÃO DE UM METAL FUNDIDO PARA A PRODUÇÃO DE AÇOS ULC E OU SULC ONDE A DESFOSFORAÇÃO E REALIZADA SOPRANDO FUNDENTES CONTENDO CAL NO BANHO DE AÇO DURANTE A REAÇÃO DE DESCARBURAÇÃO NO DISPOSITIVO DE DESGASEIFICAÇÃO A PRESENTE INVENÇÃO TAMBEM SE REFERE A UMA LANÇA MULTIFUNCIONAL QUE PODE SER USADA PARA SUPRIR OXIGENIO PARA A DESCARBURAÇÃO BEM COMO O PO CONTENDO O FLUXO DE FUNDENTES BASEADOS EM CAL PARA A DESFOSFORAÇÃO OXIGENIO GASOSO OU OXIDOS SOLIDOS ADICIONAIS PODEM SER SUPRIDOS PARA MANTER O PROCESSO DE DESFOSFORAÇÃO		
(71) Nome do Depositante:	Sidmar N.V. (BE)		
(72) Nome do Inventor:	Niek Van Poucke / Leo Peeters / Frank Haers / Danny Dobbelaere		
(74) Nome do Procurador:	Antonio Mauricio Pedras Arnaud		
(85) Início da Fase Nacional:	06/11/2001		
(85) Início da Fase Nacional:	06/11/2001		
(86) PCT Número:	BE0000050 Data:05/05/2000		
(87) W.O. Data:	16/11/2000		

Figura 44 – Resumo do pedido nacional de patente para “processo de descarbonização de desfosforação de um metal fundido”^[26].


(21) Nº do Pedido:	PI9301040-0		
(22) Data do Depósito:	04/05/1993		
(51) Classificação:	C21C 7/064		
(54) Título:	PROCESSO DE DESFOSFORAÇÃO E DESSULFURAÇÃO DE LIGAS NO ESTADO LIQUIDO CONTENDO TEORES DE 5% A 85%		
(57) Resumo:	A principal novidade desta invenção é permitir a desfosforação e dessulfuração simultânea de ligas com teores de manganês de 5% a 85% sem que haja perda de manganês por oxidação, pois o processo é conduzido sob condições de baixo potencial de oxigênio. Para aços ao manganês (tipo hadfield), após o tratamento de dessulfuração/desfosforação, a concentração de carbono final, determinada pela decomposição do principal agente desfosforante (carbureto de cálcio), é controlada para situar-se dentro da faixa de especificação desejada.		
(71) Nome do Depositante:	Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A - IPT (BR/SP)		
(72) Nome do Inventor:	João Batista Ferreira Neto / Edmundo Burgos Cruz 		
(74) Nome do Procurador:	Antonio Fernando Pressinotti		



Figura 45 – Resumo do pedido nacional de patente para “processo de desfosforação de dessulfuração de ligas no estado líquido contendo teores de 5% a 85%”^[26].


(21) Nº do Pedido:	PI8300784-9	
(22) Data do Depósito:	07/02/1983	
(51) Classificação:	C21C 7/10	
(54) Título:	PROCESSO DE DESCARBURAÇÃO DO FERRO-MANGANÊS	
(57) Resumo:	A PRESENTE INVENÇÃO DIZ RESPEITO A UM PROCESSO QUE PERMITE PRODUIR O FERRO MANGANES BAIXO CARBONO DIRETAMENTE A PARTIR DO FERRO MANGANES ALTO CARBONO ATRAVES DE UMA OPERAÇÃO ESPECIALMENTE PROJETADA DE DESCARBURAÇÃO ESTE PROCESSO SE BASEIA NO FATO DE QUE A UTILIZAÇÃO DE PRESSOES REDUZIDAS (VACUO) CRIA CONDIÇÕES PARA QUE O CARBONO SE OXIDE ANTES DO MANGANES ESTE PROCESSO PERMITE AINDA COMPENSAR O EFEITO DELETERIO DO VACUO SOBRE O MANGANES (PROVOCANDO SUA EVAPORAÇÃO) PELA INJEÇÃO DA POEIRA RESULTANTE (CONSTITUIDA PRINCIPALMENTE DE OXIDO DE MANGANES) DIRETAMENTE SOBRE O BANHO ATRAVES DA LANÇA TAMBEM ATRAVES DA LANÇA SAO INJETADOS OS OXIDOS BASICOS E FUNDENTES NECESSARIOS A DESFOFORAÇÃO E DESSULFURAÇÃO A UTILIZAÇÃO DA INJEÇÃO DE OXIGENIO OU AR PELA LANÇA OU DA INDUÇÃO ELETRICA OU AINDA AMBOS EM CONJUNTO CRIA CONDIÇÕES PARA UMA BOA AGITAÇÃO DO BANHO E CONSEQUENTE ACELERAÇÃO DA CINÉTICA DO PROCEDIMENTO QUÍMICO	
(71) Nome do Depositante:		
(72) Nome do Inventor:		
(74) Nome do Procurador:	Vicente Falconi Campos	

Figura 46 – Resumo do pedido nacional de patente para “processo de descarbonação do ferro-manganês”^[26].


(21) Nº do Pedido:	PI8602719-0			
(22) Data do Depósito:	11/06/1986			
(30) Prioridade Unionista:	(31) País:	(32) Número:	(33) Data:	
	ITÁLIA	48257/A-85	21/06/1985	
(51) Classificação:	C21C 1/02			
(54) Título:	PROCESSO PARA DISSULFURAÇÃO E DISFOFORAÇÃO DO FERRO GUSA			
(57) Resumo:	NO CAMPO DE FUNDIÇÃO DE ALTO FORNO O FERRO GUSA SEPARADO DA ESCORIA E SUBMETIDO A UM TRATAMENTO COM REAGENTES SOLIDOS E EVENTUALMENTE GASOSAS DE MODO A PERMITIR BOM TRATAMENTO DE DESSULFURAÇÃO E DESFOFORAÇÃO POR EXEMPLO COMO ANTERIORMENTE EXPOSTO PARA A PRODUÇÃO EM MASSA DE AÇOS MICRO LIGADOS COM IMPORTANTES CARACTERÍSTICAS TECNOLÓGICAS E ASSIM POSSIVEL SATISFAZER A TENDENCIA PRESENTEMENTE EM VIAS DE CONSOLIDAÇÃO DE CONSIDERAR O CONVERSOR COMO UM SIMPLES REATOR DA DESCARBURAÇÃO DEIXANDO AS DEMAIS OPERAÇÕES PARA TRATAMENTOS FORA DO FORNO OS QUAIS PRECEDEM OU SUCEDEM O CONVERSOR SAO IGUALMENTE ENCONTRADAS IMPORTANTES VANTAGENS EM RELAÇÃO AOS CONHECIDOS TRATAMENTOS DE FERRO GUSA EM CARRO TORPEDO			
(71) Nome do Depositante:	Centro Sviluppo Materiali S.p.A. (IT)			
(72) Nome do Inventor:				
(74) Nome do Procurador:	Octavio & Perocco S/C Ltda.			

Figura 47 – Resumo do pedido nacional de patente para “processo para dessulfuração de desfosforação do ferro-gusa”^[26].

(21) Nº do Pedido:	PI8201478-7		
(22) Data do Depósito:	17/03/1982		
(30) Prioridade Unionista:	(31) País:	(32) Número:	(33) Data:
	ALEMANHA	P 31 10 569.6	18/03/1981
(51) Classificação:	C21C 1/00		
(54) Título:	PROCESSO PARA IMPEDIR A SOBRE-ESPUMAÇÃO NO REFINO DE FERRO BRUTO PARA DAR AÇO BEM COMO PARA DIMINUIR O TEOR DE FÓSFORO, COMPOSIÇÃO E DISPOSITIVO PARA A EXECUÇÃO DO PROCESSO		
(57) Resumo:	DESCREVE SE UM PROCESSO UMA COMPOSIÇÃO E UM DISPOSITIVO PARA IMPEDIR A SOBRE ESPUMAÇÃO BEM COMO PARA A DIMINUIÇÃO DO TEOR DE FOSFORO NO REFINO DE FERRO BRUTO EM QUE SE ADICIONA PELO PROCESSO CITADOCARBURETO DE CALCIO FINAMENTE GRANULADO NO MOMENTO EM QUE A ESCORIA ESTA ALTAMENTE ESPUMADA DEVIDOAO FATO DE QUE A VELOCIDADE DE DESCARBONIZAÇÃO CRESCE E OU EM QUE A ESCORIA APRESENTA UM ELEVADO POTENCIAL DE OXIGENIO EM UMA QUANTIDADE CORRESPONDENTE AO EXCESSO DE OXIGENIO DA ESCORIA DESCRIVE SETAMBEM UMA OUTRA VARIANTE PROCESSUAL DA PREPARAÇÃO DE JATO DE SOPRAGEM DE OXIGENIO PELA QUAL NO TERMINO DO PROCESSO EM BAIXOS TEORES DE CARBONO DIMINUI SE AINDA MAIS O TEOR DE FOSFORO DA FUSAO SURPREENDENTEMENTE CONSEGUE SE POR SOPRAGEM DE CARBURETO DE CALCIO FINAMENTE GRANULADO UM MOVIMENTA DE BANHO NECESSARIO PARA A POSTERIOR DESFOSFORAÇÃO ENTRE O METAL E A ESCORIA SENDO QUE TAMBEM OS TEORESDE ENXOFRE DECRESCEM AINDA MAIS		
(71) Nome do Depositante:	SKW TROSTBERG AKTIENGESELLSCHAFT. (DE)		
(72) Nome do Inventor:	Ulrich Bleeck / Alfred Freissmuth / Dietrich Radke		
(74) Nome do Procurador:	Dannemann ,Siemens, Bigler & Ipanema Moreira		



Figura 48 – Resumo do pedido nacional de patente para “processo para impedir a sobre-espumação no refino de ferro bruto para dar aço e diminuir o teor de fósforo, composição e dispositivo para a execução do processo”^[26].

(21) Nº do Pedido:	PI8900561-9		
(22) Data do Depósito:	09/02/1989		
(30) Prioridade Unionista:	(31) País:	(32) Número:	(33) Data:
	REINO UNIDO	8802951	09/02/1988
(51) Classificação:	C21C 7/064		
(54) Título:	AGENTE E PROCESSO DE TRATAMENTO PARA METAIS FERROSOS EM FUSÃO		
(57) Resumo:	AGENTES DE TRATAMENTO METALURGICOS PARA METAIS FERROSOS EM FUSAO POR EXEMPLO FERRO E AÇO E APROPRIADOS PARA A DESSULFURAÇÃO DE AÇO E FERRO EM FUSAO COMPREENDEM MAGNESIO EM PARTICULAS REVESTIDO COM UM PRIMEIRO REVESTIMENTO DE UM LIQUIDO HIDROFOBICO E UM SEGUNDO REVESTIMENTO DE BARRILHA EM PARTICULAS O MAGNESIO REVESTIDO POSSUI APERFEIÇOADA ESCOABILIDADE E E MENOS SUSCETIVEL A REAÇÃO PREMATURA QUANDO SUBMETIDO A ALTAS TEMPERATURAS A BARRILHA PROPORCIONA UMA MELHOR DESSULFURAÇÃO DOS METAIS FERROSOS EM FUSAO DO QUE AQUELA QUE PODE SER OBTIDA POR EXEMPLO ATRAVES DE MAGNESIO REVESTIDO COM REFRATARIO		
(71) Nome do Depositante:	Foseco International Limited (GB)		
(72) Nome do Inventor:	Peter Brian Smiles / Mark Costello / Mark Clift		
(74) Nome do Procurador:	Momsen,Leonardos & Cia		



Figura 49 – Resumo do pedido nacional de patente para “agente e processo de tratamento para metais ferrosos em fusão”^[26].

Depósito de pedido nacional de Patente

(21) Nº do Pedido:	PI8600221-0		
(22) Data do Depósito:	21/01/1986		
(51) Classificação:	C21C 1/02		
(54) Título:	MISTURA DESSULFURANTE PARA ADIÇÃO EM PANELA DE GUSA		
(57) Resumo:	A INVENÇÃO CONSISTE NUMA MISTURA DE ADIÇÃO EM PANELA PARA REDUZIR O TEOR DE ENXOFRE DO GUSA COMPOSTA DE BARRILHA CALCARIO E MOINHA DE COQUE A MISTURA FOI PESQUISADA VISANDO ALCANÇAR MELHORES INDICES DE ACERTO DOS BAIXOS TEORES DE ENXOFRE DO GUSA EMPREGADO NA FABRICAÇÃO DE AÇOS PARA USOS DE MAIORES RESPONSABILIDADES SENDO APLICAVEL TAMBEM NAS FUNDIÇÕES PARA DESSULFURAÇÃO DO FERRO FUNDIDO		
(71) Nome do Depositante:	Companhia Siderurgica Paulista - COSIPA. (BR/SP)		
(72) Nome do Inventor:	Luiz Carlos Gomes / José Carlos Diogo		
(74) Nome do Procurador:	Leandro Mauricio Batista Pinheiro		



Figura 50 – Resumo do pedido nacional de patente para “mistura dessulfurante para adição em panela de gusa”^[26].

Barrilha

Características Físico-Químicas	
Peso Molecular	105,99
Densidade Absoluta	2,533 g/l
Ponto de Fusão	851,0 °C
Capacidade Calorífera	0,249 kcal/kg C (a 25 °C)
Calor Específico de Fusão	76,0 kcal/kg
Calor Específico de Formação	2.5.103 kcal/kg (a 25 °C)
pH da Solução a 1%	11,3 (a 25 °C)

Figura 51 – Características físico-químicas da barrilha^[27].

Barrilha Leve

Composição Química	
Na ₂ CO ₃ mín. (base seca)	99,50%
NaCl máx.	0,4%
Na ₂ SO ₄ máx.	0,07%
Fe ₂ O ₃ máx	0,003%
Insolúveis máx.	0,03%
Umidade máx.	0,2%
Densidade aparente (g/l)	470 a 570
Granulometria: retido #18 (1.00 mm) máx.	10%

Figura 52 – Características físico-químicas da barrilha leve^[27].

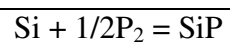
Barrilha Densa

Composição Química	
Na ₂ CO ₃ mín. (base seca)	99,50%
NaCl máx.	0,4%
Na ₂ SO ₄ máx.	0,07%
Fe ₂ O ₃ máx	0,003%
Insolúveis máx.	0,03%
Umidade máx.	0,2%
Densidade aparente (g/l)	950 a 1150
Granulometria: retido #10 (2.00 mm) máx.	1%
Granulometria: retido #60 (0,25 mm) máx.	60%

Figura 53 – Características físico-químicas da barrilha densa^[27].

Tabela XXXI – Dados termodinâmicos para algumas das reações de refino^[19].

<i>Reação</i>	ΔG^0 (J/mol)	<i>Faixa de temperatura (°C)</i>
<i>Oxidação</i>		
$2P_2 + 5O_2 = P_4O_{10(g)}$	- 3.155.000 - 1011T	358s-1700
$2Al_{(L)} + 3/2O_2 = Al_2O_3$	- 1.687.000 - 327T	660-2054
$Si + O_2 = SiO_2$	- 907.000 - 176T	25-1412
$C + O_2 = CO_2$	- 395.350 + 0,54T	500-2000
$Mn + 1/2O_2 = MnO$	- 390.000 - 76,3T	25-1246
$1/2S_2 + O_2 = SO_2$	- 362.000 - 72,7T	445-2000
$C + 1/2O_2 = CO$	- 114.400 + 85,77T	500-2000
$SiO_2 = SiO_{2(L)}$	7.700 + 4,52T	1423f
<i>Decomposição</i>		
$MgCO_3 = MgO + CO_2$	116.000 + 173,4T	25-402d
$CaCO_3 = CaO + CO_2$	161.300 + 137,2T	700-1200
$Na_2CO_3 = Na_2O + CO_2$	297.000 + 118T	25-850f
$Na_2CO_{3(L)} = Na_2O_{(L)} + CO_2$	316.000 + 131T	1132-2000
<i>Escorificação</i>		
$Na_2O + SiO_2 = Na_2O.SiO_2$	- 238.000 - 8,8T	25-1089f
$3CaO + 2SiO_2 = 3CaO.2SiO_2$	- 237.000 - 9,6T	25-1500
$Na_2O + 2SiO_2 = Na_2O.2SiO_2$	- 233.000 + 3,8T	25-874f
$3CaO + SiO_2 = 3CaO.SiO_2$	- 120.000 + 6,7T	25-1500
$2CaO + SiO_2 = 2CaO.SiO_2$	- 120.000 + 11,3T	25-2130f
$CaO + SiO_2 = CaO.SiO_2$	- 92.500 - 2,5T	25-1540f
$2MgO + SiO_2 = 2MgO.SiO_2$	- 67.200 - 4,31T	25-1898f
$2CaO + Fe_2O_3 = 2CaO.Fe_2O_3$	- 53.100 + 2,5T	700-1450f
$MgO + SiO_2 = MgO.SiO_2$	- 41.100 - 6,1T	25-1577f
$CaO + Fe_2O_3 = CaO.Fe_2O_3$	- 30.000 + 4,8T	700-1216f
$Al_2O_3 + SiO_2 = Al_2O_3.SiO_2$	- 8.815 - 3,89T	25-1700
$3Al_2O_3 + 2SiO_2 = 3Al_2O_3.2SiO_2$	8.600 + 17,4T	25-1750f
$Na_2O.SiO_2 = Na_2O.2SiO_{2(L)}$	35.600 + 31,0T	874f
$Na_2O.SiO_2 = Na_2O.SiO_{2(L)}$	51.800 + 38,0T	1089f
$CaO.SiO_2 = CaO.SiO_{2(L)}$	56.000 + 33,0T	1540f
$2MgO.SiO_2 = 2MgO.SiO_{2(L)}$	71.100 + 32,6T	1898f
$MgO.SiO_2 = MgO.SiO_{2(L)}$	75.300 + 40,6T	1577f
<i>Captação do fósforo</i>		
$3CaO + P_2 + 5/2O_{2(g)} = 3CaO.P_2O_5$	- 2.314.000 - 556T	25-1730f
$2CaO + P_2 + 5/2O_{2(g)} = 2CaO.P_2O_5$	- 2.190.000 - 586T	25-1353f
$3MgO + P_2 + 5/2O_2 = 3MgO.P_2O_5$	- 2.000.000 - 510T	25-1348f
$3MgO.P_2O_5 = 3MgO.P_2O_{5(L)}$	121.000 + 75T	1348f
<i>Outras reações com fósforo</i>		
$Al + 1/2P_2 + 2O_2 = AlPO_4$	- 1.802.000 - 450T	25-660
$5/2F_2 + 1/2P_2 = PF_{5(g)}$	- 1.660.000 - 306T	25-1700
$3/2F_2 + 1/2P_2 = PF_{3(g)}$	- 1.030.000 - 137T	25-1700
$3Ca + P_2 = Ca_3P_2$	- 650.000 - 216T	25-842
$3/2Cl_2 + 1/2P_2 = PCl_{3(g)}$	- 474.000 - 209T	25-1300
$5/2Cl_2 + 1/2P_2 = PCl_{5(g)}$	- 420.000 - 280T	25-1700
$2Co + 1/2P_2 = Co_2P$	- 264.000 - 98,0T	25-1100
$Al_{(L)} + 1/2P_2 = AlP$	- 249.500 - 104,4T	660-1700
$3Cu + 1/2P_2 = Cu_3P$	- 188.00 - 84,1T	25-800



$$- 130.000 + 89,0T$$

25-1410

Legenda:

f = fusão

e = ebulição

s = sublimação

d = decomposição.

Quando não indicado, o estado físico da espécie é subentendido como o mais estável à temperatura de 25°C^[19].

C973a Cunha, Adriano Ferreira da.
Caracterização, beneficiamento e reciclagem de carepas geradas em processos siderúrgicos [manuscrito]. / Adriano Ferreira da Cunha. – 2006.
xii, 110f.: il. color., grafs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Santos Assis.

Área de concentração: Metalurgia Extrativa.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais – UFOP/CETEC/UEMG.

1. Materiais – Teses. 2. Reciclagem – Indústria – Teses. 3. Resíduos – Carepa – Teses. 4. Metalurgia extrativa – Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. II. Rede Temática em Engenharia de Materiais. III. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais IV. Universidade do Estado de Minas Gerais. V. Título.

CDU: 620.1

Catálogo: sisbin@sisbin.ufop.br