

## 1 INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta um breve histórico dos processos modernos de fabricação do aço, usando cal na formação das escórias. A evolução tecnológica e as rápidas reações atualmente conseguidas nas aciarias exigem o consumo de cal de alta velocidade de reação ou alta reatividade, controlada pelos testes padronizados.

O processo de fabricação do aço através da oxidação do ferro-gusa por injeção de ar foi patenteado em 1856 por Sir Henry Bessemer (ARAUJO, 1992) usando refratários argilosos ou sílico-aluminosos, que somente permitiam o uso de escórias silicosas, sendo dissolvidos se utilizassem escórias à base de cal (CaO) ou magnésio (MgO).

Sidney Gilchrist Thomas (1850-1885) depositou a primeira patente de tijolos refratários básicos, fabricados de dolomita, calcinada e aglomerada com alcatrão, em novembro de 1877, descrevendo o uso da cal, magnésiana ou calcítica, na fabricação da escória do processo. Por não ser engenheiro e sim escrevente de cartório, seu trabalho não foi aceito no congresso do Iron and Steel Institute (ISI) de 1878, em Paris. Mas os donos da usina Bolckow & Vaughan Co. aprovaram a novidade (RICHARDSON, 1980).

Thomas realizou o primeiro teste em escala industrial em 3 de maio de 1879, com refratários e escórias básicas, na usina de Middlesbrough – Inglaterra. Conseguiu baixar o teor de fósforo de 1,52% do ferro-gusa para 0,18% no aço, em 21 minutos, obtendo o *Coefficiente de Partição do Fósforo* (relação entre os teores de fósforo no ferro-gusa 1,52% e no aço 0,18%) próximo de 9, uma façanha tecnológica na época.

Thomas faleceu seis anos depois e seu primo, Percy Gilchrist Carlisle, continuou com suas pesquisas e patentes (ALMOND, 1981), permitindo, então, aumentar a produção mundial de aço, de 2 milhões de toneladas em 1880 para mais de 500 milhões de toneladas anuais um século depois. As novidades introduzidas foram os refratários dolomíticos e o uso da cal para oxidar e dissolver, nas escórias básicas, o fósforo do ferro-gusa, melhorando as propriedades do aço e diminuindo os custos de produção.

Em 1953, na usina Linz-Donavitz, Áustria, foi iniciado o sopro por oxigênio, chamado processo LD, novamente diminuindo os custos e aumentando a produção, bem como incrementando as pesquisas e procedimentos para aumentar a vida dos refratários básicos. Começou logo o declínio da produção de aço em fornos de revérbero ou fornos Siemens-Martin, de custos maiores e sobretudo, maiores tempos de reações das escórias e elaboração do aço. Enquanto, nos fornos de revérbero a duração das corridas alcançava mais de 6 horas, atualmente é possível reduzir este tempo para menos de meia hora nos convertedores a oxigênio.

Merece registrar também, que foram publicados numerosos trabalhos de pesquisas sobre os processos de formação das escórias nos fornos de revérbero, devido aos longos tempos das reações e possibilidade de coleta de amostras, durante todo o processo, através das janelas de inspeção (JON, 1980). Em seus últimos dias, em suas agonias tecnológicas e econômicas, os fornos de revérbero ou fornos Siemens-Martin deixaram uma inesquecível herança cultural, em muitos artigos e livros, publicados antes de 1990, disponíveis nas bibliotecas de nossas universidades (ALBRITS, 1972), servindo de referência e comportamento para o processo muito mais rápido e econômico dos convertedores LD.

Tem sido preocupação constante das indústrias aumentar a duração dos revestimentos refratários dos fornos, reduzindo os custos e aumentando a produção, pelo maior uso dos equipamentos. O aumento de duração da vida dos revestimentos refratários dos convertedores a oxigênio pode ser obtido por ação direta sobre os refratários ou indireta sobre a carga de matérias-primas. A qualidade dos refratários usados é sempre possível de ser melhorada, porém aumentando os custos.

Pode-se, também, melhorar as condições de carga das matérias-primas visando controlar a formação e a evolução da escória, principalmente nos aspectos de agressão ao revestimento refratário. Em sua formação, a escória necessita de teores mínimos de MgO para obter seu equilíbrio químico (RAO, 1996).

Nos fornos de revérbero usava-se adicionar, periodicamente, dolomita natural ou calcinada, para fornecer o MgO indispensável no equilíbrio da escória. Do contrário, na falta de dolomita natural ou calcinada, o MgO necessário para a saturação das escórias era obtido das paredes dos refratários, dissolvendo os tijolos. Notava-se claramente que as velocidades das reações com a dolomita natural ou calcinada eram menores do que as das reações com a cal calcítica, colocando em conflito os dois objetivos: o primeiro objetivo é a proteção dos refratários básicos contra o segundo objetivo que é a necessidade de maiores produções de aço. Em tempos de mercados consumidores crescentes, mesmo que fosse reconhecida a necessidade de adicionar MgO na escória, as análises econômicas de custos e benefícios não demonstravam sua viabilidade, por causa dos tempos maiores gastos na formação das escórias, implicando em perda de produção.

Durante muito tempo, as aciarias usaram a magnésio como se fosse uma impureza inevitável, usando cal de teor entre 0,5% e 3% de MgO. A partir de 1963, a usina de Jones & Laughlin desenvolveu nos Estados Unidos a prática de adicionar magnésio na carga de enformamento, com o objetivo de saturar a escória em MgO (SNYDER, 1974) e, assim, reduzir o ataque aos refratários básicos.

Para realizar a parte experimental desta tese, as amostras estudadas foram coletadas nas antigas bancadas e frentes de mineração de mármore, calcários e dolomitas, lavradas desde o período colonial para as construções e obras de arte, igrejas e palácios da região. Os calcários dolomíticos do Quadrilátero Ferrífero foram inicialmente explorados para construção das igrejas, palácios e monumentos da região, (ROLFF, 1949).

No início da siderurgia a carvão vegetal, nos fins do século XIX, estas ocorrências foram muito trabalhadas e estudadas pelas empresas, como fornecedoras de calcários e dolomitas, como matérias primas para fundentes, escorificantes e refratários, no início da operação da CSN- Companhia Siderúrgica Nacional. Com o aumento da produção e planos de expansão da CSN, a produção de calcário e dolomita foi concentrada em

Arcos-MG, com melhores condições de custos, principalmente de transporte ferroviário até Volta Redonda-RJ.

A partir dos anos 90, foram desenvolvidos e patenteados (PEASLEE,1994) novos processos e novas tecnologias nos Estados Unidos, separando os dois objetivos :

Uma *primeira escória*, pobre em MgO (1 a 2%), é fabricada com cal calcítica, com alta velocidade de reação (ou *alta reatividade*), para as necessidades operacionais de oxidação do silício, carbono, manganês, fósforo, etc.;

Uma *segunda escória*, rica em MgO (8% a 12%) é fabricada para a proteção dos refratários básicos por adição de calcário dolomítico natural ou calcinado, na escória velha, conservada no forno de aço, depois de terminada a corrida, depois do vazamento do aço líquido da corrida anterior. Essa escória magnésiana é soprada violentamente por lança de nitrogênio *splash*, projetando-se paredes acima, como um verdadeiro manto protetor sobre os refratários básicos. Sobre essa camada protetora, rica em MgO, serão as próximas corridas de aço, sem o contato direto dos tijolos das paredes de refratários magnesianos, com as escórias operacionais, calcíticas, agressivas, que diluem o MgO.

Todo o MgO necessário na saturação das escórias das próximas corridas é então suprido por esta camada protetora, obtida pelo enriquecimento, em MgO, da escória velha, da corrida anterior e com o banho de escória *slag splashing*, tecnologia desenvolvida e patenteada depois de 1990. Como esta tecnologia pode estar sendo copiada e violada em muitos países, não foram publicados artigos recentes sobre o êxito da tecnologia do *slag splashing* nem o aumento da duração das campanhas dos revestimentos refratários, que hoje ultrapassam 36.000 corridas nos Estados Unidos (LIMA, 2000).

Devido aos melhores preços do minério-de-ferro, isento de fósforo, no mercado mundial, as usinas brasileiras, que utilizam de minério-de-ferro do Quadrilátero Ferrífero, fazem diversas misturas com minérios de várias composições químicas, procedentes de várias frentes de lavra, bancadas e minas, visando homogeneizar a matéria-prima final para os processos de sinterização e pelletização, usando minérios de

alto teor de ferro e baixo fósforo, no limite máximo de 100ppm (partes por milhão) de fósforo. Assim, consegue-se melhor aproveitamento do Quadrilátero Ferrífero, valorizando os recursos naturais, diminuindo as áreas de deposição de rejeitos, beneficiando o meio ambiente sem prejudicar a oxidação do fósforo nas aciarias.

As práticas de misturar teores de baixo e alto fósforo, estão naturalmente limitadas pelas condições operacionais da fabricação do aço, volume de escória, tempo de operação, temperatura, teor de FeO e outros fatores que contribuem para o desgaste dos refratários. A proteção das paredes refratárias com magnésio ou dolomita, aumentando a vida dos fornos e reduzindo os custos com a troca dos refratários, permite também usar melhor os recursos minerais, inclusive minérios com  $P_2O_5$  acima de 100ppm, que, normalmente, seriam perdidos nas barragens de rejeitos, degradando o meio ambiente.

Os refratários mais utilizados nos convertedores LD a oxigênio são de dolomita ou magnésio cujos componentes químicos principais são CaO e MgO. As escórias são, em geral, assimiladas ao sistema  $CaO-SiO_2-FeO_x$  com a presença suplementar de fosfato, quando as usinas operam com ferro-gusa fosforoso. A agressividade das escórias resulta de sua capacidade em dissolver os diversos componentes dos refratários, especialmente a magnésio. O ataque é tanto mais rápido quanto maior for a temperatura.

A necessidade de se obter o equilíbrio químico da escória, especialmente em relação ao MgO, também favorece a erosão. Fica claro, então, a necessidade de diminuir a corrosão dos refratários básicos por adição de magnésio, em quantidades suficientes para obter uma escória saturada em MgO (GAYE, 1976). O costume de adicionar dolomita no enforamento para formar uma escória rica em MgO para proteger os refratários e facilitar a dissolução da cal calcítica, era pouco estimulado pelos produtores de aço, devido à possibilidade de diminuir a redução do enxofre e a oxidação do fósforo, sem viabilizar a relação custo / benefício. As presenças de  $P_2O_5$  e MnO aumentam os teores de MgO para a saturação.

A situação foi agravada pelos convertedores a oxigênio ou processo LD, onde a perda de cada minuto pode equivar a uma perda de produção de 2% a 3%, contrariando as

economias em refratários. O melhor desempenho dos revestimentos de convertedores nestes últimos anos pode ser obtido graças à observação de um certo número de precauções, tanto quanto às operações metalúrgicas (BITENCOURT, 1967) quanto à proteção do revestimento em serviço por uma escória super saturada e reparações por projeção a quente. Nas décadas de 1960 e 1970 foram realizadas, em todo o mundo, muitas tentativas e pesquisas (BALLA, 1977) para prolongar a duração dos refratários básicos, superando a etapa de 1.000 corridas.

Alguns processos e tecnologias não evoluíram por uma série de razões, não conseguindo evidenciar relações de custos/benefícios. Usinas japonesas desenvolveram o *Flame Gunning* consistindo em se aplicarem massas refratárias a quente sobre os revestimentos velhos e desgastados, ceramizando a magnésio, com maçaricos especiais, com óleo diesel e oxigênio (JON, 1980).

Este processo chegou a ser usado industrialmente, porém sem resultados econômicos compensadores. As usinas brasileiras acompanharam discretamente tais experimentos, esperando condições econômicas favoráveis. Com sabedoria e prudência não investiram nesses processos, que, depois, foram abandonados.

Por ocasião do centenário da patente de Sidney G. Thomas (1977) estava consagrado o conceito de elevar o teor de magnésio nas escórias, o que poderia causar atrasos inevitáveis na produção, devido aos maiores tempos de formação das escórias magnesianas (MARLOT, 1965). Foram publicados muitos trabalhos sobre os mecanismos de erosão e dissolução dos revestimentos (BAPTIMANSKI, 1973) pela ação das escórias. A partir dos anos 90 foram desenvolvidas e patenteadas novas tecnologias.

Até usinas modernas, como a CST- Companhia Siderúrgica de Tubarão, Vitória, Espírito Santo, em seus primeiros anos, operaram sem adições de MgO nas escórias (CARVALHO, jan. 1986), resultando em campanhas médias de 700 corridas por revestimento. Sem adição de dolomita, as análises das escórias apresentavam de 2% a 4% de MgO, que tinha sido retirado ou dissolvido dos refratários básicos. Algumas

campanhas com adição de cal dolomítica, comprada em Itapeva, fronteira São Paulo / Paraná, com uma distância rodoviária acima de 1.000 quilômetros, permitiram produzir escórias em média com 5% a 6% MgO, resultando em uma duração de 1156 corridas, o máximo obtido nas 32 campanhas iniciais, nos três primeiros anos de operação daquela usina (CARVALHO, dez. 1986). Os tempos maiores na formação das escórias não justificaram a manutenção de 6% de MgO, mínimo, na escória, aumentando o tempo das corridas, diminuindo a produção, além dos custos de transporte rodoviário.

Em maio de 2002 o *Jornal da CST* publicou:

*“RECORDE LATINO – AMERICANO: No dia 16 de abril de 2002, o convertedor 1 de nossa aciaria encerrou a sua campanha refratária, conquistando o novo recorde latino-americano, com a excepcional marca de 5.855 corridas, que resultaram na produção de 1.834.080 toneladas de aço líquido.”*

Então, entre 1985 e 2002, no intervalo de 17 anos, passaram da média de 700 corridas por revestimento para 5.855 corridas, conforme a publicação interna do *Jornal da CST* de maio 2002. O que poderia ter acontecido entre 1985 e 2002? Cal magnesiana, *slag splashing*, dolomita, sopro com nitrogênio e outros processos patenteados? Não foram divulgadas as análises das escórias, os teores de MgO, nem os consumos de dolomita natural ou calcinada, nem as tecnologias ou patentes usadas pela CST. São louváveis os esforços despendidos pelas usinas para economizar refratários. Em relação aos custos totais da usina, as despesas com refratários atingiram 5% e as despesas com pessoal, salários, encargos sociais atingiram 7%, segundo o relatório de 2003 da CST.

A partir da década de 1980, a divisão PRAXAIR da White Martins, a Kawasaki Steel Corporation e Union Carbide desenvolveram e patentearam tecnologias de proteção de revestimentos refratários com sopro de nitrogênio sobre escórias ricas em MgO. Como tais patentes podem estar sendo copiadas e violadas no mundo todo, praticamente desapareceram dos congressos e sumiram das revistas técnicas artigos sobre o aumento da duração dos revestimentos refratários básicos. Sumiram também informações recentes sobre o uso da dolomitas, cruas ou calcinadas, como forma de aumentar a vida

dos revestimentos. As principais patentes estão relacionadas no Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica.

Em 28 de março de 2001 foi depositado um Pedido de Invenção PI - 0101220 do grupo brasileiro Gerdau, sobre o uso de carbureto de cálcio,  $C_2Ca$ , para produzir um efeito semelhante. A escória da corrida anterior é enriquecida em  $MgO$ , com dolomita ou cal dolomítica e adição do carbureto de cálcio. A reação do carbureto de cálcio com o oxigênio dissolvido na escória, além de aumentar a temperatura, produz uma fervura ou efervescência pelas paredes acima, com a liberação do  $CO_2$  permitindo depositar a escória magnesiana sobre as paredes de refratários.

Antigamente, antes das exigências ambientais, os óxidos de ferro, lançados diretamente na atmosfera, produziam as poeiras vermelhas típicas das usinas siderúrgicas, terminando as reações de oxidação fora das chaminés ou a céu aberto. Com as normas e prescrições ambientais de hoje, as fumaças são tratadas e limpas, para a recuperação dos gases combustíveis, aumentando a permanência dos óxidos no interior dos fornos, exigindo maior reatividade da cal no processo da formação da escória inicial.

A revista Metalurgia e Materiais (abril 2003, p. 161) divulgou o aumento de produtividade da aciaria da Usiminas de 160.000 toneladas / ano com a economia de 5 minutos (15%) no tempo de corrida do aço, com a tecnologia COJET, patenteada pela PRAXAIR (USPTO 5,609,481). Trata-se de uma combustão secundária, provocada pela injeção de oxigênio através de furos superiores da lança, queimando monóxido de carbono-CO dentro do próprio forno, melhorando as condições ambientais, diminuindo o tempo de corrida, mas impondo condições mais agressivas aos revestimentos refratários, exigindo maior consumo de dolomitas, cruas ou calcinadas.

As reações de formação das escórias começam nos primeiros minutos do sopro de oxigênio (HAYDT, 1988). Aparecem as primeiras formações de óxidos de ferro e silício, originados pela oxidação dos elementos componentes do ferro-gusa. Em todo o processo metalúrgico, os tijolos do revestimento refratário ficam sujeitos ao ataque e erosão, química ou física, por abrasão ou dissolução dos óxidos recém-formados,

sílica livre e óxidos de ferro,(GOODSON, 1995) com baixos pontos de fusão com os componentes dos refratários, principalmente a magnésia, MgO.

Todos os artigos e trabalhos selecionados mostram a importância da velocidade inicial da reação da cal, magnésiana ou calcítica, no processo de formação das escórias. Nessa pesquisa, a revisão bibliográfica enfatiza principalmente a fragilidade ou a vulnerabilidade das ligações cerâmicas dos refratários básicos, diante das escórias altamente agressivas dos processos de fabricação do aço, principalmente nos primeiros minutos das reações, quando são formados óxido de ferro e silício, altamente agressivos, como FeO (ferro divalente, meta – estável) e SiO<sub>2</sub>.

Aceitando ou compreendendo melhor essa vulnerabilidade química ou cerâmica, as usinas poderão reduzir seus consumos de refratários básicos, de tecnologias avançadas e preços altos, combinados com escórias fortemente básicas, fabricadas a partir de dolomitas, naturais ou calcinadas, melhorando a proteção dos refratários magnesianos. Nessas condições agressivas, de temperatura, agitação e composição química é fundamental que a cal – CaO também participe na formação da escória, desde os minutos iniciais do sopro, neutralizando os óxido iniciais, especialmente a sílica e o óxido de ferro. No caso da fabricação do aço nos fornos a oxigênio, ou processo LD, a operação completa de uma corrida varia de vinte a trinta minutos.

A formação da escória começa nos primeiros minutos, exigindo a atuação da cal imediatamente, para neutralizar ou diminuir a reação da sílica formada inicialmente sobre as paredes dos refratários magnesianos (MESSINA, 1996). Também o óxido de ferro- divalente FeO formado inicialmente, precisa de cal para ser escorificado, porque forma compostos de baixos pontos de fusão com a magnésia dos refratários básicos.

Em termos de produtividade operacional, uma reatividade maior da cal que resultasse na economia de um minuto no processo (que dura 30 minutos), representaria uma economia de 2 a 3% no tempo de operação ou no tempo de formação da escória, permitindo aumentar o número de corridas por ano de valores equivalentes. No caso brasileiro, com uma capacidade de produção de 25 milhões de toneladas de aço por

ano, esse aumento de 2% de produtividade, na diminuição de um minuto na formação da escória, representaria um acréscimo de produção de 500.000 toneladas anuais.

Em atenção aos curtos intervalos de tempo que são obtidos atualmente nas operações e reações que ocorrem nos fornos, são apresentadas as medidas de reatividade inicial da cal magnesiana, produzidas com amostras de calcários do Quadrilátero Ferrífero, comparadas com amostras de cal magnesiana e calcítica usadas pelas usinas metalúrgicas, em escala industrial, de fabricantes tradicionais, comparando a influência da microestrutura e tamanho dos grãos com a reatividade.

No Apêndice, estão apresentados itens importantes para a ampla compreensão do problema da Reatividade Inicial da cal para a metalurgia, mesmo com prejuízo de outras propriedades, como brancura e pureza (isenção de ferro, manganês, sílica) importantes para indústrias de celulose, químicas, de cosméticos, de alimentos, de tratamento de água, etc. Tais informações ampliam o universo dos leitores, especialmente estudantes e mesmo especialistas das indústrias de cal que terão acesso aos conhecimentos dos grandes consumidores nas indústrias metalúrgicas e vice versa.

## **2 OBJETIVO**

O objetivo do presente trabalho é estudar e correlacionar propriedades físicas e químicas da cal magnesiana com suas microestruturas e com a velocidade de reação ou reatividade, medida pelo processo ASTM, com água destilada e processo Wuhrer, com ácido clorídrico.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na primeira parte deste capítulo são apresentados conhecimentos sobre carbonatos naturais, dolomitas, cal dolomítica ou *cal magnesiana*, bem como informações sobre os esforços e tecnologias desenvolvidas para aumentar a duração dos revestimentos refratários básicos dos fornos de aço, que hoje alcançam 30.000 corridas nos Estados Unidos (LIMA, 2000). As despesas com materiais refratários representam mais de 5% dos custos totais das modernas usinas brasileiras (BALANÇO DA CST- 2003).

Na segunda parte deste capítulo- Estado da Arte, são comentados os longos prazos de realização dos testes de medição da velocidades de reação da cal ou *reatividade* da cal, de 10 a 30 minutos, enquanto as corridas de aço duram em torno de 15 minutos.

#### 3.1 – Rochas Carbonáticas

As rochas carbonáticas compõem 15% da crosta sedimentar terrestre, em formações geológicas oriundas de várias eras desde o Pré-Cambriano. As impurezas são argila, silicato, alumina, quartzo, feldspato, óxido de ferro, óxido de manganês. Os carbonatos mais encontrados nas ocorrências minerais são (BETEKHTIN, 1968):

*Calcita* –  $\text{CaCO}_3$  – Sistema cristalino hexagonal, clivagem geralmente romboédrica. Dureza Mohs , 3. Densidade 2,72. Geralmente incolor ou branco, mas podem existir cores devido a impurezas;

*Aragonita* –  $\text{CaCO}_3$  – Sistema cristalino ortorrômbico. Dureza Mohs 3,5 a 4. Densidade 3,7 a 3,9. Geralmente preto ou marrom;

*Magnesita* –  $\text{MgCO}_3$  - Sistema hexagonal, geralmente em massas granulosas ou terrosas. Dureza de Mohs 3,5 a 4. Densidade 2,96 a 3,1. Cores: branco-cinzeno, amarelo, vítreo, incolor. Composição química teórica: 47,62%  $\text{MgO}$  + 52,39%  $\text{CO}_2$ ;

*Dolomita* –  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  – Sistema cristalino hexagonal, cristais romboédricos com faces curvas. Dureza Mohs, 4. Densidade 2,7. Geralmente branco ou rosa;

*Siderita* –  $\text{FeCO}_3$  – sistema hexagonal, cristais geralmente romboédricos, distorcidos. Dureza de Mohs 3,5 a 4. Densidade 3,7 a 3,9. Geralmente preto ou marrom;

*Anquerita* -  $\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)_4$  – Sistema hexagonal, cristais geralmente romboédricos – Dureza Mohs 3,5 a 4. Densidade 2,9.

A análise de lâminas ao microscópio ótico permite distinguir entre calcita, dolomita, anquerita e fazer a identificação de alguns outros minerais (POTGIETER, 1996). O conhecimento da petrologia de rochas sedimentares também fornece subsídios nas investigações microscópicas de rochas carbonáticas. As maiores fontes de calcário dolomítico são de origem metassedimentar (GAMA, 1988).

Os dolomitos do Quadrilátero Ferrífero estão presentes na Formação Gandarela, constituída de rochas de origem química, representadas por dolomito calcítico, dolomito hematítico e itabirito dolomítico, com intercalações subordinadas de rochas terrígenas finas (filitos). (FIG. 3.1).

Os dolomitos encaixados entre os filitos são menos fraturados do que aqueles encaixados entre os itabiritos. Na Série Minas, os dolomitos ocorrem em geral no horizonte médio ou superior, formando lentes de volumes e espessuras variáveis. Os calcários do horizonte médio podem estar encaixados por itabiritos de um lado e filitos de outro. A passagem em uma mesma seção é suave e gradativa de um dolomito magnésiano para o itabirítico dolomito.

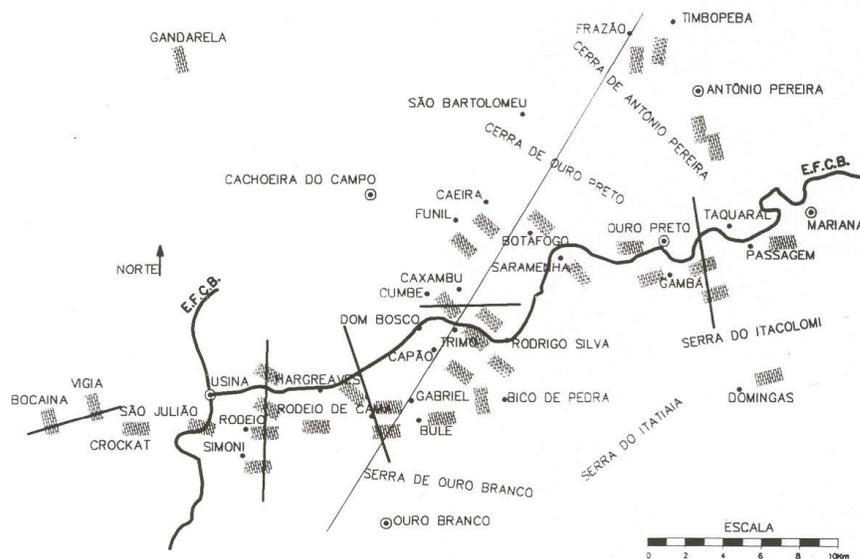


FIGURA 3.1– Formações de calcários no Quadrilátero Ferrífero.  
Fonte: ROLFF, 1950.

É o que se nota no corte em pedra no Viaduto do Funil, onde a Estrada de Ferro Vitória a Minas cruza a rodovia Ouro Preto – Belo Horizonte. O dolomito vermelho, encaixado no itabirito ferruginoso do lado norte, superior, está em contato com o dolomito cinza, encaixado no filito magnesiano, inferior, do lado sul. Podem ocorrer todos os tipos possíveis de rochas intermediárias como dolomito- quartzo, dolomitos quartzo – ferruginosos e itabiritos dolomíticos. As proporções entre CaO, MgO ferro e sílica podem dar ocasião à formação de calcários e minérios de ferro auto – fundentes.

### 3.1.1 – Gênese dos depósitos

As principais rochas carbonáticas usadas na Metalurgia são: calcário e o dolomito. São rochas sedimentares compostas de calcita, dolomita, aragonita, anquerita, siderita e outros carbonatos, em maior ou menor grau de pureza. A solubilidade das amostras em ácido clorídrico permite identificar o grau de pureza em calcita, que é mais solúvel do que a dolomita. As jazidas de calcário de importância econômica são parcialmente ou completamente originados da água do mar e acumulados num ambiente marinho raso. O

material fóssil evidente nos calcários fala de uma origem biológica não descrita. O material granulado pode ter origem na morte dos microrganismos. As pelotas muitas vezes são materiais fecais, Partículas de tamanhos milimétricos podem ser cristais do revestimento esquelético, liberados após a morte das algas (ARVIDSON, 2000).

Os grãos *oolíticos* (em forma de ovos de peixes) também dependem da atividade das algas, embora no passado pensava-se em acúmulo inorgânico ou nucleação de carbonato de cálcio em volta de um grão inicial. Em outros lugares, ao longo desses bancos, pequenas partículas de esqueletos ou outro material podem ser recobertas por camadas concêntricas de carbonato de cálcio para formar *oolitos* (ovas de peixe). Muitos calcários de importância econômica são total ou parcialmente derivados de depósitos marinhos, com formações de algas e esqueletos, comprovando sua origem biológica (GAMA, 1988).

Em alguns casos, as secreções calcárias de organismos como corais, moluscos, algas e conchas são capazes de erguer grandes estruturas resistentes a ondas marinhas, chamadas recifes. As partes biologicamente ativas dessas estruturas estão geralmente próximas à margem de rasos bancos marinhos onde as correntes fornecem nutrientes para o crescimento dos organismos. Eles se desenvolvem melhor nas zonas de alta energia dos bancos onde as correntes de água agitam os grãos, formando barras lenticulares e alongadas que rapidamente encontram a superfície da água.

O ambiente de deposição é importante para a geologia econômica porque ele determina o tamanho, a forma, a pureza e outras características econômicas importantes do depósito da rocha carbonática. As jazidas de calcários que se formam em zonas de alta energia geralmente contêm pouco material estranho e são fonte de materiais carbonáticos de alta pureza. A *micrita* (lama de calcário) que se acumula em zonas de baixa energia é mais fácil de ser diluída em grãos muito pequenos, muito finos ou lamas. (BOYCE, 2001). Lamas de carbonato finamente granulado (calcário micrítico) derivam da dissolução de material de esqueletos mais grosseiros ou precipitam diretamente da água do mar, acumulada em ambientes de baixa energia, como lagos ou águas profundas.

Os sedimentos carbonáticos são altamente suscetíveis à alteração e à modificação após serem depositados. A origem do dolomito é especialmente significativa para a geologia econômica. Apesar de algum dolomito poder ser precipitado diretamente da água do mar, a maioria dos dolomitos é resultado da alteração dos sedimentos ou rochas de carbonato de cálcio pelas soluções hipersalinas, ricas em magnésio, como os recifes de dolomito quase puro do Siluriano, ao norte de Illinois, Indiana, Ohio e ao sul de Michigan, nos Estados Unidos. (BURNS, 1996)

### 3.1.2 – Ocorrência

Calcita, aragonita, dolomita e magnesita ocorrem em rochas denominadas calcários, constituindo extensas e espessas camadas de materiais. Ocorrem também em lentes intercaladas nas formações de sedimentos marinhos ou lacustres, bem como em depósitos alterados por contato com formações geológicas mais velhas.

Raros calcários são ígneos, como em Juquiá e Jacupiranga, São Paulo (BURNS, 1996). Poucos carbonatos são originários de formações vulcânicas, como nos arredores do vulcão Vesúvio na Itália (Vila Pozzuoli, que deu origem ao nome *pozolana* ou cimento natural).

As conchas são formadas de secreções calcárias em um grande número de camadas superpostas. A origem das ocorrências representa dado importante para sua avaliação, porque determina o tamanho, a pureza, a forma e outras características importantes da reserva. Calcários formados em zonas de alta energia, correntezas de altas velocidades, corredeiras, cachoeiras e quedas d'água, geralmente contêm poucas impurezas, originando mármore de alta qualidade, *mármore travertinos*. Em zonas de baixa energia, eles podem estar diluídos com argila e outras impurezas. Os sedimentos de carbonatos são muito susceptíveis às modificações posteriores e deposições. A origem dos carbonatos é muito importante para sua avaliação econômica. Mesmo precipitado diretamente da água do mar, o carbonato pode resultar também na alteração dos sedimentos carbonatados pela ação de soluções salinas. (KELLEHER, 2001).

### 3.1.3 – Cor dos carbonatos

A cor é uma importante propriedade dos carbonatos, servindo como indicativo do grau de pureza. A maioria dos depósitos de calcário de alta pureza são brancos ou sombreados de marrom vivo, cinzas, etc. Calcários esverdeados ou escuros indicam a presença de minerais contendo óxido de ferro ou matéria orgânica fossilizada. Pequenas quantidades de ferro ou argila podem alterar as suas cores. Apenas uma pequena quantidade de outro material produz uma notável mudança na cor. O calcário de Indiana, USA, com suas cores de cinzas distintas, contém menos de 0,2% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O mármore de Cartago, um depósito de grandes dimensões no Missouri, USA, possui sombras de cinza, apenas com 0,2 % total de óxido de ferro e alumina. (CARR, 1983). Ao aumentar o estado de oxidação, as cores mudam para amarelo, marrom ou vermelho. As impurezas nas rochas carbonáticas variam consideravelmente em tipo e quantidade e são importantes do ponto-de-vista econômico se limitarem o uso da rocha. Geralmente, as mais importantes considerações de impurezas são a presença e distribuição. Para alguns usos são toleradas quantidades consideráveis de impurezas. Se as impurezas estão concentradas em lâminas, poderão ser formados planos de clivagem, afetando seriamente a resistência da rocha. (GAMA, 1988).

As impurezas mais comuns nas rochas carbonáticas são as argila. Os minerais das argila como caulinita, ilita, clorita, esmectita podem ficar disseminados nos calcários ou concentrados em algumas regiões. As estruturas moleculares básicas dos minerais argilosos são tetraedros de sílica (um átomo de sílica e quatro átomos de oxigênio) bem como octaedros de alumina ou magnésio (um átomo de alumínio ou magnésio e suas hidroxilas) (TOMAINO, 1994). Outros elementos podem estar incorporados na microestrutura, sendo difícil determinar o mineral argiloso apenas por análise química. Difração de raios X, análise térmica diferencial, microscopia eletrônica e outras técnicas são empregadas na identificação dos minerais argilosos.

Quartzo é outra impureza encontrada nas rochas carbonáticas, concentradas ou disseminadas em grãos, lentes ou camadas. Aparece em pequenos cristais, como quartzo cristalino ou como fibras radiais (calcedônia). O *chert* é impureza comum nas rochas

carbonáticas, disseminado em grãos pelas rochas ou concentrados em nódulos, camadas ou lentes. Ele é composto de finos de quartzo granulado ( $\text{SiO}_2$ ). Aparece no microscópio como cristais minúsculos, irregulares, quartzo *microcristalino*, ou fibras irradiadas, quartzo *calcedônico*. O *chert* incorpora impurezas, incluindo água, dentro de sua estrutura e pode ser encontrado em todas as cores.

A textura de sua superfície pode variar de densa a porosa. *Cherts* densos possuem uma dureza Mohs de 7 e alta resistência ao impacto. São particularmente abrasivos para britadores e outros equipamentos. *Cherts* porosos, principalmente devido à sua grande área de superfície disponível para reação química, apresentam moderadas solubilidades em agregados usados em concretos. A sílica é também encontrada em rochas carbonáticas com grãos macroscópicos, disseminados pela rocha ou concentrados em lâminas ou camadas. Calcário detrítico ou com marcas de raízes pode conter quartzo e areia (GAMA, 1988). Esses grãos podem agir como núcleo para grãos carbonáticos revestidos, como calcários *oolíticos* (formas de ovas de peixes) ou *pisolíticos* (formas de grãos de ervilha). (FIG. 3.2).

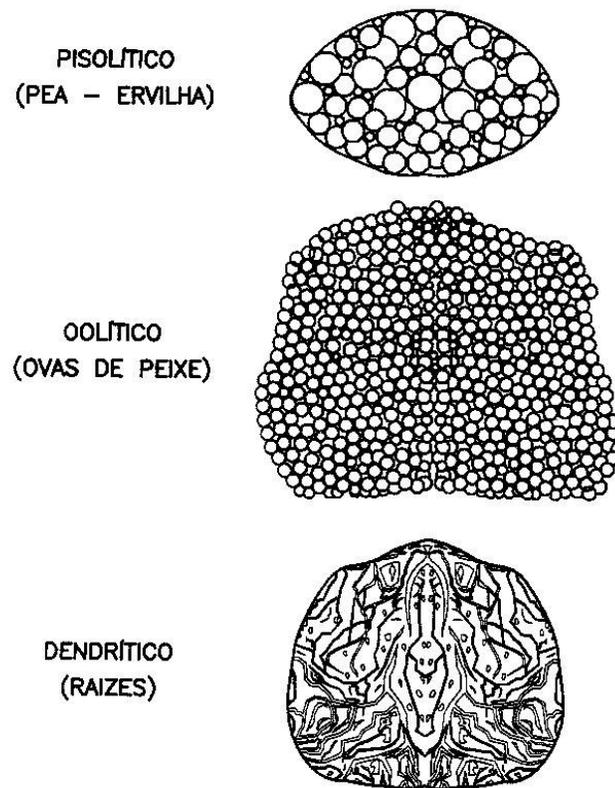


FIGURA 3.2 – Alguns tipos de grãos de dolomitos.  
Fonte: MENEZES , 1979.

Podem incorporar água e apresentam variações de porosidade e dureza. Os grãos de quartzo atuam como núcleos e aparecem revestidos de carbonatos. A matéria orgânica é um constituinte comum dos carbonatos, produzindo uma cor marrom ou negra. Material betuminoso e derivados orgânicos de petróleo ou resíduos de fluidos formados nos poros podem estar presentes em quantidades suficientes para tornarem a rocha indesejável para alguns uso (SHOVAL, 1988).

Estudos de lâminas e resíduos insolúveis revelam traços de uma ampla variedade de outros minerais na maioria das rochas carbonáticas, que podem afetar o aproveitamento econômico das rochas usadas para propósitos químicos, como fabricação de vidros. Elas não são importantes quando essas rochas são usadas como materiais de construção.

### **3.1.4 – Distribuição dos depósitos de calcário**

Os tipos de jazidas de calcário encontradas no Brasil são (LOPES, 1986):

- calcários modernos de recifes de coral, em leitos de conchas naturais;
- calcários cristalinos intercalados nas rochas do embasamento Pré-Cambriano;
- calcários metamórficos em camadas de rochas do embasamento Pré-Cambriano;
- calcários metamorfisados em camadas sedimentares do Cambriano ao Terciário.

As rochas carbonáticas foram depositadas da era Precambriana ao Holoceno e compreendem 15% das rochas sedimentares (PARKER, 1967). Como as rochas carbonáticas são largamente distribuídas e diferem em suas características geológicas, cada depósito deve ser considerado em seus próprios aspectos.

O fato de existirem depósitos de rochas carbonáticas de alta pureza não significa necessariamente que possam ser explorados. Em muitos lugares, a competição é intensa entre áreas de construção, recreação, reservas naturais, minerações, estradas, etc. A natureza também possui suas exigências para o curso de rios e desenvolvimento do solo. A sociedade impõe controles ambientais, respaldados em leis federais, estaduais e municipais, que restringem e proíbem as atividades minerais em áreas onde possam afetar a qualidade do meio-ambiente (GAMA, 1988).

### **3.1.5 – Classificação das rochas carbonáticas**

O enorme crescimento do estudo da sedimentação nos últimos anos teve um notável efeito na classificação das rochas carbonáticas. Numerosos métodos de classificação surgiram, baseados em mais informações. Os resultados das descrições das rochas carbonáticas são agora mais explícitos, mais contundentes e mais fáceis de interpretação genética do que antes (GAMA, 1988). A classificação é útil para fornecer um registro escrito, que pode ser usado para interpretar as propriedades químicas e físicas da rocha.

Não existe um acordo geral entre os pesquisadores sobre a classificação das rochas calcárias. Muitos aspectos das rochas carbonáticas podem ser usados na classificação, como textura e composição. A textura dá como referência os aspectos de deposição dos sedimentos, a proporção relativa dos grãos, o tamanho dos grãos e poros. A composição relaciona os aspectos mineralógicos, tipos de fósseis, tipos de grãos e os constituintes químicos. A classificação por textura pode ser caracterizada pelas quantidades relativas dos componentes: grãos, lama de calcário ou micrita, cimento e poros.

As rochas carbonáticas raramente são constituídas de um só mineral. A classificação mineralógica dessas rochas precisa levar em consideração as variações nas quantidades de calcita, dolomita e materiais não-carbonáticos. Tal classificação é útil, mas comumente não é suficiente para propósitos industriais (GAMA, 1988). Cuidado especial deve ser tomado ao amostrar material intemperizado. Em regiões úmidas, a camada superficial de uma rocha carbonática pode estar lixiviada de calcita e dolomita. Pode ser menos pura que o resto do corpo mineral. Em regiões áridas e semi-áridas, onde a evaporação é maior que a precipitação das chuvas, a camada superficial pode estar enriquecida de calcário e dolomito. Apesar de o calcário e dolomito poderem ser usados para um grande número de aplicações, eles apresentam propriedades químicas diferenciadas. A perda por calcinação (PPC), porcentagem de perda ao fogo, acima de 1000° C fornece uma idéia preliminar da pureza em carbonatos. A dolomita pura tem 47,72% de perda ao fogo e a calcita pura tem 60% de perda por calcinação, teoricamente. Números abaixo desses valores vão fornecer indicações da presença de outros minerais não-carbonatados (PANDA, 1996).

Uma classificação de microestrutura, paralela à classificação mineralógica, é fundamental para os estudos geológicos, e tem como objetivo determinar a origem das rochas carbonáticas. A classificação de Leyghton & Pendexter (1962) considera que a maioria dos calcários pode ser caracterizada pelos tipos e quantidades relativas de quatro componentes: grãos, micrita, cimento e poros. Os dolomitos podem ser classificados pelo tipo de grão, conforme apresentados na TAB. III.1.

TABELA III.1  
Classificação das rochas carbonáticas – Relação Grãos / Micrita

| 9/1         | 1/1                      | 1/9                     | 1/10                  |
|-------------|--------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 90 % Grãos  | 50 % Grãos               | 10 % Grãos              | 1% Grãos              |
| Dendríticos | Dendríticos<br>Micrítico | Micrítico<br>Dendrítico | Micrítico             |
| Esqueletos  | Esqueleto<br>Micrítico   | Micrítico<br>Esqueleto  | Micrítico             |
| Pelotas     | Pelota<br>Micrítico      | Micrítico<br>Pelota     | Micrítico             |
| Graúdos     | Graúdo<br>Micrítico      | Micrítico<br>Graúdo     | Micrítico             |
| Revestidos  | Revestido<br>Micrítico   | Micrítico<br>Revestido  | Micrítico             |
| Pisolíticos | Pisolítico<br>Micrítico  | Micrítico<br>Pisolítico | Micrítico             |
| Coralinos   | Coralino<br>Micrítico    | Micrítico<br>Coralino   | Micrítico             |
| Algal       | Algal<br>Micrítico       | Micrítico<br>Algal      | Micrítico             |
| Inorgânicos |                          | Travertino<br>Tufo      | Travertino<br>Caliche |

Fonte: CARR, 1986.

*Micritos*: são lamas precipitadas de calcários. A parte não-carbonática consiste de impurezas, de sílica ou de argila. Para fins industriais, são as microestruturas mais procuradas, porque não crepitam na calcinação (os gases saem suavemente) e fornecem cal de alta reatividade, como será mostrado no Capítulo 5. *Tufos*: formações orgânicas pulverulentas, quase solo. *Dendritos*: são precipitações de óxido de ferro ou manganês nos capilares das rochas, apresentando as formas de musgos ou arbustos. *Oolitos*: são pequenas concreções de carbonatos, do tamanho de ovas de peixes encontradas em rochas sedimentares. *Travertinos*: mármores, semelhantes a cascatas e cachoeiras.

*Caliche*: formação não-orgânica de construção. *Pisolitos*: pequenas inclusões, do tamanho de ervilhas.

Muitos dolomitos apresentam texturas semelhantes aos calcários de onde procederam, apresentando tonalidades e aspectos da textura original (GAMA, 1988). Outros dolomitos têm a textura inicial toda alterada. A relação das várias proporções de grãos para a lama de calcário fornece uma indicação da turbulência das águas e deposição. As proporções relativas entre grãos e material micrítico fornecem indício da turbulência das águas de deposição. As lamas e argila não se depositam no fundo em áreas de correntes fortes.

O dolomito apresenta um problema especial de classificação, separado dos calcários. A classificação anterior pode ser usada se a textura deposicional original for preservada. Alguns dolomitos, todavia, mostram apenas leves traços da textura original, chamadas *sombras* ou *reliíquias*. Outros dolomitos têm sua textura original completamente apagada. Para esses casos e para um dolomito de origem primária, pode ser necessária uma classificação baseada no tratamento do cristal. A classificação dos calcários, pelas microestruturas visíveis no microscópio é apresentada na (FIG. 3.3).

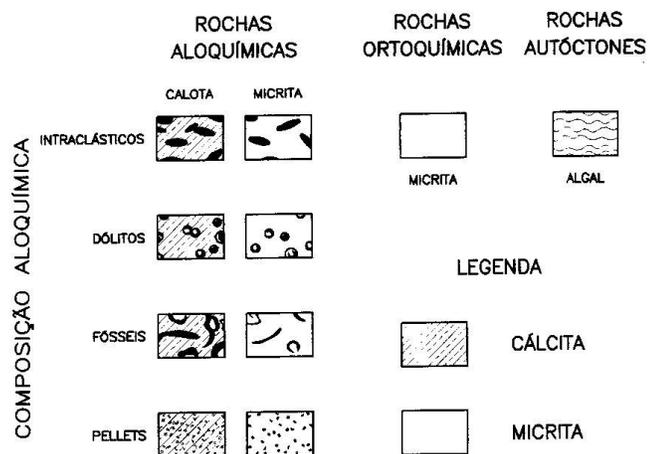


FIGURA 3.3 – Classificação dos calcários conforme as microestruturas.  
Fonte: FOLK, 1962.

### 3.1.6 – Classificação dos calcários

A classificação dos calcários, conforme os componentes originais não-sedimentados durante a deposição, foi publicada por DUNHAM em 1962:

- *mudstone*: Grãos não-ligados, com mais de 10% de lama;
- *wackestone*: Grãos não-ligados, com menos de 10% de lama;
- *packstone*: Contém lama sustentada pelos grãos;
- *grainstone*: Ausência de partículas finas, carência de lamas;
- *boundstone*: Presença de compostos orgânicos.

Os componentes originais foram depositados juntos nas lamas, demonstrado pelo intercrescimento do material dos esqueletos e pela laminação em sentido contrário da gravidade. São cavidades assoalhadas por sedimentos, encimadas por matéria orgânica. São grandes demais para serem interstícios.

A TAB. III.2 e a FIG. 3.4 (LOPES, 1986) apresentam a classificação dos calcários considerando as quantidades de calcita, dolomita e outros materiais.

TABELA III.2  
Classificação dos calcários

| TIPO                  | USO           | % MgO       | MgO / CaO   | CaO / MgO    |
|-----------------------|---------------|-------------|-------------|--------------|
| 1- Calcítico          | Cimento , cal | 0,0 – 1,1   | 0,00 – 0,02 | Acima de 50  |
| 2- Magnesiano         | Agricultura   | 1,1 – 4,3   | 0,02 – 0,08 | 50,0 – 12, 5 |
| 3- Dolomítico         | Alto forno    | 4,3 – 10,5  | 0,08 – 0,25 | 12, 5 – 4,0  |
| 4- Dolomito calcítico | Aciaria       | 10,5 – 19,1 | 0,25 – 0,56 | 4,0 – 1,7    |
| 5- Dolomito           | Refratários   | 19,1 – 21,7 | 0,56 – 0,72 | 1,7 – 1,4    |

Fonte: LOPES, 1986.

Os *calcários calcíticos*, com MgO abaixo de 1%, tipo 1, são amplamente usados na indústrias de cimento e cal de alta pureza. Os *dolomitos*, tipo 5, com MgO acima de 19%, são empregados nas indústrias de refratários. Os calcários intermediários, tipos 2,

3 e 4, com MgO entre 2 e 18%, são usados como corretivos de solo na agricultura ou como materiais de construção, mármore, revestimentos, pisos, siderurgia, etc.

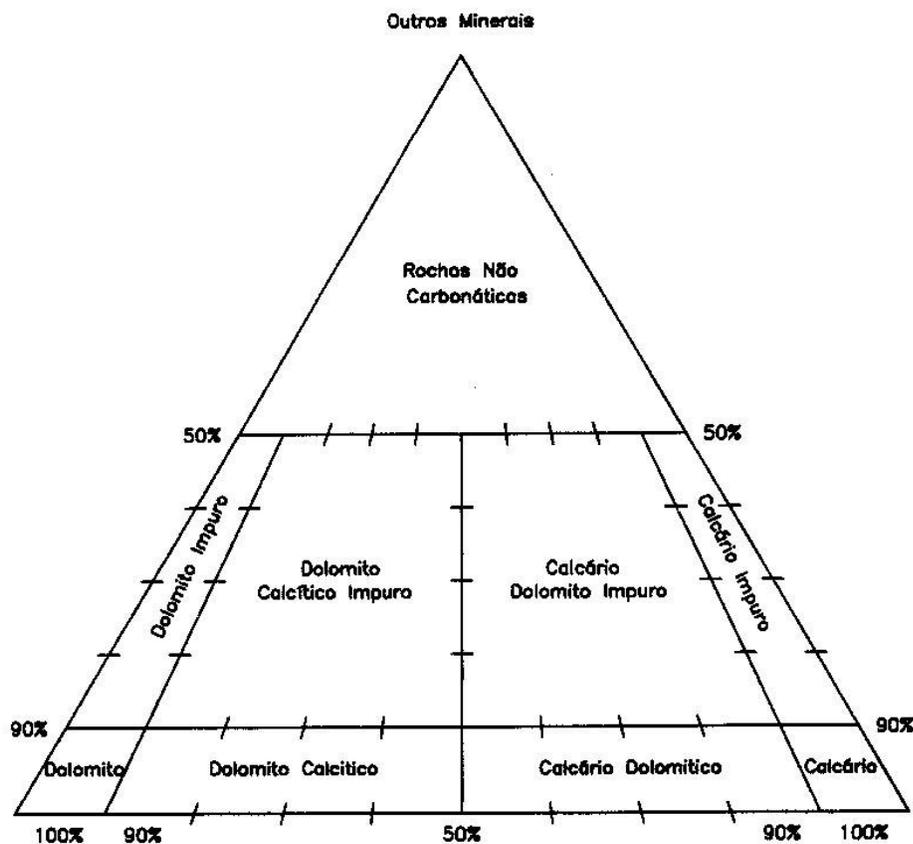


FIGURA 3.4 – Classificação dos calcários.  
Fonte: LOPES, 1986.

### 3.1.7 – Estrutura dos carbonatos

Na molécula do dióxido de carbono ou gás carbônico, os átomos de oxigênio ligam-se ao átomo de carbono através de ligações covalentes. A unidade formada constitui uma molécula bastante estável:  $\text{CO}_2$  ou  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ . Para constituir o grupo carbonato nos minerais, o átomo de carbono ocupa o centro do triângulo equilátero em cujos vértices dispõem-se os três átomos de oxigênio, compondo o grupo  $(\text{CO}_3)^{2-}$ . O raio do átomo de carbono é 0,168 Å e do átomo de oxigênio é 1,42 Å. (RODRIGUEZ, 1991).

Cada átomo de oxigênio fica fortemente ligado ao carbono coordenador com 1/3 de unidades de carga. A carga positiva que sobra a partir do carbono é distribuída quantitativamente para cada uma das cargas negativas. A distribuição homogênea de carga implica na estruturação de uma figura regular (triângulo equilátero) cujo centro é ocupado pelo átomo de carbono. O ânion  $(\text{CO}_3)^{-2}$  pode originar compostos relativamente estáveis, combinando-se com cátions de metais bivalentes, de raio iônico médio a grande (FIG. 3.5).

Calcita: a classe dos bicarbonatos abrange um número considerável de espécies minerais. A mais abundante é a calcita, com sua estrutura cristalina típica. Compreende uma combinação de ânions de  $(\text{CO}_3)^{-2}$  com cátions de cálcio, numa célula romboédrica. Os cátions estão nos vértices e os ânions nas arestas. Essa estrutura geométrica simples gera uma série de minerais iso-estruturais (HARMER, 1997).

Os minerais do grupo da calcita são formados pela combinação do grupo carbonato mais os cátions bivalentes, relativamente pequenos, com raios iônicos abaixo de  $0,9\text{Å}$ , com cristalografia romboédrica: calcita, dolomita, magnesita, siderita, anquerita, smithsonita (carbonato de zinco) e rodocrosita (carbonato de manganês).

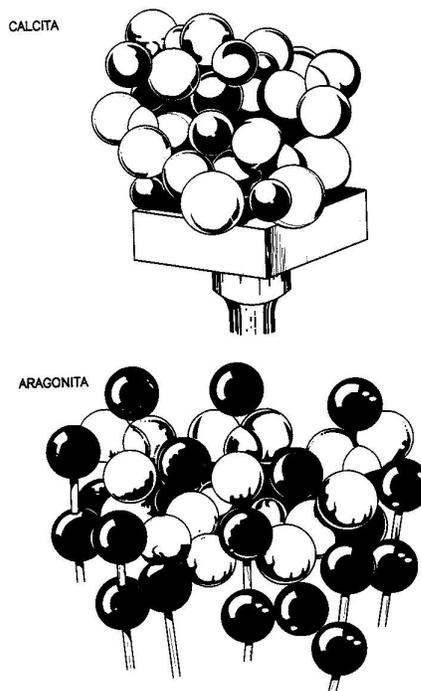


FIGURA 3.5 – Modelo das estruturas dos carbonatos.

Fonte: LOPES, 1986.

Aragonita : em depósitos marinhos, as formações da aragonita são dominantes sobre as formações calcíticas. A dissolução posterior da aragonita produz um aumento da porosidade dos novos depósitos no ambiente marinho ou lacustre (FIG. 3.6).

Quando o grupo  $\text{CO}_3$  combina com íons grandes como bário, estrôncio, chumbo ou mesmo cálcio, em condições especiais, formam-se estruturas de geometria ortorrômbica, que são mais dilatadas em comparação com a estrutura romboédrica do grupo da calcita.

São considerados minerais do grupo aragonita: wutherita (carbonato de bário), estroncionita (carbonato de estrôncio) e carbonato de chumbo.

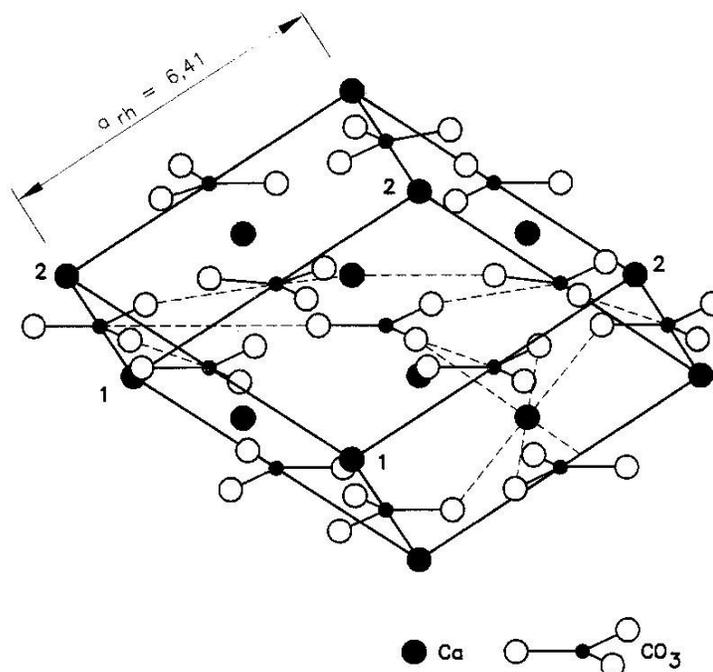


FIGURA 3.6 – Célula unitária dos carbonatos, com a estrutura de faces centradas.  
Fonte: BETEKHTIN, 1968.

### 3.2 – Dolomitos

Dolomito é uma rocha que vem sendo estudada em profundidade devido às suas diversas aplicações, competindo em custos menores com outras matérias-primas, além de não sofrer limitações de uso nas questões ambientais. O problema da hidratação do dolomito calcinado ou cal magnesiana é resolvido através de técnicas de conservação com embalagens protegidas da umidade do ar. Em geral, a sinterização do dolomito é afetada pelos aspectos da microestrutura dos calcários dolomíticos, bem como pela composição química e mineralógica. A distribuição de óxido como FeO/MnO na estrutura cristalina tem influência significativa na sinterização, produzindo a cor escura no material calcinado ou cal magnesiana (PRANGE, 1993). As condições geológicas de deposição do dolomito também devem ser consideradas para esclarecer a microestrutura e a composição.

### 3.2.1 – Ensaio diagnóstico da dolomita

Dolomita comporta-se como a calcita no ensaio de resíduo alcalino. Os pedaços maiores são atacados vagarosamente no ácido clorídrico enquanto o pó se dissolve com efervescência. O propósito desse ensaio com ácido clorídrico é classificar, para um grande número de amostras, os teores relativos de cálcio e magnésio. Quanto maior o teor de CaO mais rápida será a reação (GAMA, 1998). A taxa de solubilidade dos diferentes minerais em ácido clorídrico diluído é a técnica mais usada para identificá-los no campo. A calcita é muito mais solúvel em ácido clorídrico diluído que a dolomita. Se uma superfície da rocha é atacada a frio, a quantidade de dolomita remanescente pode ser comparada com amostras de outras formações com o uso de uma lente manual. A ordem decrescente de solubilidade é aragonita, calcita e dolomita.

A dolomita é um carbonato duplo de magnésio e cálcio e, freqüentemente, apresenta uma série de impurezas isomórficas, sendo o ferro ferroso a principal dentre elas. Os dolomitos ocorrem principalmente sob a forma de massas rochosas, de origens sedimentares e metamórficas, semelhantes aos calcários e mármore. Os dolomitos puros são brancos ou com faixas de cores em consequência de várias impurezas.

Os dolomitos estão distribuídos amplamente por todo o Brasil, de norte a sul. Em Minas Gerais, Rio de Janeiro e São Paulo, próximos dos centros consumidores, existem calcários puros e dolomíticos, com teores variando desde 0% até 21% de MgO. Nos fornos de calcinação o dolomito é submetido a um tratamento térmico, iniciando a decomposição do carbonato a 700°C, liberando CO<sub>2</sub> e formando uma mistura de cal (CaO) e magnésio (MgO), denominada *cal magnesiana*. As impurezas sílica, óxido de ferro e alumínio formam fases cristalinas, que ocorrem em refratários de magnésio e cal magnesiana. Seus pontos de fusão e nomenclatura cerâmica estão relacionados na (TAB. III.3).

TABELA III.3  
Fases cristalinas formadas na calcinação

| Fases cristalinas                              | Composição                                                            | Fusão C | Nome                           |
|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------|--------------------------------|
| <b>Com magnésio – Indústria de refratários</b> |                                                                       |         |                                |
| Periclásio                                     | MgO                                                                   | 2.800   | M                              |
| Forsterita                                     | 2MgO. SiO <sub>2</sub>                                                | 1.910   | M <sub>2</sub> S               |
| Monticelita                                    | CaO. MgO. SiO <sub>2</sub>                                            | 1.500   | CMS                            |
| Merwinita                                      | 3CaO. MgO. 2SiO <sub>2</sub>                                          | 1.575   | C <sub>3</sub> MS <sub>2</sub> |
| Espinélio                                      | MgO. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | 2.135   | MA                             |
| <b>Sem magnésio – Indústria de cimento</b>     |                                                                       |         |                                |
| Silicato dicálcico                             | 2CaO. SiO <sub>2</sub>                                                | 2.130   | C <sub>2</sub> S               |
| Silicato tricálcico                            | 3CaO. SiO <sub>2</sub>                                                | 1.900   | C <sub>3</sub> S               |
| Brownmillerita                                 | 4CaO. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.415   | C <sub>4</sub> AF              |
| Aluminato penta cálcico                        | 5CaO. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 1.455   | C <sub>5</sub> A               |
| Cálcio-ferrita                                 | CaO. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | 1.205   | CF                             |
| Aluminato tricálcico                           | 3CaO. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  | 1.535   | C <sub>3</sub> A               |

Fonte: LOPES, 1986

A presença destas fases cristalinas nas análises de DRX- difração por raios X, indica maiores cuidados na avaliação das amostras para calcinar, devido aos riscos de formação de fases refratárias ou então vidros de altas temperaturas de fusão, impermeáveis nas reações com ácido clorídrico ou água destilada. As fases cristalinas com magnésio acima de 1%, inviabilizam as amostras para as indústrias de cimento.

### 3.2.2 – Composições químicas teóricas em peso

Os valores das composições químicas teóricas dos cristais puros da mineralogia são apresentados na (TAB. III.4). São importantes como referências dos graus de pureza das amostras estudadas. A relação CaO / MgO deve ser próxima de 1,4 e a perda por calcinação, em torno de 47% para as dolomitas puras.

TABELA III.4  
Composições químicas teóricas em peso

| Item                                               | Peso Molecular | Composições químicas teóricas em peso                                                 |
|----------------------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| CALCITA $\text{CaCO}_3$                            | 100,00         | 56%CaO + 44% $\text{CO}_2$                                                            |
| DOLOMITA<br>$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$    | 184,42         | 21,86% MgO + 30,41% CaO+ 47,7286 % $\text{CO}_2$<br>CaO / MgO = 30,41/ 21,86 = 1,3911 |
| CAL<br>MAGNESIANA<br>$\text{CaO} \cdot \text{MgO}$ | 96,40          | 41,65% MgO + 58,35% CaO<br>CaO/ MgO = 58,35 / 41,65 = 1,4009                          |

### 3.2.3 – Microestrutura da dolomita

A estrutura da dolomita pode ser formada pela precipitação direta de uma solução rica em magnésio. Através da substituição diagenética, ou difusão a longo prazo em milhares de anos, os íons de cálcio são introduzidos. Nos dolomitos comerciais, as impurezas mais freqüentes são óxido de ferro, manganês, alumínio e silício. Como material diagenético, a composição estequiométrica varia com as condições de deposição (REDFERNS, 2002). Os dolomitos formados em condições marinhas normais são mais ricos em cálcio. Quando são recristalizados em temperaturas elevadas, vão se aproximar da composição estequiométrica. A dolomita tem uma estrutura romboédrica composta de camadas alternadas de cátions e ânions orientados em direção perpendicular ao eixo cristalográfico vertical (PERGAMON, 1996). As camadas de cátions são formadas de camadas alternadas de cálcio e magnésio. São separadas por outras paralelas dos ânions carbonatos (trigonais) com os grupos  $(\text{CO}_3)^{2-}$ , que têm a mesma orientação na mesma camada e orientação simétrica em camadas alternadas. Os íons cálcio precipitam no ambiente pela idade da formação e pelas condições diagenéticas. Cálcio e magnésio podem formar uma solução sólida de substituição, completa ou limitada, com o soluto presente na solução hiper-salina durante a diagênese

ou difusão. As condições de solubilidade são definidas pelas regras de HUME-ROTHERY (TAB. III.5), de acordo com (KINGERY, 1990):

- *Estrutura cristalina*: os materiais devem ter a mesma estrutura cristalina;
- *Eletronegatividade*: os átomos devem ter a mesma eletronegatividade;
- *Fator de tamanho*: os átomos devem ter tamanhos similares, no máximo 15% de diferença entre os raios atômicos, para minimizar as tensões internas;
- *Valência*: os átomos devem ter a mesma valência para formarem soluções sólidas.

TABELA III.5  
Comparação Cálcio / Magnésio.

| VALORES                      | CÁLCIO                        | MAGNÉSIO                  |
|------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Raio Atômico                 | 1,976 Å <sup>o</sup>          | 1,604 Å <sup>o</sup>      |
| Raio Iônico                  | 0,990 Å <sup>o</sup>          | 0,660 Å <sup>o</sup>      |
| Valência                     | +2                            | +2                        |
| Número atômico               | 20                            | 12                        |
| Célula unitária              | 5, 588 Å <sup>o</sup>         | 5,209 Å <sup>o</sup>      |
| Massa Atômica                | 40,08                         | 56,938                    |
| Densidade g/ cm <sup>3</sup> | 1,55                          | 1,738                     |
| Estrutura Cristalina         | CFC - cúbica de face centrada | HC - hexagonal compactado |

Fonte: DONALDSON, 1994.

A diferença dimensional entre os íons influencia as trocas nas soluções e vale  $1,976 - 0,604 = 0,372\text{Å}$ .

Ocorre a substituição completa se a diferença entre os raios iônicos e dos cátions for menor do que 15%. Se ela for maior do que 30%, não há substituição. A substituição é limitada quando a diferença está entre 15% e 30%.

A formação da dolomita ocorre a temperaturas abaixo de 1100°C produzindo uma estrutura inicialmente desordenada. Durante a diagênese ou difusão, a estrutura inicial desordenada evolui para uma microestrutura (dolomita estequiométrica) através de uma série de fases maiores que os íons magnésio, ocupando os espaços maiores.

Em temperaturas relativamente altas, as dimensões iônicas ficam menos importantes devido à desordem estrutural, que favorece a substituição (FURMAN, 1995). Cátions bivalentes de ferro substituem os cátions magnésio, formando anquerita a temperaturas abaixo de 600°C. A desordem estrutural da amostra ocorre entre 1100°C e 1200°C, com a substituição entre os íons cálcio e magnésio na solução sólida.

### **3.2.4 – Desenvolvimento da microestrutura**

O desenvolvimento da microestrutura é influenciado pela origem do dolomito, pelo ambiente e pela idade da formação e pelas condições diagenéticas. A formação da dolomita ocorre a temperaturas abaixo de 1100°C, produzindo uma estrutura inicialmente desordenada (FURMAN, 1995). Durante a diagênese, a estrutura inicial desordenada evolui para uma microestrutura (dolomita estequiométrica) através de uma série de fases ordem/desordem, em transformações envolvendo recristalização, nucleação e crescimento.

O dolomito estequiométrico, formado em depósitos hiper-salinos ricos em magnésio, possui microestrutura homogênea, com deslocamentos ocasionais. O dolomito rico em cálcio, formado em depósitos marinhos normais, possui microestrutura modulada, ou seja, em forma de ondas, caracterizada por deslocamentos em cristais granulares muito pequenos. A idade da deposição é muito importante na microestrutura do dolomito.

O dolomito mais novo tem uma microestrutura variando de heterogênea a modulada, caracterizando-se por grande concentração de defeitos estruturais. O dolomito mais velho tem microestrutura variando de modulada a homogênea (McKENZIE, 2001).

### **3.2.5 – Defeitos estruturais**

Os defeitos estruturais no dolomito são originados durante a gênese e metamorfismo, quando as condições do depósito têm uma influência significativa nos vários mecanismos que afetam o desenvolvimento ideal da microestrutura do dolomito. Como

a estrutura do cristal é altamente ordenada, as dimensões dos defeitos são medidas em Angströms (Å). Esses são defeitos formados por deformação, transformação de fases ou crescimento do cristal e podem ser detectados através de microscópio eletrônico de alta resolução e por difração eletrônica. Dolomitos ricos em cálcio possuem defeitos estruturais modulados, observados no microscópio eletrônico de transmissão.

A estrutura modulada surge a partir do deslocamento do defeito e pela flutuação periódica dos íons cálcio e magnésio na estrutura do dolomito. Dolomitos originados por substituição possuem defeitos estruturais de substituição e defeitos longitudinais. Outros defeitos observados são: defeitos de franjas *fringed*, defeitos geminados ou água intersticial (NAHON, 1995).

Para os dolomitos, a observação ao microscópio ou lupa permite identificar as amostras pelo tamanho dos grãos e textura. A FIG. 3.7 mostra microestruturas típicas de dolomitos, enfatizando-se o grau de perfeição dos cristais, a presença de poros e as inclusões. As texturas anédrica e sub-édrica crepitam em maior ou menor proporção devido à falta de vazios entre os grãos de grande tamanho, sem possibilidade de rearranjo após a calcinação. Faltam caminhos preferenciais para a passagem dos gases, vapor d'água, etc. até a superfície da rocha. Os gases saem violentamente.

Algumas amostras literalmente explodem com a liberação do CO<sub>2</sub>, aproximadamente 47%, em peso, da amostra. Outras amostras trincam profundamente durante a liberação dos gases. As amostras de textura euédrica, contendo ou não impurezas entre os cristais, possuem poros e vazios entre os mesmos, muitas vezes preenchidos por sedimentos oriundos de lamelas de calcário ou do próprio dolomito *micrito*, que servem de escoamento para a passagem dos gases e não crepitam.

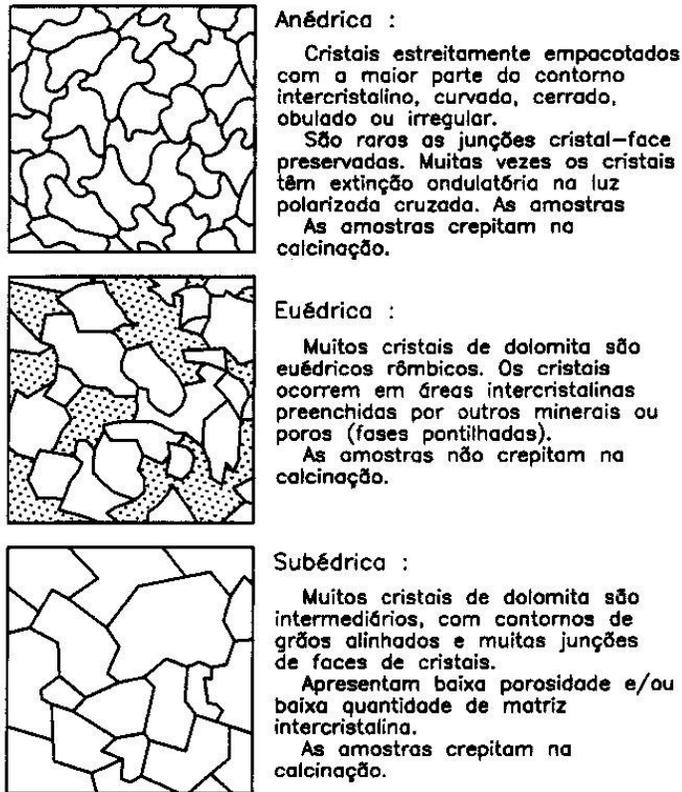


FIGURA 3.7 – Microestruturas típicas de dolomitos.  
Fonte: FURMAN, 1995.

### 3.3 – Calcinação de Carbonatos

Lúcio & Tambasco (1969) esclarecem os estudos de decomposição dos carbonatos. A reação geral da decomposição de um carbonato é:



Para o óxido e o carbonato, puros, nos respectivos estados-padrão, a constante de equilíbrio para essa reação é dada por:

$$K = p\text{CO}_2 \quad (3.2)$$

A constante de equilíbrio está relacionada com a variação de energia livre da reação pela equação geral:

$$\Delta G_o = - RT \ln K = - RT \ln p_{CO_2} \quad (3.3)$$

Combinando (3.2) e (3.3), resulta

$$\Delta G_o = 4,576 T \log p_{CO_2} \quad (3.4)$$

onde 4,576 é constante, produto de R, em calorias, pelo fator de conversão de logaritmos neperianos em decimais. A equação (3.4) mostra que a variação de energia livre padrão de uma reação é função temperatura para os principais carbonatos presentes nas reações metalúrgicas. Admitindo-se que  $\Delta H_o$  e  $\Delta S_o$  são constantes, a equação é:

$$\Delta G_o = \Delta H_o - T\Delta S_o \quad (3.5)$$

A FIG. 3.8 mostra a variação de  $\Delta G_o$  em função da temperatura. Portanto, a pressão de eliminação do  $CO_2$  é função da temperatura.

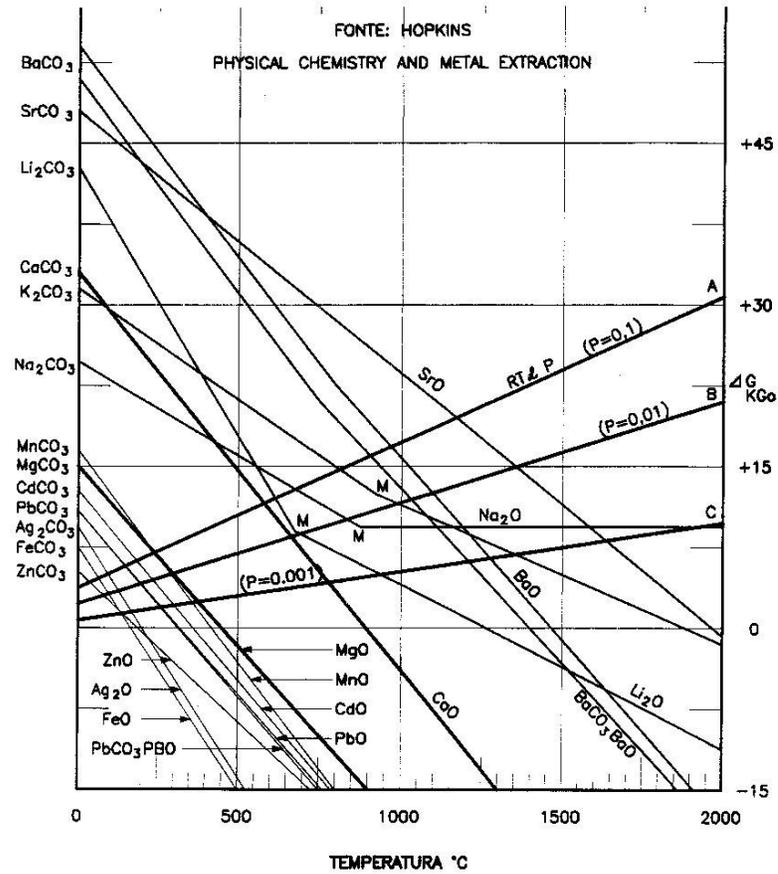


FIGURA 3.8 – Energia de dissociação de carbonatos.  
Fonte: HOPKINS, 1954.

A mesma conclusão pode ser obtida através da aplicação da regra de fases ao sistema, com dois componentes e duas fases (uma sólida e uma gasosa). O número de graus de liberdade ou variância do sistema será:

$$v - C - P + 2 = 2 - 3 + 2 = 1 \quad (3.6)$$

A estabilização de uma variável é suficiente para fixar o estado do sistema. São duas variáveis,  $T$  e  $p\text{CO}_2$ . Fixando-se uma delas, tem-se o valor da outra:

$$p\text{CO}_2 = f(T) \quad (3.7)$$

O significado termodinâmico dessas equações é a indicação das condições de equilíbrio, ou a indicação do sentido parcial da reação. Assim, se a pressão parcial de  $\text{CO}_2$  no gás sobre a carga do forno de calcinação for menor do que a pressão de equilíbrio para a temperatura de operação, a dissociação se processará. Se a pressão parcial for maior, a reação (3.1) será processada da direita para a esquerda e a cal será recarbonatada (LÚCIO, TAMBASCO, 1969). A observação demonstra que é necessário um superaquecimento, função da porosidade e granulometria da matéria-prima, para obter uma velocidade razoável de calcinação. A pressão de  $\text{CO}_2$  na atmosfera do forno determina a temperatura mínima de calcinação apenas para a periferia da partícula, em contato com essa atmosfera. No interior da partícula, o carbonato e o óxido estão em contato com  $\text{CO}_2$  puro. Se a matéria-prima não for suficientemente porosa para permitir a expulsão deste gás, pode-se desenvolver uma pressão considerável de  $\text{CO}_2$ , inibindo a reação de decomposição naquela temperatura (MARBAN, 1990).

Será necessário aumentar a temperatura para obter a calcinação. Quanto maiores as dimensões do calcário ou dolomita alimentados no forno, mais lenta é a calcinação em uma certa temperatura ou mais elevada deve ser a temperatura para se obter a calcinação em tempo razoável. No antigo processo do forno de revérbero ou Siemens Martin, o calcário era carregado na faixa de 100 mm a 200 mm, retardando a calcinação durante a fusão da sucata. Como as reações de calcinação consomem energia, depois da adição do gusa líquido, eram então aproveitados os efeitos benéficos da fervura na calcinação.

A variação de  $\Delta G_o$  com a temperatura é linear. A FIG. 3.9 foi detalhada para os carbonatos de cálcio e magnésio, mostrando apenas retas do  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ . O estado-padrão do gás é de 1atm de pressão. Nas temperaturas em que  $\Delta G_o$  é positivo, não ocorre a decomposição do carbonato em presença do  $\text{CO}_2$  a 1atm. A reação de decomposição é espontânea nas temperaturas em que  $\Delta G_o$  é negativo. Uma interseção de uma linha com a horizontal de  $\Delta G_o = 0$  representa a temperatura em que  $\text{CO}_2$ , o óxido e o carbonato estão em equilíbrio, a 1atm de pressão. Nessa circunstância, para maiores temperaturas, ocorre a dissociação do carbonato, indicada pelos valores negativos da energia livre. As linhas permitem estudar as reações de calcinação em três

pressões diferentes da pressão atmosférica, para a expansão de 1mol de gás ideal, para os valores de: 0,1atm (linha A); 0,01atm (linha B); 0,001atm (linha C).

A atmosfera do forno não é constituída somente de  $\text{CO}_2$  puro. A interseção de uma dessas linhas com a reta de  $\Delta G$  para um óxido representa a temperatura de equilíbrio para o carbonato, o óxido e o  $\text{CO}_2$  na pressão parcial indicada na linha. Nessa temperatura, uma maior pressão parcial indica recarbonatação do óxido. Nessa pressão parcial de  $\text{CO}_2$ , uma temperatura maior produz dissociação do carbonato. O diagrama da FIG. 3.9 permite escolher as condições de temperatura e pressão para a reação desejada (LÚCIO, TAMBASCO, 1969).

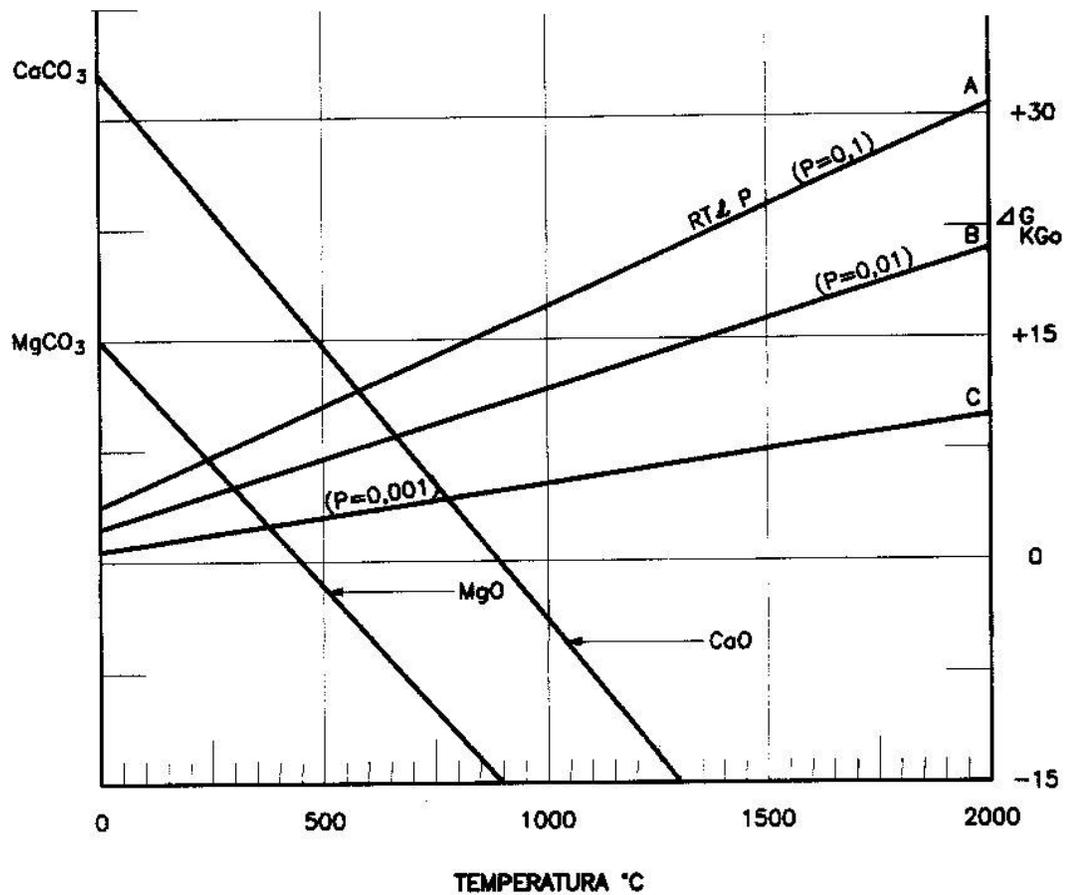


FIGURA 3.9 – Dissociação dos carbonatos de cálcio e magnésio.  
Fonte: HOPKINS, 1954.

### 3.4 – Cal Magnesiana

#### 3.4.1 – Calcinação e sinterização dos dolomitos

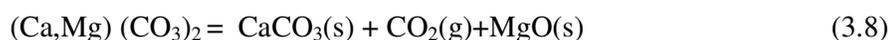
A dificuldade em sinterizar dolomitos na densidade teórica da cal magnesiana para a fabricação de refratários está no fato de que os produtos da sinterização da cal magnesiana, cal e periclásio, possuem altas temperaturas de fusão: 2.623°C para CaO e 2.825°C para MgO. Não podem ser sinterizados em alta densidade em temperaturas em torno de 1.800°C.

Nenhum outro composto químico ou solução sólida é formado em baixas temperaturas de sinterização no sistema CaO-MgO (OTSUKA, 1991). As baixas difusividades dos íons cálcio no MgO e dos íons magnésio no CaO inibem a densificação para a densidade teórica. A aglomeração das estruturas formadas após a decomposição dos dolomitos também impede a sinterização de alta densidade por processos de sinterização por difusão sem fase líquida (FURMAN, 1995).

#### 3.4.2 – Decomposição dos dolomitos

Geralmente, a decomposição dos dolomitos em (CaO + MgO) ocorre em duas etapas:

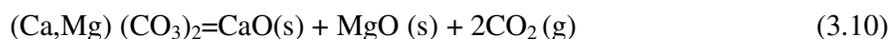
Primeira etapa (Entre 780-820°C):



Segunda etapa (Entre 910-970°C):



Resulta a reação global ( Entre 780-970 °C):



A pressão do  $\text{CO}_2$  é maior do que a pressão de equilíbrio na decomposição dos carbonatos. O caso mais raro é a decomposição simples, quando a pressão de  $\text{CO}_2$  é menor do que a pressão de equilíbrio na decomposição dos carbonatos. As impurezas facilitam a decomposição simples (JOHNSON, 1991).

### 3.4.3 – Tensões internas

Os dolomitos usados em aplicações para refratários e metalurgia apresentam tipos variados de deformações internas. Muitas tensões são devidas a deslocamentos paralelos durante o desenvolvimento das formações, observadas em quase todos os cristais nas seções delgadas. Aparecem planos geminados e cruzados (WILBURN, 1990). Existem estruturas planares com evidências de deformações por espaços abertos durante o crescimento. A abundância de defeitos estruturais pode ser relacionada ao crescimento. Esses defeitos são importantes nas propriedades de sinterização dos dolomitos para refratários (ASKELAND, 1994). Nem todos os depósitos de dolomitos são adequados para a sinterização. Algumas impurezas são necessárias para uma boa sinterização, entre elas o ferro, a sílica e a alumina, porque formam compostos polifásicos, diminuindo as temperaturas de formação das fases líquidas.

Cinzas de origem vulcânica podem ser alteradas durante a diagênese em feldspatos, que vão atuar como fundentes, em temperaturas de  $850^\circ\text{C}$ . A fusão pode ocorrer a  $1.100^\circ\text{C}$ , junto com a calcinação (POTGIETER, 2001). A presença de óxido de ferro junto de feldspatos ajuda a sinterização em altas densidades com temperaturas menores. Surgem misturas cerâmicas típicas de altas temperaturas:  $\text{MgO} + \text{C}_4\text{AF}(1.347^\circ\text{C})$ ;  $\text{CaO} + \text{C}_3\text{A}(1535^\circ\text{C})$ ;  $\text{CaO} + \text{CA} + \text{C}_4\text{AF}(1370^\circ\text{C})$ ;  $\text{CaO} + \text{C}_5\text{A}_3 + \text{C}_2(1380^\circ\text{C})$

A desordem e produção de alta energia do  $\text{CO}_2$  perto das microestruturas das falhas, permitem o escapamento rápido dos gases da calcinação. A decomposição do dolomito forma uma solução sólida  $(\text{Ca},\text{Mg})\text{O}$  ao longo do plano c (cúbico de face centrada – CFC). Posteriormente, os cubos de face centrada perdem orientação, formando pequenos cristais de  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  que, eventualmente, crescem como cal ( $\text{CaO}$ ), circundada por periclásio ( $\text{MgO}$ ), constituindo a cal magnésiana (FURMAN, 1995). As

causas da crepitação dos dolomitos durante a queima causando expansão/contração no aquecimento e no resfriamento podem ser atribuídas também a:

- transformação do quartzo- $\alpha$  para quartzo- $\beta$ ;
- presença de micas, inclusive moscovita, com as transformações da sílica;
- formação de silicatos de magnésio ou cálcio, com contração/expansão.

### **3.5 – O Processo LD**

Este ítem destaca as numerosas variáveis que necessitam de cuidadoso controle no processo de fabricação do aço, para evitar que a formação das escórias diminua a duração dos refratários. A importância da velocidade de reação da cal, magnésiana ou calcítica, ou seja, a *reatividade da cal*, é enfatizada pela compreensão dos curtos prazos das reações do processo LD, que exigem alta reatividade inicial da cal, adicionada durante o sopro do oxigênio. A cal não pode atrasar a duração das corridas.

#### **3.5.1 – Características do processo LD**

A característica essencial das reações de fabricação de aço pelo processo LD é a oxidação parcial do carbono, manganês, silício, fósforo e outros elementos contidos no gusa líquido, bem como a redução do enxofre, utilizando a cal para a formação das escórias. Os outros elementos contidos na carga, como os elementos de liga, cromo, vanádio, titânio, ou as impurezas da sucata como chumbo e estanho serão oxidados e escorificados em função de suas afinidades pelo oxigênio (HAYDT, 1988). O oxigênio necessário às reações de refino é fornecido ao metal sob a forma gasosa em sua maior parte. As adições de minério ou carepa contribuem com uma pequena parcela.

A lança para injeção de oxigênio é constituída por três tubos de aço sem costura, concêntricos. Nos dois tubos externos circula a água de refrigeração e no tubo interno é injetado o oxigênio. Na extremidade superior, são soldadas as mangueiras de água e oxigênio. Na extremidade inferior, é soldado o bico da lança, de cobre eletrolítico, de elevada pureza, alta condutividade e sobretudo alta difusividade. Inicialmente, era um

furo ou bico único para injeção de oxigênio. Foram estudados muitos modelos com água e realizadas muitas experiências, até com oito bicos, mas a prática operacional consagrou o uso de três bicos, permitindo uma distribuição mais uniforme sobre o banho líquido. A interação do jato de oxigênio com o banho metálico é definida pela profundidade de penetração ( $L$ ) influenciado pela energia, pressão e vazão contidos no jato e o diâmetro da depressão ( $D$ ), influenciado pela altura de sopro, diâmetro e inclinação dos furos, conforme FIG. 3.10.

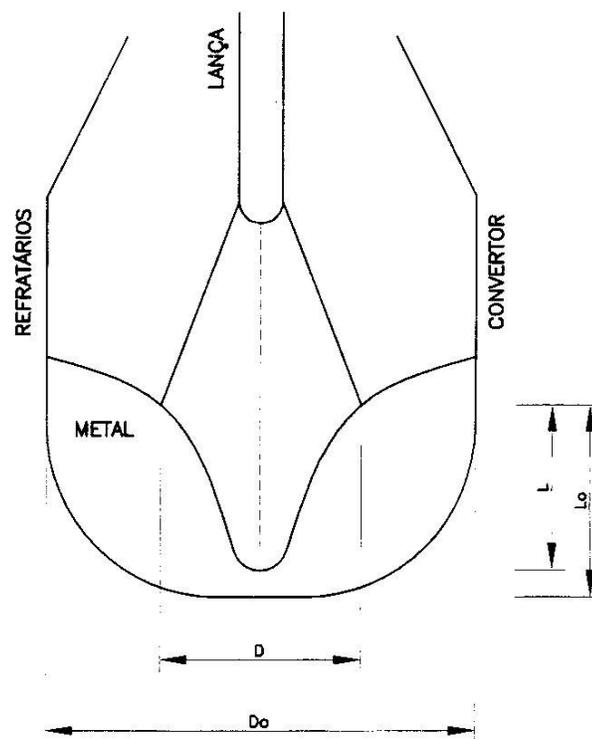


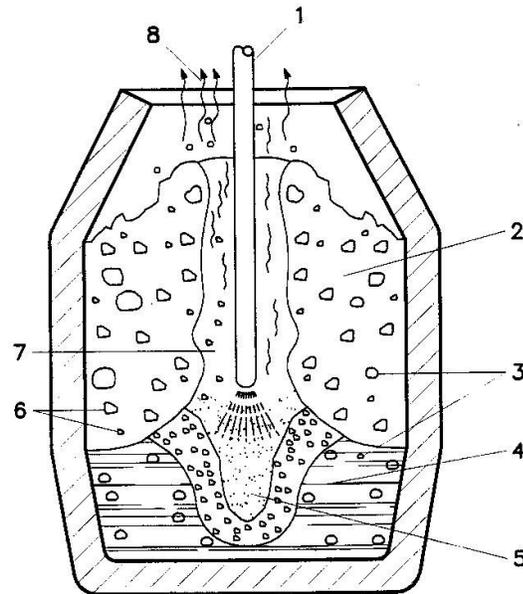
FIGURA 3.10 – Esquema de penetração do jato de oxigênio no banho.  
Fonte : HAYDT, 1988.

Quando a relação  $L/L_o$  é menor que 0,8 o sopro é chamado “macio”. Quando  $L/L_o$  é maior do que 0,8 o sopro é chamado “duro”. Ao percorrer a lança, o oxigênio sofre uma compressão. Ao sair no bico, o oxigênio sofre uma expansão violenta, com um resfriamento até  $120^{\circ}\text{C}$  negativos. A relação entre a velocidade de saída do oxigênio e a velocidade do som, nessa temperatura de  $120^{\circ}\text{C}$  negativos, define o MACH NUMBER, em torno de 2,3 na Companhia Siderúrgica Nacional – CSN.

As reações não se dão apenas entre o oxigênio gasoso e o metal líquido. Ao contrário, a escória fornece oxigênio ao banho, especialmente na etapa intermediária do sopro, formando a emulsão metal – escória. A distribuição do oxigênio, entre a escória e o metal, é função de muitas variáveis, como: vazão de oxigênio, distância banho – lança; relação profundidade / diâmetro do banho.

A formação de uma escória básica, além de neutralizar os óxidos ácidos formados pela oxidação do silício, protege o revestimento refratário (NASHIMA, 1976), diminui a reatividade de seus componentes, acelera as reações de refino, permitindo a estabilização do enxofre e fósforo na escória básica. A variação da composição química e temperatura do metal e escória, durante o sopro, permitem caracterizar três períodos distintos, de acordo com as velocidades das reações de oxidação do carbono.

O *primeiro período* é caracterizado pela oxidação quase completa do silício e uma oxidação acentuada do manganês. A velocidade da oxidação do carbono aumenta, na medida em que diminuem os teores de manganês e silício. O teor de sílica na escória cresce, conforme o silício é escorificado (NISHIWAKI, 1977). Cresce o teor de CaO, pela reação da cal com a sílica e o ferro, que é bem oxidado neste primeiro período. A oxidação do fósforo é iniciada no *primeiro período*, favorecida pelas condições de baixa temperatura e elevado teor de FeO na escória. O teor de ferro na escória atinge valores elevados, formando uma emulsão de partículas metálicas e escória com importante papel nas reações de refino. FIG. 3.11.



Legenda :

- 1 - Lança
- 2 - Emulsão
- 3 - Bolhas CO
- 4 - Banho metálico
- 5 - ponto de fogo
- 6 - Partículas metálicas
- 7 - Gás gerado no ponto de fogo
- 8 - Fumaça vermelha

FIGURA 3.11 – Emulsão metal líquido+ gás + escória.

Fonte: HAYDT, 1988.

No *segundo período* termina a oxidação do silício. O aumento da temperatura e a existência da emulsão metal – escória criam condições favoráveis à oxidação do carbono, com velocidades de reação limitadas ao oxigênio disponível. Com a oxidação do carbono, começa a faltar oxigênio. São reduzidos o FeO e MnO da escória e aumenta o teor de manganês no metal (corcova do manganês). O sopro continua até o teor de carbono atingir um valor onde a velocidade de oxidação do carbono passa a ser controlada pela difusão do carbono na interface da reação e não mais pela disponibilidade em oxigênio (NILLES, 1969).

A intensa geração de CO no seio da emulsão metal – escória, decorrente da oxidação das partículas metálicas provoca a formação de espuma na escória. A emulsão metal – monóxido de carbono – escória ocupa a maior parte do volume do convertedor, atingindo níveis superiores ao bocal da lança de injeção de oxigênio, que fica mergulhada na emulsão (MULHOLLAND, 1973). O aumento de volume de gás pode transbordar a emulsão, projetando escória para fora do forno. A diminuição do teor de ferro na escória e o aumento da temperatura interrompem a oxidação do fósforo, ou até invertem a reação (reversão do fósforo), aumentando o teor de fósforo no metal líquido.

O *terceiro período* de sopro é caracterizado pela diminuição da velocidade da oxidação do carbono. Diminui a geração de gases, diminui o volume da emulsão, com a precipitação das partículas metálicas, que retornam ao banho (MUSCATELLO, 1977). Aumentam as velocidades de oxidação do manganês e do ferro, conforme diminui o teor de carbono do banho. Aumenta a dissolução da cal, aumentando a basicidade da escória. O aumento da dissolução da cal e da oxidação da escória aumentam a oxidação do fósforo, com taxas elevadas no fim do sopro.

### 3.5.2 – Oxidação do silício

No *primeiro período* o teor de oxigênio do banho se eleva, devido às condições altamente oxidantes propiciadas pelo impacto do jato de oxigênio sobre o banho de metal líquido, atingindo valores superiores ao da saturação. Durante o *primeiro período* geralmente o silício é o primeiro elemento a ser oxidado, em oxidação conjunta do manganês e ferro (MORITA, 1976). Existem exceções à regra, tais como os aços inoxidáveis ou outros tipos de aços de alta liga, onde é possível incluir elementos que se oxidarão antes do silício. As oxidações iniciais são representadas pelas equações:



A observação dessas equações indica que a velocidade de extensão da oxidação do silício, manganês e ferro serão funções do potencial de oxigênio reinante no local, dos teores de silício, manganês e ferro, bem como da composição da escória já formada e da temperatura do banho (McNAMARA, 1970). Alguns segundos após início da escorificação, incorporam-se mais dois óxido: CaO, a partir da cal calcítica, e MgO, a partir da cal dolomítica ou dos próprios refratários. A incorporação de CaO e MgO modifica as atividades dos outros óxidos. Diminui a atividade da sílica, favorecendo a oxidação do silício, e aumenta a atividade do FeO e MnO, favorecendo o retorno do ferro e manganês (WALKER, 1972).

Neste *primeiro período* do refino é formada uma escória ácida, constituída principalmente de sílica, MnO e FeO. Após a introdução da cal, a mistura sólido + líquido pode ser representada pelo ponto F na FIG. 3.12. Antes que toda a cal se dissolva, a composição do líquido, em um certo instante, pode ser representada pelo ponto 1. A composição da escória pode ser alterada pela dissolução da cal e a oxidação do banho, formando FeO (YOGUR, 1972). Esses dois fatores produzem a trajetória real da composição da escória durante o refino, que pode ser controlada pela aceleração da dissolução da cal ou pela aceleração da oxidação do banho, formando FeO.

No *segundo período* de sopro o teor de oxigênio diminui, por causa da intensa oxidação do carbono e aumenta no *terceiro período*, com a diminuição do teor de carbono. A temperatura do banho deveria se elevar quase uniformemente durante o sopro. Mesmo em condições normais, nas etapas iniciais apresentará uma dispersão acentuada, devido às naturais oscilações de composição química e temperatura do gusa líquido, bem como da cinética de dissolução das cargas sólidas, principalmente sucata. Na etapa final de sopro, a dispersão diminui acentuadamente, em função das adições de cargas sólidas, ferro ligas, etc. como também por causa das medidas operacionais, tomadas para o controle da temperatura final (KRANJ, 1965).

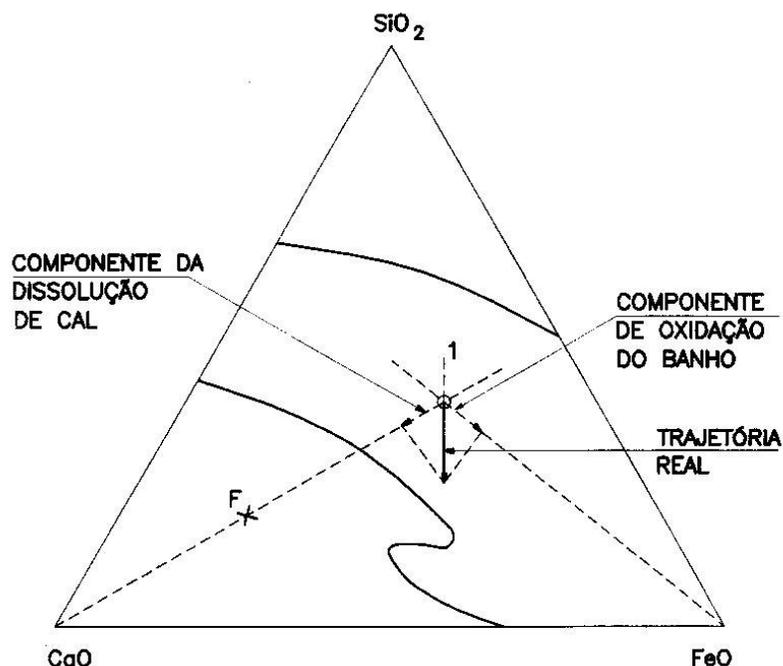


FIGURA 3.12 – Evolução da composição da escória.  
Fonte: HAYDT,1988.

### 3.5.3 – Dissolução da cal

A cal é o componente essencial da escória na fabricação do aço, com uma série de efeitos de significado técnico e econômico: cria condições para eliminar as impurezas, como fósforo e enxofre; retarda a oxidação dos elementos de liga, formando óxidos básicos; retarda e diminui o ataque da escória aos refratários. O objetivo principal é que a cal seja incorporada o mais rapidamente possível na escória, mantendo a trajetória dentro dos diagramas de fase, com a maior basicidade possível. Em processos mais lentos, como o Siemens Martin e o forno elétrico, a velocidade de dissolução da cal não é problema grave. Entretanto, nos modernos convertedores, soprados com oxigênio, onde uma corrida pode durar menos de 15 minutos, a dissolução rápida da cal é essencial, necessitando usar uma cal bem reativa. A escória formada nos primeiros minutos de sopro caracteriza-se por possuir alto teor de sílica, alto teor de MnO e FeO e baixo teor de CaO, com baixo valor de atividade para o CaO (KOZAKEVITCH, 1969). O peso de ferro oxidado no primeiro período de sopro diminui com o aumento da

profundidade da penetração da lança. A redução do ferro pelo carbono no segundo período aumenta, devido à maior quantidade de metal na emulsão, conforme a FIG. 3.13.

A dissolução da cal depende dos seguintes fatores: Superfície de contato sólido-líquido; reatividade da cal na escória; agitação do banho; teor de FeO na escória; temperatura da escória; viscosidade da escória; profundidade de penetração da lança (KELLY, 1988).

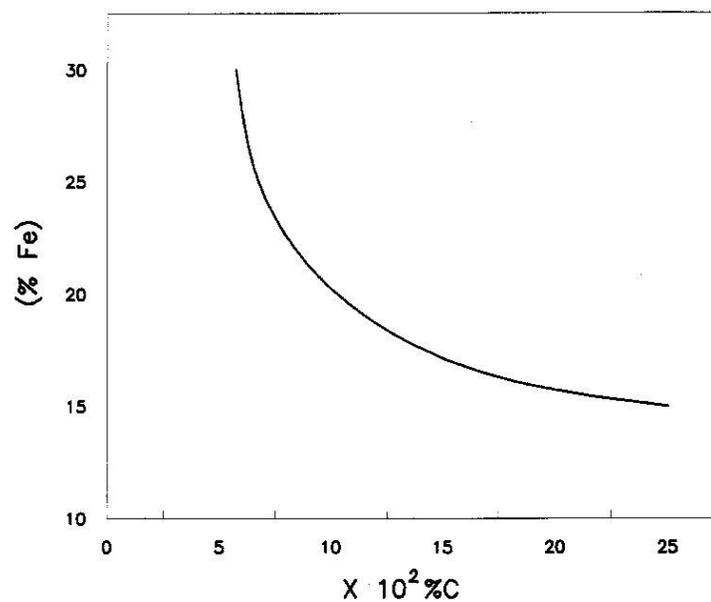


FIGURA 3.13 – Relação entre o teor de ferro na escória e carbono no aço no final de sopro.

Fonte: HAYDT, 1988.

No final do sopro o teor de ferro na escória será definido pelo teor de carbono no banho influenciado pela penetração da lança conforme FIG. 3.14.

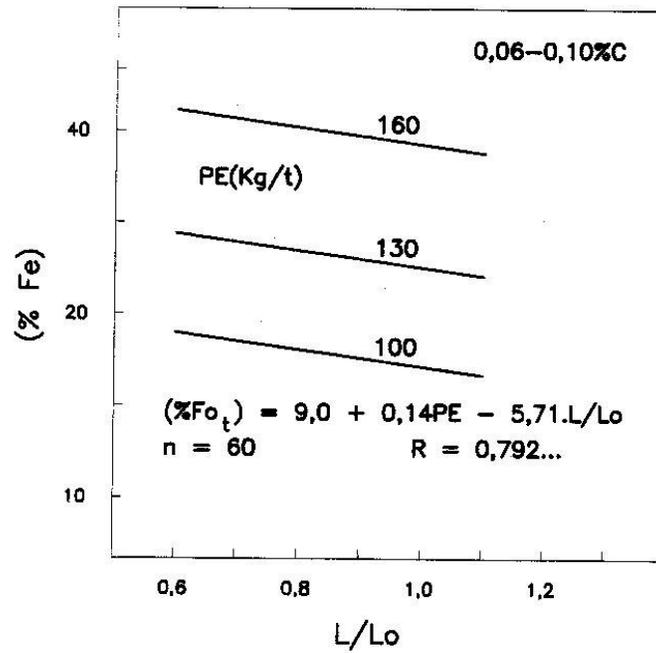


FIGURA 3.14 – Influência da penetração da lança sobre o teor de ferro no fim de sopro. Fonte: HAYDT, 1988.

Com o tempo, a erosão do bocal da lança afeta as condições do sopro, diminuindo a profundidade da penetração e aumentando a oxidação da escória, mesmo que sejam mantidas constantes as demais variáveis conforme a FIG. 3.15.

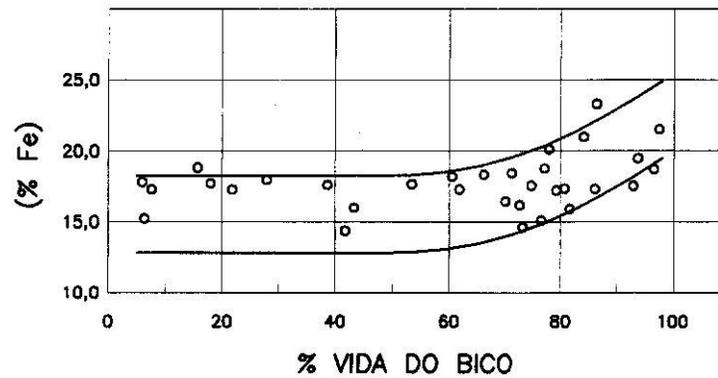


FIGURA 3.15 – Influência da erosão do bico da lança sobre o teor de ferro da escória no fim de sopro. Fonte: HAYDT, 1988.

### 3.5.4 – Oxidação do carbono

A velocidade de oxidação do carbono no processo LD evolui segundo um perfil próprio e bem característico, mostrado na FIG. 3.16, permitindo dividir o sopro em três períodos, segundo a variação dessa velocidade de oxidação.

No *primeiro período*, as reações predominantes são a oxidação do ferro, silício, manganês e fósforo, bem como a escorificação da cal. As reações acontecem principalmente no PONTO DE FOGO e na superfície das partículas de óxido de ferro. Depois de formado um volume suficiente de escória, estabelece-se a emulsão metal – escória, com as reações de oxidação das partículas metálicas (JON, 1981). Diminuindo o teor de silício no metal líquido, aumenta a velocidade de oxidação do carbono. A geração do gás CO no interior da escória acarreta o aparecimento da emulsão metal – gás – escória. O volume ocupado pela escória cresce continuamente com o aumento da geração de gases. A altura da escória ultrapassa o nível do bocal da lança de oxigênio, que fica imersa na emulsão a partir de 25% do tempo de início de sopro.

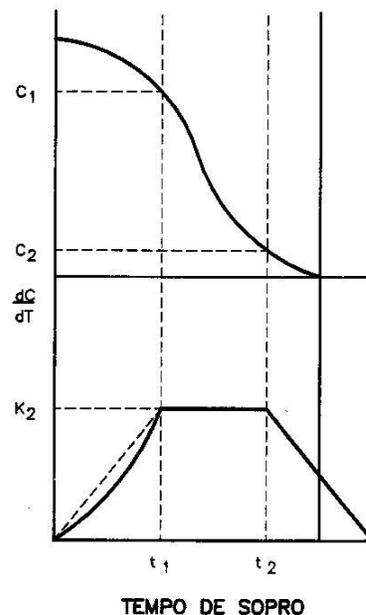


FIGURA 3.16 – Variação da velocidade de oxidação do carbono.  
Fonte: HAYDT, 1988.

A FIG. 3.17 mostra a variação da altura da escória para um convertedor de 6 toneladas, de pesquisa. Um dos desdobramentos desta tese é estudar a possibilidade de uso do menor convertedor do mundo em operação industrial da Usina Barão de Cocais, Grupo Gerdau, capacidade 30 toneladas para pesquisas, mantidas com recursos da siderurgia brasileira, visando obter 10000 corridas para economizar refratários.

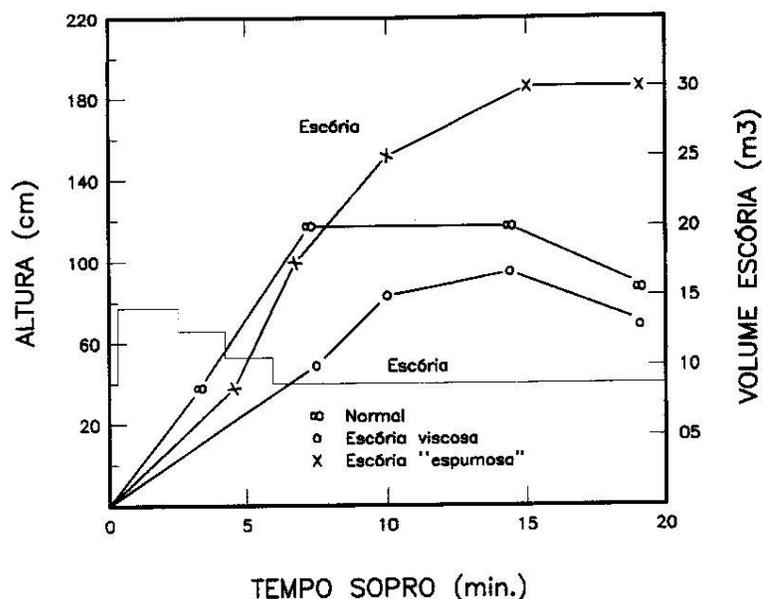


FIGURA 3.17 – Variações da altura da escória em convertedor piloto de 6 toneladas.  
Fonte: HAYDT,1988.

No *segundo período*, na medida em que se forma a escória, diminuem os teores de silício e manganês do metal líquido e a velocidade de oxidação do carbono aumenta até atingir o valor máximo, característico do de refino (JOHANSSON, 1974). A única reação importante é a oxidação do carbono, cuja velocidade é limitada pela vazão especificada de oxigênio. A eficiência de oxidação do oxigênio é maior para sopros *duros* (lança baixa). As reações de oxidação do carbono ocorrem quase totalmente no ponto de fogo e na emulsão.

O controle da velocidade de oxidação do carbono permite uma operação tranquila e sem projeções. No sopro normal, a escória inicial atinge rapidamente níveis de fluidez e oxidação suficientes para o desenvolvimento das reações de oxidação pelo FeO da

escória, estabilizando a emulsão pela diminuição da tensão interfacial. Atinge-se um regime estacionário em que o metal da emulsão retorna para o banho líquido. A velocidade de fornecimento do oxigênio é contrabalançada pela velocidade de reação de oxidação do carbono no ponto de fogo e na emulsão (HOFMAN, 1969). No sopro *macio* (lança alta), a escória inicial será mais oxidada.

No *segundo período* as reações na emulsão serão acentuadas. A maior estabilidade da emulsão, devido à diminuição da tensão interfacial pelo transporte da massa metal – escória, aumentará o tempo de residência das partículas metálicas. A proporção de metal na emulsão pode atingir 70%. A geração de grande volume de gases no interior da escória faz crescer o seu volume. A altura da escória pode atingir níveis elevados, a possibilitando transbordar e derramar escória (SLATER, 1975). Um sopro *duro* com lança baixa acarreta escória inicial menos oxidada, com mais partículas metálicas. As reações no interior da emulsão são prejudicadas devido à insuficiência de oxigênio. A estabilização é prejudicada e o tempo de residência das partículas tende a diminuir.

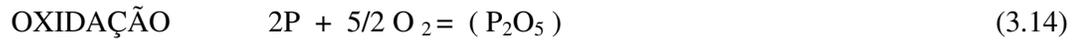
A oxidação do carbono no ponto de fogo será acentuada. O volume ocupado pela escória será menor, devido à menor geração de gases no seu interior. A emulsão é destruída, com a diminuição da velocidade de oxidação do carbono no final do sopro, devido à redução da geração de gases na emulsão (EVANS, 1980). A oxidação do carbono no banho metálico é acentuada pela interface metal – refratário.

O *terceiro período* de sopro é caracterizado pela diminuição da velocidade de oxidação do carbono, devido à diminuição do teor de carbono contido no banho. A velocidade passa a ser controlada pela difusão do carbono no metal líquido.

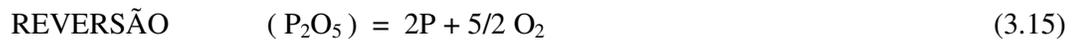
### **3.6 – Refino do Aço Bruto**

#### **3.6.1 – Oxidação do fósforo – Reversão**

A reação de oxidação e escorificação do fósforo pode ser representada por:



O pentóxido de fósforo tem uma reatividade muito alta e a reação pode reverter



A reação de oxidação (3.14) só será possível com a diminuição da reatividade do pentóxido de fósforo, pela sua dissolução na escória e sua fixação pelo óxido de cálcio.



Favorecem as reações de oxidação do fósforo: baixa temperatura ; escória rica em CaO, com alta reatividade da cal; elevado potencial de oxigênio do sistema (EIBL, 1971). A velocidade de oxidação do fósforo é muito alta, devido à agitação de massas e a grande área da interface na emulsão metal / escória. Ocorre em maior proporção na reação entre as partículas metálicas contidas na emulsão (OETERS, 1973).

No *primeiro período*, início do sopro, o fósforo é oxidado no ponto de fogo e na superfície das partículas ejetadas, juntamente com o ferro, silício e manganês. Participa das reações de dissolução da cal, fixando-se na escória formada. A baixa temperatura e o elevado potencial de oxigênio favorecem a reação de oxidação do fósforo, que prossegue no primeiro período, com a dissolução da cal (DORR, 1983).

No *segundo período* aumenta a oxidação do carbono e diminui o teor de ferro da escória. A temperatura aumenta, prejudicando a oxidação do fósforo. A situação pode ficar crítica, com a máxima oxidação do carbono, ocasionando a redução do fósforo, que retorna ao metal. FIG. 3.18.

No *terceiro período*, final de sopro, a temperatura aumenta. O aumento da oxidação da escória e da dissolução da cal melhoram a oxidação do fósforo. O teor de fósforo no final do sopro dependerá do teor de fósforo carregado no ferro gusa, da temperatura final, da composição da escória e da reatividade da cal.

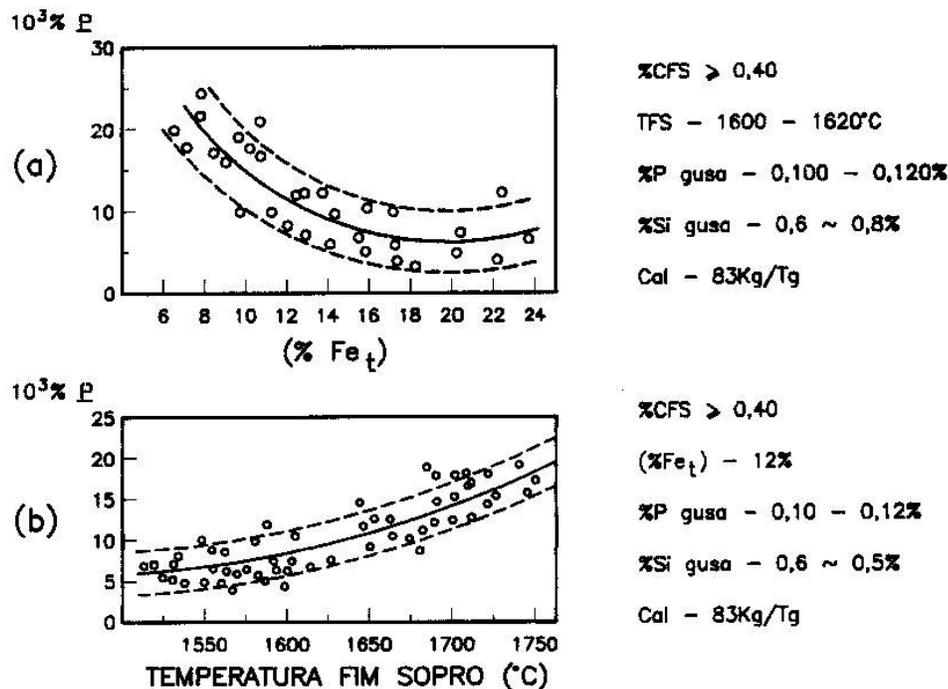


FIGURA 3.18 – Influência da cal e temperatura final de sopro no teor de fósforo do aço.  
 Fonte: HAYDT, 1988.

### 3.6.2 – Redução do enxofre – Reversão

A redução do enxofre está relacionada à evolução da dissolução da cal em ambiente redutor. De modo geral, ela apenas se processa, de maneira mais efetiva, na etapa final de sopro, quando a basicidade da escória aumenta. A redução do enxofre em LD não atinge 50% do enxofre carregado (DE CESARE, 1994). A fase gasosa redutora, rica em monóxido de carbono, é responsável pela eliminação de 5 a 10% do enxofre carregado.

O enxofre está contido nas matérias-primas da fabricação do aço e sua presença no fluxo da produção siderúrgica é inevitável. O enxofre só é desejável quando são fabricados aços de corte fácil em usinagem mecânica, na produção de peças seriadas. Devido à formação de sulfetos em camadas, a usinabilidade do aço fica melhorada, aumentando a produção dos equipamentos de corte. Na maioria dos casos, é desejável obter aço com baixo teor de enxofre, para não prejudicar a uniformidade das

propriedades mecânicas. O teor de enxofre pode ser reduzido no próprio alto forno, com grande volume de escória básica ou nas instalações de pré-tratamento do gusa líquido, em painéis ou nos carros torpedo. No refino pelo LD, a redução do enxofre é relacionada com a basicidade da escória pela reação:



A influência do teor de ferro na escória apresenta aspectos contraditórios, devido ao seu relacionamento com a basicidade da escória, dissolução da cal e potencial de oxigênio na interface metal-escória (ALBRITS, 1972).

Para a mesma basicidade, a partição do enxofre (relação entre o teor de enxofre no ferro gusa e o teor de enxofre no aço) diminui com o aumento do teor de ferro na escória, conforme FIG. 3.19.

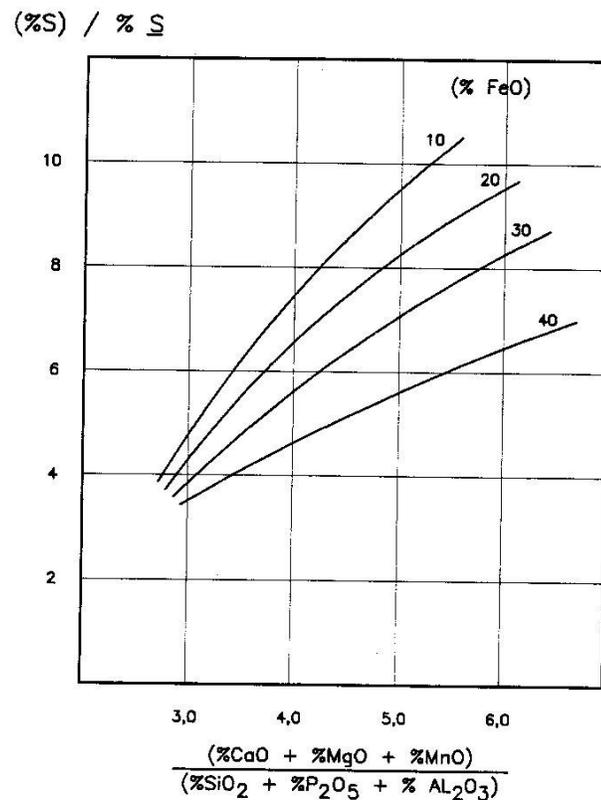


FIGURA 3.19 – Influência da basicidade e o teor de ferro da escória sobre o coeficiente de partição do enxofre.

Fonte: HAYDT, 1988.

Comentário: Para melhorar a vida dos refratários e a redução do enxofre no aço, foram desenvolvidas as instalações de pré-tratamento do ferro gusa, para eliminar o enxofre.

Ocorreram dúvidas e discussões sobre os investimentos necessários, muitas vezes causadas pelo uso incorreto das palavras *desfosforação* e *dessulfuração*, que são evitadas neste trabalho, e que só aparecem nesta página, como contribuição e esclarecimento das reações químicas de fabricação do aço, apesar de ambas usarem cal. É mais didático usar: *redução do enxofre*, escória redutora, antes da aciaria, *oxidação do fósforo*, escória oxidante, na aciaria.

No refino do aço no LD, a escorificação do enxofre só acontece de forma apreciável no final de sopro, quando a aceleração da dissolução da cal eleva a basicidade aos níveis adequados. Conforme a FIG. 3.20, um maior consumo de fluorita modifica este comportamento e a trajetória de dissolução da cal, aumentando porém o desgaste de refratários (WHITE, 1974).

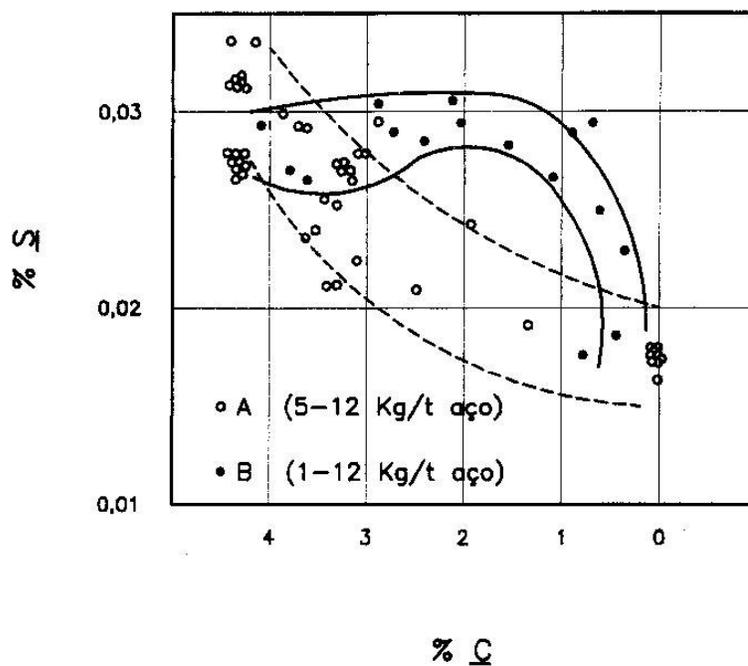


FIGURA 3.20 – Consumo de fluorita e redução do enxofre no LD.  
Fonte: HAYDT, 1988.

A FIG. 3.21 mostra a correlação entre a basicidade da escória e o coeficiente de partição do enxofre, entre o ferro gusa e o aço. O relacionamento positivo entre o coeficiente de partição do enxofre e o teor de ferro na escória é atribuída ao aumento de dissolução da cal (OBST, 1970).

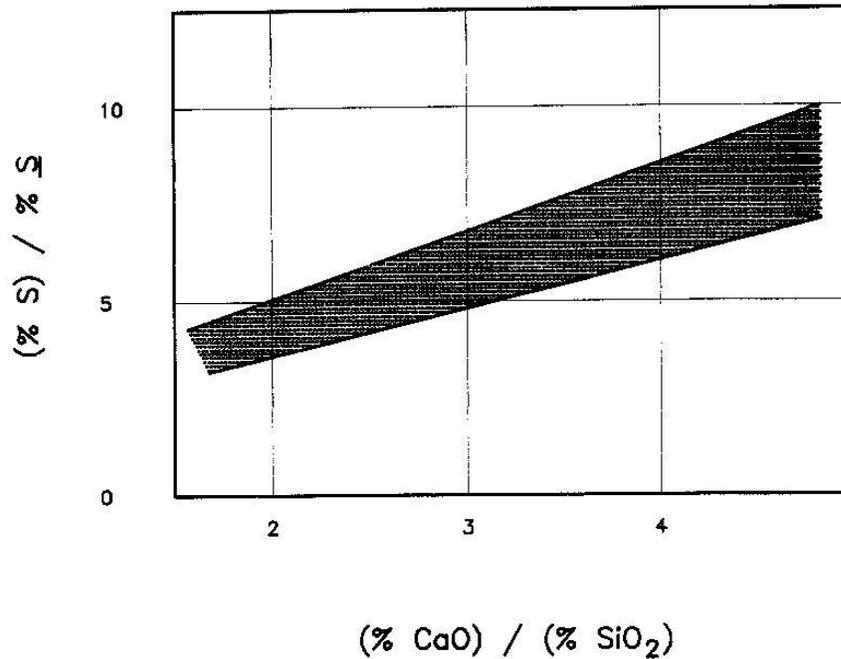


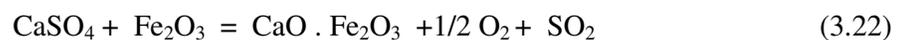
FIGURA 3.21 – Variação do coeficiente de partição do enxofre em função da basicidade da escória no final de sopra.

Fonte: HAYDT, 1988.

As reações do enxofre em fases gasosas devem ser consideradas como oxidação do enxofre no metal e na escória. O enxofre da escória pode ser oxidado pelo oxigênio.



Os sulfatos da escória podem ser reduzidos pelo óxido de ferro, liberando enxofre, que será oxidado de novo pelo oxigênio :



A redução do teor de enxofre no conversor LD fica normalmente em torno de 50% e depende dos teores de enxofre no ferro gusa, sucata e da cal. A produção de aço de baixos teores de enxofre exige rigoroso controle das matérias-primas, com maior uso de gusa líquido e resfriamento com minérios puros.

A TAB. III.6 mostra o balanço de enxofre para um convertedor de 75 toneladas

TABELA III.6  
Balanço de enxofre para um convertedor de 75 toneladas.

|            | I     | II    | III   | IV    | V     | VI    |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| % S – Gusa | 0,043 | 0,017 | 0,017 | 0,025 | 0,009 | 0,036 |
| % S – Aço  | 0,033 | 0,016 | 0,012 | 0,016 | 0,008 | 0,023 |
| Partição   | 1,303 | 1,062 | 1,417 | 1,563 | 1,125 | 1,565 |
| Gusa %     | 80,6  | 65,3  | 28,3  | 73,5  | 49,0  | 82,1  |
| Sucata %   | 10,2  | 11,2  | 37,1  | 11,6  | 25,1  | 6,5   |
| Cal %      | 8,5   | 18,7  | 26,5  | 13,5  | 24,0  | 10,7  |
| Outros %   | 0,7   | 18,7  | 26,5  | 13,5  | 24,0  | 10,7  |
| Entrada %  | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Aço %      | 68,4  | 62,0  | 52,7  | 53,0  | 47,6  | 59,0  |
| Escória %  | 25,0  | 32,7  | 41,5  | 42,4  | 45,1  | 35,7  |
| Gases %    | 6,6   | 5,3   | 5,8   | 4,6   | 7,3   | 5,3   |
| Saída %    | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

Fonte: HAYDT, 1988.

A FIG. 3.22 mostra a variação da proporção de enxofre carregado com o gusa líquido, diminuindo para teores abaixo de 100ppm de enxofre.

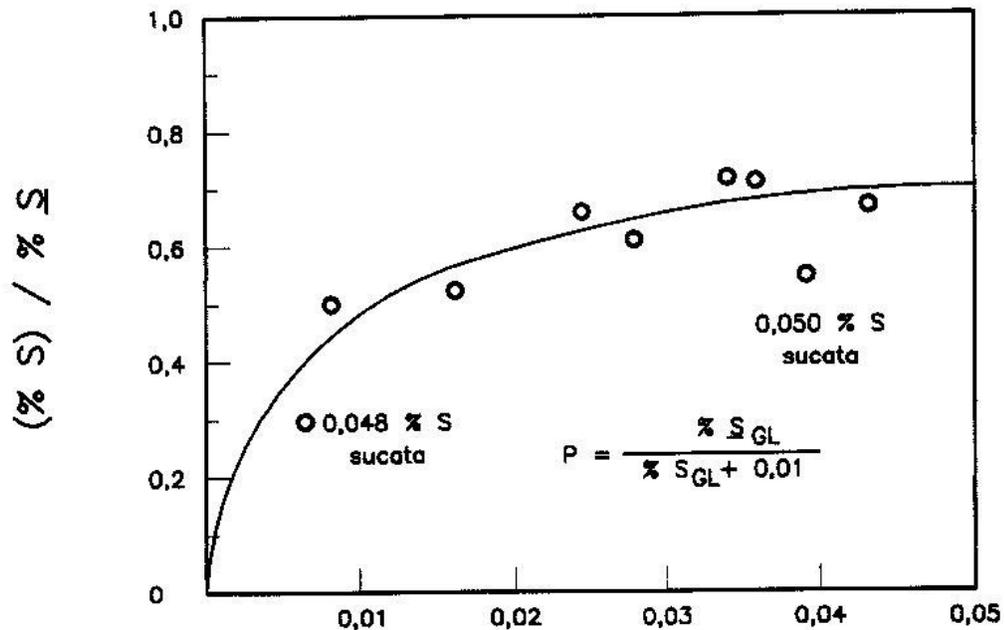


FIGURA 3.22 – Influência do teor de enxofre do gusa líquido no coeficiente de partição entre ferro gusa e aço.

Fonte: HAYDT, 1988.

### 3.6.3 – Nível de oxidação do banho

Para se conhecer o teor de oxigênio dissolvido no banho, antes do vazamento da corrida, utilizam-se instrumentos especiais de medição, células eletroquímicas, que são mergulhadas no banho líquido, fornecendo diretamente o teor de oxigênio dissolvido no aço. O nível de oxidação do banho é influenciado pelos teores de carbono, ferro e manganês, além da temperatura no fim de sopro (WALKER, 1972). A relação entre os teores de carbono e atividade de oxigênio no fim de sopro é mostrada na FIG. 3.23.

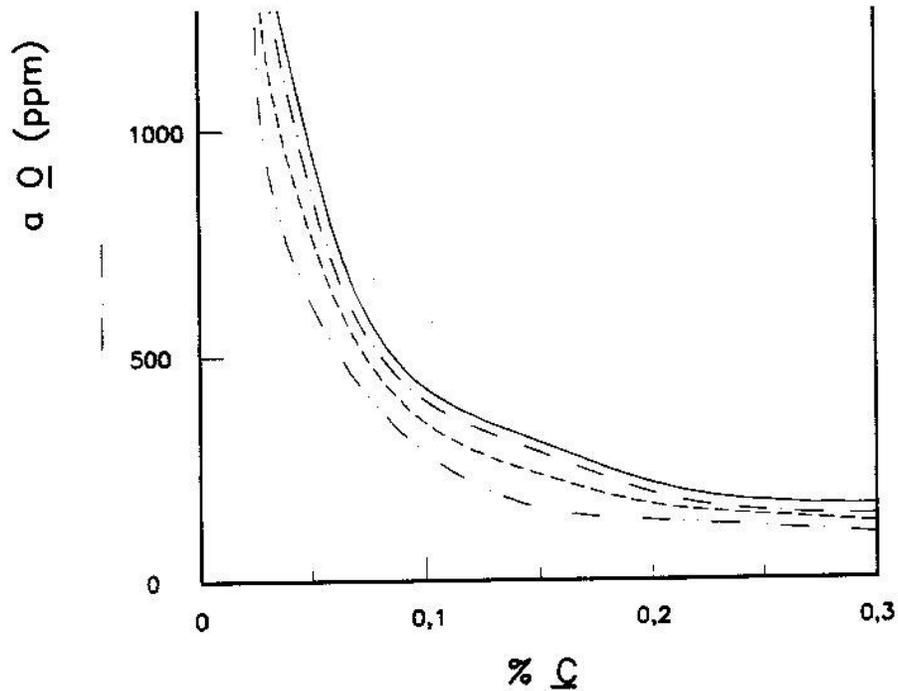


FIGURA 3.23 – Relação entre atividade do oxigênio e teor de carbono.  
Fonte: HAYDT, 1988.

A FIG. 3.24 mostra a relação entre o teor de ferro na escória e o teor de oxigênio no fim de sopra. A variação do teor de oxigênio no metal líquido é causada pelas reações de oxidação do carbono no primeiro período. O balanço das reações acarreta, normalmente, uma diminuição do teor de oxigênio no início e final do sopra. Se, por excesso de oxidação, o teor de carbono descer muito, o teor de oxigênio pode subir no aço (YENGAR, 1972).

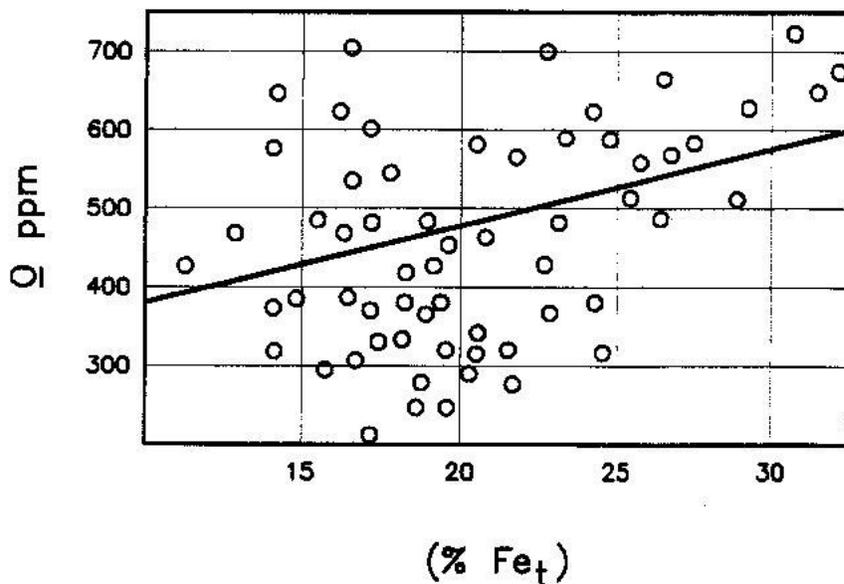


FIGURA 3.24 – Relação entre o teor de ferro na escória e o teor de oxigênio no fim de sopro.

Fonte: HAYDT, 1988.

### 3.7 – Sopro de Escória com Nitrogênio

Para aumentar a duração dos revestimentos refratários foram desenvolvidos vários processos, como o *slag splashing* ou *projeção de escória*, que alcança nos Estados Unidos acima de 30 mil corridas (LIMA & CASTRO, 2000), mais de dois anos de duração. No Brasil, o melhor resultado foi de 5.855 corridas, cerca de quatro meses, no ano de 2002, quando o mercado de aço estava baixo, como foi publicado pela CST em seu jornal de circulação interna, citado na introdução, sem divulgar o teor de MgO na escória, nem as tecnologias usadas.

A cobertura refratária mediante sopro de nitrogênio é uma tecnologia desenvolvida em meados de 1970 (SARDINHA, I.; LIMA, W.). É conhecida internacionalmente como *slag splashing* ou *slag washing*. O processo usa o gás nitrogênio com sopro de alta pressão sobre a escória retida no convertedor, espalhando-a nas paredes do refratário. É aproveitada a escória velha, da corrida anterior, enriquecida com calcário dolomítico ou cal dolomítica, até se obter 8 a 12% de MgO, aumentando também a viscosidade da

escória velha. Forma-se uma camada que, resfriada, serve como material refratário para consumo na corrida seguinte de fabricação do aço, deixando o refratário original praticamente intacto (PAPIER, 1976). O resultado dessa aplicação permite às aciarias aumentarem a campanha dos refratários dos convertedores duas vezes em relação às práticas anteriores; aumenta a produtividade do aço e em alguns casos possibilita a fabricação de aços nitrogenados (OHJI, 1978).

Originalmente desenvolvida pela PRAXAIR (chamada, na época, Divisão Linde da Union Carbide) na aciaria Great Lakes da National Steel, esta tecnologia faz parte do processo patenteado AOB (Processo ARGON OXYGEN BLOWING). Somente em 1983 foi emitida uma patente do processo *slag splashing*. Inicialmente, essa tecnologia usou o argônio como gás de processo nas aciarias da National Steel em Great Lakes e Granite City. Não progrediu na indústria do aço devido às melhorias feitas pelos fornecedores de refratários durante os anos de 1980, melhorando bastante a qualidade dos tijolos. As aciarias adotaram também um programa de projeção intensa de massa refratária, chamada *gunning*, com o objetivo de melhorar a campanha do refratário e, conseqüentemente, a vida do convertedor. Após este período de intenso desenvolvimento da qualidade do refratário, que trouxe grandes benefícios aos metalurgistas, o processo *slag splashing* voltou a ser aplicado a partir de 1992.

### **3.7.1– Disponibilidade do nitrogênio**

O processo usa um sopro de nitrogênio de alta pressão e alta taxa de vazão através da própria lança de sopro de oxigênio com o objetivo de espalhar a escória retida do final da corrida anterior nas paredes do refratário do convertedor. A escória cobre o refratário, resfria, solidifica e cria uma camada sólida, que serve como uma camada de refratário consumível (MESSINA, C. J. ; PAULES , J. R. – The Worldwide Status of BOF Slag Splashing Practices and Performance. Conferência do ISS sobre Fabricação do Aço, Pittsburgh, PA/ EUA, 26/03/1996).

Essa camada de escória promove: aumento da vida do refratário; redução da taxa de consumo do refratário; redução do consumo de massa de projeção ou *gunning*; maior disponibilidade do convertedor; redução dos custos operacionais. A disponibilidade do nitrogênio é o mais importante fator de sucesso. A vazão de sopro e pressão são requisitos definidos pelo projeto da lança de oxigênio usada na aciaria. Eles devem estar o mais próximo possível daqueles usados normalmente no sopro de oxigênio, obtendo assim um equilíbrio desejável para o próprio projeto da lança. O volume de nitrogênio disponível deve ser determinado pela frequência e duração do sopro durante o processo *slag splashing*.

Esse volume determinará o tamanho da tubulação necessária (*pipe line*), o tamanho e número de tanques pulmão (armazenamento de gás), assim como a pressão de armazenamento e, finalmente, a capacidade do compressor para possibilitar a recuperação do sistema no tempo correto para o próximo sopro de oxigênio.

A prática do sopro do nitrogênio pode ser diferente em função de cada método particular usado em cada aciaria. As diferentes regiões do convertedor podem ser cobertas pela escória do processo. As etapas principais do processo são:

- A corrida é vazada do convertedor;
- operador faz uma observação visual da escória e determina se algum constituinte deve ser adicionado, como calcário dolomítico ou cal dolomítica;
- operador observa a parede refratária do convertedor para determinar se alguma região específica necessita de algum tratamento especial;
- convertedor é basculado nos dois sentidos, para frente e para trás, para cobrir de escória magnésiana as regiões de impacto das cargas, de carregamento e de vazamento;
- a lança é introduzida até a posição certa e o sopro do nitrogênio é iniciado.

A posição da lança é mudada pelo operador manualmente ou através do computador em posições programadas para cobrir de escória magnésiana toda a parede refratária do convertedor, ou então permanecendo fixa em determinada posição para cobrir somente uma região específica. O tempo de sopro do nitrogênio é determinado pelo operador. O

sopro do nitrogênio é interrompido e a lança é removida. A escória remanescente é virada no pote ou panela de escória e o convertedor está pronto para iniciar novo carregamento para a próxima corrida.

Recentes desenvolvimentos têm mostrado resultados muito positivos no tocante à redução de custos operacionais e maior tempo de disponibilidade do convertedor, aumentando dessa forma a produtividade do setor de fabricação do aço. Em 1992, a aciaria da LTV Indiana Harbor começou a usar este processo, como parte de um programa geral de melhoria do consumo de refratário. Desde 1993, treze outras aciarias instalaram esta tecnologia e mais seis passaram a usá-la no decorrer do ano de 1996. Quatro estão fora dos Estados Unidos e duas estão localizadas no Brasil. Embora as empresas não gostem de publicar seus custos, todas as aciarias reportaram ganhos significativos, como publicados pela aciaria LTV.

### **3.7.2 – Parâmetros chaves operacionais**

Além da disponibilidade de nitrogênio, os parâmetros chaves operacionais, visando ao sucesso na aplicação do processo *slag splashing* são a consistência da operação e a condição geral da escória magnésiana para projeção.

#### *Consistência da operação*

Este é um importante fator para o sucesso da aplicação do processo ou qualquer tecnologia (YAROSHENKO, 1971). De fato, pode significar a diferença entre o sucesso e a derrota de uma nova tecnologia, e o processo *slag splashing* não é exceção. A comunicação entre a gerência e os operadores deve fazer parte da rotina operacional para execução do tempo e frequência do tratamento ou projeção da escória. O treinamento deve ser realizado mediante esforço combinado dos indivíduos envolvidos na tecnologia. O desenvolvimento de boas práticas operacionais é uma tentativa de erro e acerto, em que a boa comunicação se faz necessariamente presente.

### *Condição geral da escória magnésiana para a projeção*

Esta é uma das variáveis mais subjetivas no processo *slag splashing*. Se a escória está muito viscosa, ela não terá uma boa aderência ao refratário do conversor. Se a escória está muito fluida (SNYDER, 1974) escorrerá facilmente pelas paredes do refratário. Assim, a maioria das aciarias que adotaram este processo têm como regra básica iniciar o *slag splashing* com a escória típica do vazamento do aço, sem alterar sua composição, exceto o teor de MgO. Valores típicos estão entre 8% e 14%.

É de responsabilidade do operador qualquer mudança na composição da escória, antes de sua aplicação. A grande vantagem do processo *slag splashing* é separar as duas escórias, permitindo usar uma primeira escória, mais fluida, com menor teor de MgO, na operação de refino do aço e depois usar uma segunda escória, mais viscosa, com maior teor de MgO, para proteção das paredes dos refratários. Condicionadores como cal, carvão e MgO podem ser adicionados, mas não é regra e sim exceção.

Geralmente, se uma corrida é ressoprada, o operador, adicionando cal ou cal dolomítica para resfriar a escória, aumentando sua viscosidade, reduzindo seu teor de FeO pelo aumento de MgO, poderá também optar por não fazer o *slag splashing* e esperar pela próxima corrida (TAGUSHI, 1983). Algumas aciarias têm em sua prática operacional a formação de escória similar àquela obtida nos fornos elétricos, ou seja, uma escória espumante, sendo adicionados nesse caso cal e carvão para obter tal característica.

### **3.7.3 – Benefícios metalúrgicos**

Alguns questionamentos metalúrgicos foram colocados durante a introdução desta tecnologia, como a possibilidade de aumento do teor de fósforo e do enxofre no aço, mas nenhum fabricante de aço notou qualquer aumento desses elementos, onde essa tecnologia foi introduzida. O uso de escória de alto teor em MgO para proteção do convertedor tem-se constituído num desafio para os aciaristas, procurando um equilíbrio com o processo de fabricação do aço como um todo. No caso de aços nitrogenados, o nitrogênio deve ser soprado no final da corrida, trazendo um benefício adicional ao processo *slag splashing*. Algumas modificações devem ser acrescentadas, como

válvulas adicionais para controle da mistura oxigênio e nitrogênio. Esse procedimento pode resultar em ganhos significativos de economia de ferro-ligas.

Os benefícios da escória magnesiana projetada são numerosos. (MESSINA, C. J. & PAULES, J. R. – The Worldwide Status of BOF Slag Splashing Practices and Performance. Conferência do ISS sobre Fabricação do Aço. Pittsburgh, PA / EUA, 26 de março de 1996). O aumento da campanha do refratário do convertedor vem naturalmente como primeiro destaque. Nas instalações em funcionamento, o resultado demonstrou que o número de corridas de uma campanha dobrou, sem o aumento do consumo de massa refratária de projeção ou *gunning*. Pelo contrário, o consumo foi reduzido. O aumento da vida do convertedor e a redução de massa refratária reduziram significativamente os custos dos refratários nas aciarias, podendo chegar ao valor de 0,45 dólares por tonelada. Para a situação brasileira, com uma produção de aço em convertedor LD da ordem de 20 milhões de toneladas anuais, a economia pode chegar perto de 10 milhões de dólares por ano, em refratários e massas de projeção.

Outro fator muito importante, que deve ser mencionado, é o aumento da disponibilidade do convertedor, com o conseqüente aumento de produtividade. Um cálculo simples pode mostrar que no ganho de uma campanha anual, podem ser acrescentadas 50 mil toneladas anuais de aço à produção de uma aciaria típica, com dois convertedores de 250 toneladas por corrida, com 40 corridas por dia.

Considerando 10 dias para troca dos refratários, cada revestimento economizado corresponde a  $40 \text{ corridas} \times 10 \text{ dias} = 400 \text{ corridas} = 400 \times 250 \text{ toneladas} = 100\,000 \text{ toneladas} = 50\,000 \times 2 \text{ convertedores}$ .

Extrapolando para o caso brasileiro, o aumento de produtividade correspondente será de  $20 \text{ milhões} \times (10 \text{ dias} / 365 \text{ dias})$ , entre 200 a 300 mil toneladas por ano, por revestimento economizado. Outro benefício é o aumento de rendimento. O aumento no volume do convertedor, causado pela diminuição do revestimento refratário durante a campanha, resulta em menor índice de projeção e maior rendimento metálico.

### 3.7.4 – Principais problemas e soluções

A introdução de uma tecnologia não se faz sem problemas. A lança refrigerada torna-se um objeto frio, comprido e volumoso (ROUNSEVELL, 1972), dentro da emulsão líquida de cal, escória e gases. A solidificação das escórias e restos de aço nas lanças ou *casção* foi um problema nas primeiras instalações. As aciarias com resfriamento suficiente nas lanças não apresentaram problemas, porque qualquer material agarrado logo se resfria, solidifica e cai dentro do forno. Os problemas com *casção* foram eliminados, trocando-se a lança quente, usada no sopro da corrida anterior, por outra lança, limpa e fria. O problema está relacionado com temperatura e transferência de calor. A escória não cola, não gruda bem, quando a lança está fria. Também, se a lança não contém aço solidificado em sua superfície, não se cria uma superfície favorável para fixar a escória, facilitando remover a escória da lança, após o processo *slag splashing*.

No caso de convertedores com sopro combinado (LBE, KGC, etc), que usam o sopro pelo fundo, deve-se tomar o cuidado para não escorificar os refratários do fundo no processo *slag splashing*. A vazão do nitrogênio deve ser suficiente para retirar a escória do fundo do convertedor (TAGUSHI, 1983). Podem ser necessárias mudanças na pressão ou vazão do gás injetado pelo fundo. Finalmente, com o aumento da campanha do convertedor, devem ser tomados maiores cuidados com os equipamentos auxiliares, como chaminés, carros transferidores de panelas de aço, etc. Devem ser realizados planejamentos com bastante critério para garantir maior durabilidade destes equipamentos, que serão mais exigidos.

### 3.7.5 – Custos da instalação

O custo da instalação *slag splashing* é função do sistema existente de fornecimento do nitrogênio na aciaria e do tipo de equipamento necessário para execução do processo. Normalmente, as usinas integradas possuem a própria fábrica de separação de ar, ou grandes dutos, supridos por várias fábricas ou unidades, e o capital necessário é menor. O custo é também função do grau de sofisticação que se deseja para o sistema de

controle ou se a nitrogação fará parte do processo. O custo da instalação nos Estados Unidos tem variado de 100mil a 1,4 milhões de dólares. Para o caso do Brasil, esse valor tem sido bem maior devido a importações de alguns componentes, podendo dobrar em função das necessidades presentes. Tubulações, compressores, pulmão de alta pressão e válvulas de controle são determinantes nos custos da instalações.

### **3.7.6 – Desenvolvimentos futuros**

Muitos dos aciaristas que atualmente usam este processo esperam reduzir ainda mais os custos do refratário. Para isto estão trabalhando na melhor forma do projeto dos refratários do convertedor, observando sua forma natural de desgaste, após centenas de corridas, como também no uso de refratário de baixo custo naquelas áreas não críticas *onde podem ser usados refratários de dolomita*. Certamente, o pensamento é: se o *slag splashing* é capaz de manter uma determinada camada de escória sobre o refratário, existe a possibilidade de reduzir os custos, usando menor camada de refratário, desde o início da campanha? (SNYDER, 1974).

Geralmente, o processo tem usado o mesmo projeto original da lança de sopro e também demonstrou ser efetivo com vários tipos de lanças. A uniformidade da camada de escória (QUIN, 1978) sobre o refratário do convertedor aumenta com o número de furos da lança, como também com o ângulo do furo de saída da lança em relação à linha central. As lanças de pós-combustão ou combustão secundária, que já têm furos auxiliares localizados acima do bico, mais de um metro acima, têm mostrado eficiência para o *slag splashing*, porque os jatos provenientes dos furos auxiliares promovem um contato melhor da escória com o refratário do convertedor.

À medida que a experiência e tecnologia avançam, novas lanças estão sendo projetadas para aplicações em instalações onde seja possível melhorar mais ainda as condições operacionais. Estão sendo propostas pesquisas para examinar os efeitos da geometria da lança, localização, espessura e volume da camada de escória por meio de modelos na temperatura ambiente, usando escórias sintéticas. Isso pode melhorar a prática operacional pelos efeitos causados por diferentes tipos de lanças com vários furos.

Pode-se chegar à conclusão de que uma segunda lança, só para o processo *slag splashing*, seja mais efetiva do que se for usada a mesma lança do sopro primário do oxigênio.

Do ponto de vista dos metalurgistas, o que é mais importante com relação a esta tecnologia é o rápido retorno do investimento. Para aciarias de alta produtividade, este tempo de retorno tem variado até seis meses. Ganhos reais têm atingido até 300 mil dólares por mês. Para melhor medir este benefício, deve-se implantar o *slag splashing* desde o início de uma nova campanha do convertedor. São apresentados os processos de dissolução do MgO e os processos de formação da escória, bem como estudos das condições ideais, que permitam tornar essa operação economicamente viável.

### **3.7.7 – Modelos reduzidos (PEASLEE,1996)**

As operações de fabricação do aço nos convertedores LD desenvolveram procedimentos para aumentar a vida dos revestimentos e reduzir o consumo dos refratários. Uma destas práticas é o SLAG SPLASHING ( PROJEÇÃO DE ESCÓRIA) que rapidamente se tornou um dos mais importantes programas de preservação dos refratários. Usualmente é empregado depois de uma corrida de aço. Envolve o sopro de nitrogênio com alta vazão sobre a escória velha, da corrida anterior (KELLY, 1988). Neste momento, os jatos de escória líquida borrifam as paredes do forno, solidificam parcialmente por resfriamento, formando uma camada refratária, que será consumida nas futuras corridas. Muitas aciarias são bem sucedidas no uso do *slag splashing*, na base de tentativas, errando ou acertando. Uma das principais pesquisas da Universidade do Missouri – Rolla (UMR) é determinar um modelo matemático, fornecendo para as aciarias um melhor conhecimento teórico dos aspectos científicos do *slag splashing* (PEASLEE, 1996).

Conforme apresentado nos desdobramentos desta tese, ficam sugeridos estudos semelhantes no Brasil, permitindo muitas pesquisas, publicação de muitos trabalhos e fornecimento de subsídios e procedimentos para alcançar 20.000 corridas por

revestimento, numa primeira fase, e 30.000 corridas, numa segunda fase, como vem ocorrendo nos Estados Unidos (LIMA, 2000).

As experiências estão sendo realizadas em modelos reduzidos para estudar os efeitos da projeção de um jato singular, inclinado, bem como os resultados das projeções com jatos múltiplos. As variáveis do jato são: vazão de nitrogênio, ângulo da lança, diâmetro e número de orifícios. As variáveis da escória são densidade, viscosidade, análise química e tensão superficial (ROUNSEVEELL, 1972). Os resultados visados são aumentar a eficiência das atuais práticas de tentativas de acertar ou errar, melhorando a qualidade da escória para este objetivo, definir melhor as condições operacionais, projetar os modelos de lanças mais adequados a cada usina, classificar os graus de risco das corridas, conforme os programas de produção. As corridas são classificadas de 1 a 10, conforme a possibilidade do risco de erosão dos refratários.

O desgaste dos refratários é uma das maiores despesas nas aciarias, por causa dos preços dos tijolos, mão-de-obra e paradas na produção. Por muito tempo, os operadores usaram inclinar os fornos de 60 graus para o lado Norte (vazamento do aço) e para o lado Sul (vazamento da escória) deixando a escória velha, da corrida anterior agarrar nas paredes (YAOI, 1986). Este costume protege o fundo e algumas regiões das paredes, porém não alcança alguns pontos críticos, como a região dos munhões. São vários nomes para um mesmo objetivo: *slag blasting* (explosão de escória), *slag coating* (banho de escória). Tais processos são patenteados. As primeiras experiências ocorreram na usina da National Steel, em 1980, com o sopro de argônio na escória, usando a lança de oxigênio. Os altos custos do argônio inviabilizaram a tecnologia.

Como o nitrogênio é resíduo, não comercial, nas fábricas de oxigênio das aciarias LD, o processo *slag splashing* ficou viável e atrativo economicamente. Recentemente, muitos artigos foram publicados, citando o processo *slag splashing* como a chave para aumentar as campanhas dos revestimentos e reduzir os custos de refratários (GALPERNE, 1994). O convertedor número 4 da usina de Inland, USA, injetou nitrogênio pela lança de oxigênio, desde março de 1993, para proteger com escória magnésiana as regiões mais sacrificadas do revestimento refratário (HALGAS, 1994). A

Usina de Inland concluiu que uma proteção de escória bem eficiente pode ser obtida se todo o aço da corrida anterior é vazado. Quando fica sobra de aço no forno, o sopro de nitrogênio causa sujeira, *cascão*, *skull* na lança, bem como o aço agarrado nas paredes pode destruir os refratários. A usina LTV conseguiu grande sucesso com o processo *slag splashing*, conseguindo o recorde mundial de 15.658 corridas em 1995 (GOODSON, 1995).

A maior parte das usinas sopra o nitrogênio pelas lanças de topo. Pelo menos uma usina usa as ventaneiras inferiores para injetar nitrogênio e soprar escória para a região dos munhões. Embora muitas companhias tenham sido bem sucedidas com o processo *slag splashing*, diversos problemas foram identificados com fósforo alto, baixo rendimento, elevação do fundo da soleira, sujeira nas lanças e problemas de deposição em algumas regiões (MESSINA, 1996). Os modelos reduzidos podem ajudar os operadores das aciarias a entenderem os mecanismos do processo possibilitando eliminar ou minimizar esses problemas. Poucas informações são disponíveis sobre os aspectos teóricos do *slag splashing*. Foram estudadas as relações entre jatos verticais de gases com metais líquidos, por causa de sua importância no refino do aço e formação das escórias e fumaças. Foi demonstrado que um aumento na vazão do jato e uma diminuição da altura da lança produzem o efeito máximo do *slag splashing*. Se a penetração for muito avançada, diminui o efeito (TANAKA, 1987). O mesmo acontece quando diminuem a viscosidade, tensão superficial e viscosidade da escória.

Outras pesquisas demonstraram que, aumentando muito a vazão, diminui o *splash*, que depois volta a crescer radicalmente, o que é atribuído ao efeito de cavidade do jato (BRADSHAW, 1972). Os primeiros estudos eram referentes aos jatos verticais e algumas pesquisas foram efetuadas, investigando o efeito da inclinação do jato sobre o banho de metal líquido. Aumentando o ângulo de inclinação, surgem forças cisalhantes na superfície do metal líquido, aumentando o efeito do *splash* (PATJOSHI, 1982).

A máxima eficiência ocorre a  $45^{\circ}$  com a vertical (LI, 1960). A camada superior de escória pode solidificar, prejudicando a formação do jato. O ângulo, altura e localização do jato fazem diferentes efeitos na cavidade e ondas formadas pelo sopro. São formadas

gotas frias no contato gás/líquido. As variáveis de controle e pesquisa do *slag splashing* são: vazão; altura da lança; ângulo da lança; número de furos; densidade e viscosidade da escória; formação de ondas e cavidades no jato de nitrogênio. As variáveis de transferência de calor e propriedades da escória serão pesquisadas em outros programas (PEASLEE, 1996).

### 3.7.8 – Modelamento físico

A eficiência do SLAG SPLASH está relacionada com o movimento da escória, transferência de calor e com as propriedades da escória. A escória líquida é ejetada da cavidade do fundo do jato, com resultado das forças de cisalhamento, associadas com as altas velocidades do jato. Conforme a FIG. 3.25 o objetivo do *slag splashing* é fornecer uma capa protetora de escória magnésiana sobre os refratários básicos. São recobertas as paredes. Ocorre uma combinação dos dois maiores efeitos: PROJEÇÃO (slag ejection coating) e REVESTIMENTO (slag washing coating).

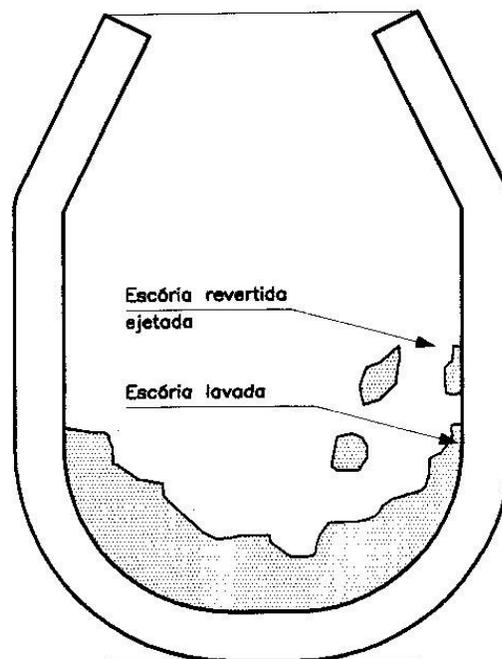


FIGURA 3.25 – Mecanismo de projetar ou revestir de escória.

Fonte: PEALESS, 1996.

Modelos reduzidos, na temperatura ambiente, permitem melhores observações e conclusões do processo e conhecer melhor o efeito das diversas variáveis, isoladamente, como o uso de vários jatos, diferentes tipos de escórias, variações de ângulos e de viscosidade como na (FIG. 3.26). A relação de distribuição é a razão entre a área total dos furos e a área total do banho, determinando a distribuição do jato sobre o banho. São usadas grandezas adimensionais para as distâncias relativas da lança e do banho. O ângulo da lança é importante para determinar o ângulo da projeção e a coalescência dos jatos para furos múltiplos. As relações de similaridade geométrica são:

$$\hat{\text{Ângulo da lança}} = \acute{\alpha} \quad (3.23)$$

$$\text{Relação do banho} = (H) / (D) \quad (3.24)$$

$$\text{Relação de distribuição} = (N d_o^2) / (D^2) \quad (3.25)$$

$$\text{Distância adimensional da lança} = (d_o / h_o) \quad (3.26)$$

As letras representam as seguintes variáveis :

H – altura do banho (metros);  $h_o$  – altura axial da lança (metros)

D – diâmetro do banho (metros);  $d_o$  – diâmetro de saída dos furos (metros)

N – número de furos da lança;  $\acute{\alpha}$  = ângulo do orifício com a vertical (graus)

$u_o$  – velocidade do jato na saída do furo (metros / segundo)

$\rho_g$   $\rho_s$  – densidades do gás e escória líquida (kg / metro cúbico)

$\eta_g$   $\eta_s$  – viscosidade do gás e da escória líquida (kg / metro / segundo)

$\sigma_s$  – tensão superficial da escória líquida (kg / s / segundo)

$m_g$  – momento da taxa de vazão (kg / metro / s<sup>2</sup>)

São apresentadas na FIG. 3.26 as variáveis importantes no êxito ou fracasso das tentativas do processo *slag splashing*.

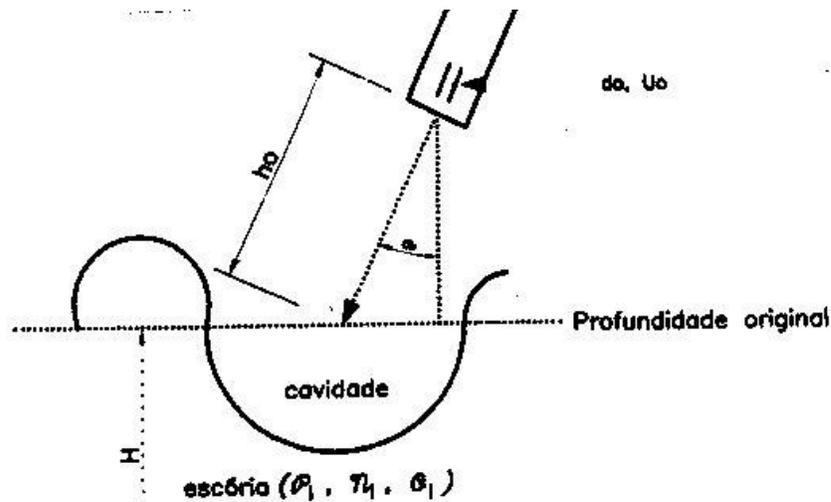


FIGURA 3.26 – Variáveis importantes na projeção de escória.

Fonte: PEALESS, 1996.

São usados os seguintes números adimensionais para os estudos de modelos reduzidos:

- O *número de Froude* é a relação entre as forças de inércia e as forças de gravidade atuando na superfície do líquido, incluindo as densidades do gás e da escória e a distância axial da superfície, para determinar o tamanho da cavidade e do SPLASH.

$$\text{Froude modificado} = (\rho_g \mu_o^2) / (\rho_l g h_a) \quad (3.27)$$

- *número de Weber* expressa a relação da intensidade do momento para as principais propriedades do líquido no SPLASH.

$$\text{Weber} = (\rho_g \mu_o^2) / (\rho_l g \sigma_l)^{3/2} \quad (3.28)$$

- *momento* é definido como a relação entre a vazão em diferentes distâncias e ação da gravidade no mesmo banho.

$$\text{Momentum} = (\rho g \mu_o^2 d_o^2) / (\rho g h_a^3) \quad (3.29)$$

- *número de Morton* é função do líquido selecionado.

$$\text{Morton} = (g \eta_l^4) / (\sigma_l^3 \rho_l) \quad (3.30)$$

A velocidade da escória e ângulo de saída são determinados pelas características da escória e pela cavidade formada na escória. A combinação de todos estes fatores vai determinar a localização e a velocidade com que a escória colide com as paredes, bem como as transferências de calor ocorridas entre os refratários e a escória.

Por causa das diferentes condições de transferência de calor e das propriedades das escórias, as partículas poderão ser líquidas ou sólidas, com diferentes condições de aderência. A eficiência da proteção da escória magnesiana depende da complexa interdependência desses fatores (ROBERTSON, 1994).

Embora muitos fatores controlem a eficiência da proteção da escória, as pesquisas iniciais estão direcionadas para os aspectos geométricos da questão, possíveis de serem estudados a frio, em modelos reduzidos. Os efeitos combinados de altas temperaturas e violenta turbulência dentro dos convertedores tornam muito difícil a observação direta do *slag splash*.

No caso do revestimento de escória (*washing*) o movimento ou basculamento do forno para trás e para a frente (para o norte e para o sul) resulta na molhabilidade ou impregnação pela escória das áreas acima da linha de escória. A solidificação abaixo dessas linhas produz um revestimento de escória.

Se a escória não for adequada para essa finalidade (basicidade baixa, sílica alta, ferro alto, principalmente, MgO abaixo de 6%) o efeito pode ser o contrário, desgastando o revestimento (RAO, 1996). A projeção de escória pelo jato de gás permite atingir e revestir as áreas do revestimento refratário que não foram beneficiadas com as operações de basculamento.

Os números adimensionais para o modelo bidimensional foram comparados com uma usina (National Steel, Granite City) com os resultados mostrados na TAB III.7.

TABELA III.7  
Comparação industrial / modelo.

| Número Adimensional       | Industrial | Modelo                             |
|---------------------------|------------|------------------------------------|
| Distribuição              | $10^{-4}$  | $10^{-7}$                          |
| Relação do Banho          | 0,25       | 0,25                               |
| Distância da Lança ( m )  | 0,101      | 0,003 – 0,013                      |
| Ângulo da Lança ( Graus ) | 13         | 10,15,20                           |
| Froude Modificado         | 40         | 440- 2200                          |
| Momento                   | 0,41       | 0,003 – 0,34                       |
| Weber                     | 487        | 1100 - 2400                        |
| Morton                    | $10^{-16}$ | $10^{-5}$ , $10^{-7}$ , $10^{-11}$ |

Fonte: PEASLEE, 1996.

### 3.7.9 – Modelo bidimensional

Um modelo de bidimensional de pexiglass representando a seção do forno foi usado para estudar o jato resultante de um único bico em um banho de glycerol, simulando a escória. O nitrogênio foi soprado através de um orifício de 1,25 milímetros, para diferentes ângulos e alturas em líquidos artificiais simulando as propriedades físicas da escória. Misturas de água e glycerol são muito usadas como escórias sintéticas, devido à possibilidade de variar a viscosidade. Partículas coloridas (DYES) foram acrescentadas para permitir melhores observações e filmagens. As semelhanças dinâmica e geométrica foram asseguradas pelo controle dos ângulos ( $10^{\circ}$  –  $20^{\circ}$ ), da vazão, alturas de lança e dos números adimensionais: momento, Froude, Weber, Morton. As imagens da região do *splash* foram obtidas por filmagens de vídeo, com iluminação em vários ângulos, na velocidade de um quadro por segundo, durante o jato (FIG. 3.27).

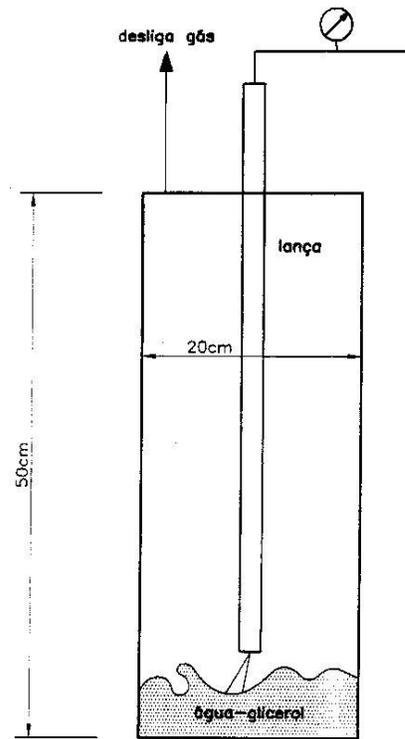


FIGURA 3.27 – Modelo reduzido bidimensional.

Fonte: PEALESS, 1988.

Um estudo digital foi montado com a média matemática dos resultados de 25 imagens separadas (PIXEL GRIDS), construídas a partir de 512 x 486 quadros. A imagem média digital foi obtida com o sopro de nitrogênio, lança singela, altura 5cm do banho de escória artificial de 30 centipoise, formando uma onda no fundo da cavidade ou uma região de recirculação conforme (FIG. 3.28). Uma pequena quantidade de escória foi projetada nas paredes, resultando em uma proteção fraca.

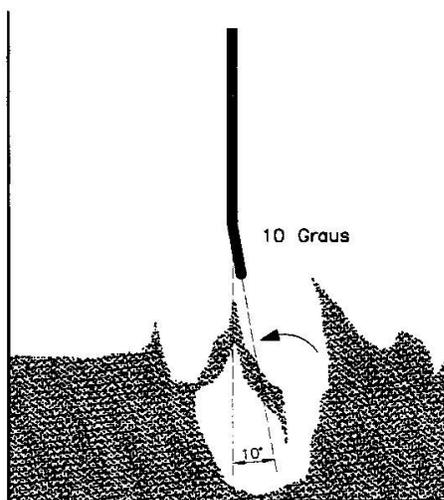


FIGURA 3.28 – Imagem de jato de 10 graus, com escória artificial de 30 centipoise de viscosidade, com projeção fraca de escória.

Fonte: PEALESS, 1996.

A FIG. 3.29 mostra a imagem obtida com as mesmas condições anteriores, aumentando o ângulo para 20°. Muitas diferenças podem ser observadas nessas imagens. A quantidade de líquido em contato com as paredes cresceu substancialmente, devido aos dois mecanismos, de projeção e de revestimento. A escória foi ejetada pelas paredes, como indicado nas áreas cinzentas.

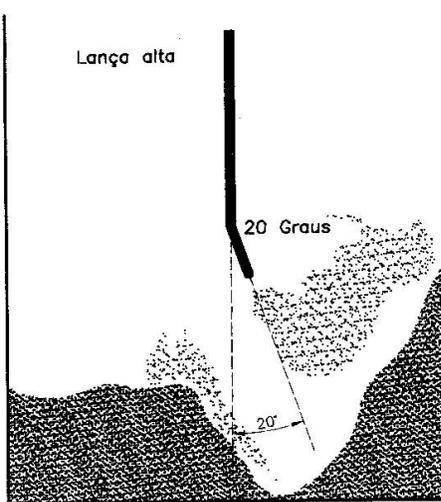


FIGURA 3.29 – Imagem de jato de 20 graus, com escória artificial de 30 centipoise de viscosidade, com aumento da projeção de escória.

Fonte: PEALESS, 1996.

### 3.7.10 – Altura da lança

A FIG. 3.30 mostra os efeitos da redução da altura da lança, mantendo as outras variáveis, com menor projeção de escórias. Quando a lança está próxima do banho, é formada uma grande zona de recirculação. Diminuindo a distância da lança até o banho, parte da energia é usada na recirculação dentro da cavidade, mostrando a importância de ajustar a altura da lança sobre o banho.

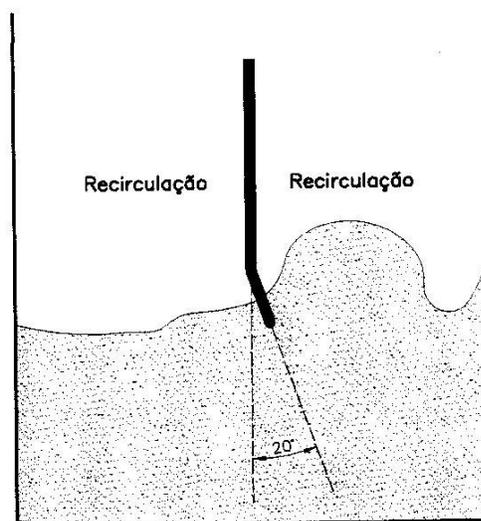


FIGURA 3.30 – Mesmas condições anteriores, mostrando o efeito da lança muito baixa, com recirculação.

Fonte: PEALESS, 1996.

### 3.7.11 – Viscosidade

A FIG. 3.31 mostra a imagem obtida com o sopro a 20° com a lança na altura de 5cm do banho, sobre água, com a viscosidade reduzida para 1 centipoise. O jato sobre um líquido de menor viscosidade resulta em mais movimento do banho e menor estabilidade na região da cavidade, aumentando o número de pontos no fundo da cavidade e a projeção na cavidade e nas paredes.

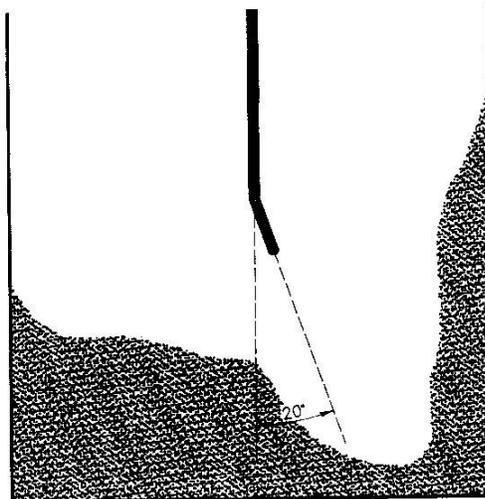


FIGURA 3.31 – Efeito da redução da viscosidade para um centipóise, com muita projeção acima da cavidade.

Fonte: PEALESS,1996

### 3.7.12 – Modelos tridimensionais

Muitas usinas foram bem sucedidas em desenvolverem, por tentativas, procedimentos capazes de protegerem os revestimentos refratários, baseadas em ensaios empíricos de errar ou acertar, com um longo tempo de aprendizado. Estudando melhor os ângulos dos furos, as alturas das lanças, a viscosidade das escórias, é possível melhorar o rendimento do processo em cada caso, tanto nas usinas existentes, como para novos projetos.

Embora o modelo bidimensional seja uma importante ferramenta para estudar os efeitos de um jato simples sobre um banho de escória, a geometria não favorece estudar os efeitos de lanças com muitos furos, bem como as interações entre os vários jatos. Os estudos estão sendo realizados em um modelo tridimensional de pexiglass. Ar comprimido é soprado através de uma lança vertical sobre a escória sintética. A lança

permite soprar de qualquer altura sobre o banho. Podem ser usadas lanças de vários furos, para os projetos de *slag splash* como na (FIG. 3.32).

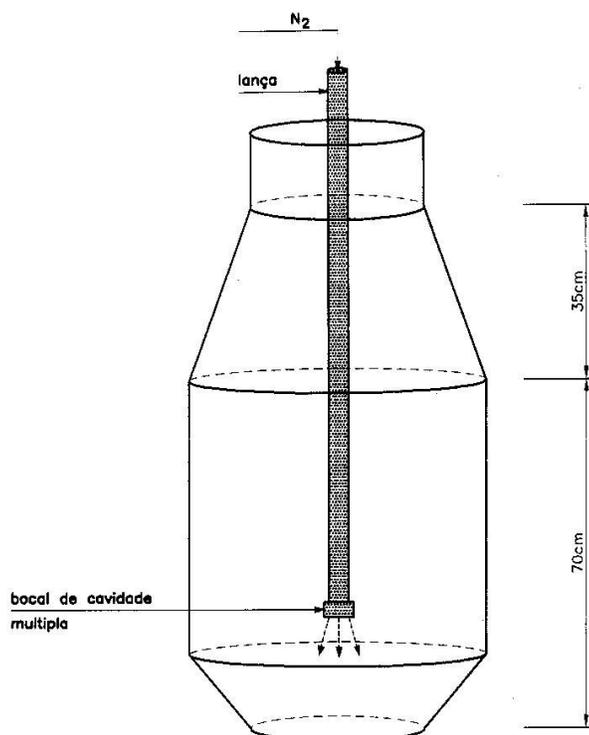


FIGURA 3.32 – Modelo do convertedor tridimensional em pexiglass.

Fonte: PEALESS, 1996.

### 3.8 - Reatividade da Cal

A Revisão Bibliográfica anterior enfatizou a velocidade das reações dos processos com oxigênio, que aumentaram ainda mais nos últimos dez anos, com novos e mais agressivos processos, como o COJET, reduzindo os tempos das corridas, mas aumentando o ataque sobre os refratários. Ficou evidenciada a necessidade de usar cal, magnésiana ou calcítica, de alta velocidade inicial de reação, ou alta reatividade inicial, para formar as escórias e proteger os revestimentos refratários, mesmos os refratários

especiais de últimas e das mais avançadas tecnologias, do ataque erosivo dos óxidos formados, como sílica e ferro divalente.

Entre 1960 e 1980 foram realizadas em todo o mundo muitas tentativas e pesquisas para prolongar a duração dos refratários básicos, publicando-se muitos trabalhos sobre os mecanismos de erosão, corrosão e dissolução dos revestimentos pela ação das escórias, (KIMITSU, 1977) consagrando-se o conceito de elevar o teor de magnésio nas escórias, porém causando atrasos na produção, devido aos maiores tempos de formação das escórias magnesianas.

Os operadores das aciarias evitam o uso de cal magnesianas, alegando, com razão, atrasos na operação dos fornos, comparando com o bom desempenho e os menores tempos da cal calcítica. Em boas condições de mercado siderúrgico, como no ano de 2004, preferem até sacrificar os revestimentos refratários, em favor de maior velocidade de formação da escória de grande fluidez, com o uso de fluorita.

Tais práticas são danosas com a fluorita apresentando linhas de eutético, fusão e amolecimento (SEGADAES, 1997) na temperatura de  $1150^{\circ}\text{C}$ . Isto significa que os refratários dolomíticos e mesmos os magnesianos, bem mais caros, começam a fundir, na interface escória-refratário, antes do início da operação, até com o carregamento do ferro gusa líquido, na faixa de  $1400$  a  $1500^{\circ}\text{C}$ . A fluorita é um dos minerais estratégicos no mundo, indispensável, e com uso crescente, nas indústrias de vidros, cerâmicas, tratamento de água, e principalmente na indústria de alumínio.

Na Segunda Guerra Mundial a primeira atitude belicosa dos Estados Unidos foi invadir a Groelândia, mesmo sem declarar guerra contra a Dinamarca, ocupando as minas de fluorita e outros minérios, como a criolita (fluoreto de sódio, cálcio e alumínio). O uso de fluorita vem sendo reduzido na siderurgia brasileira, ficando restrito para alguns aços especiais. Para enfrentar estes desafios, os fabricantes desenvolveram os refratários impregnados de carbono residual (SEGADAES, 1997), com grandes investimentos e maiores custos, além de usarem substâncias que punham em risco a saúde ocupacional dos operários, sujeitos a leucopneia, câncer do sangue, com o benzeno solúvel.

Surgiram também os problemas ambientais. Conforme citado na Introdução, o inventor dos refratários básicos, de dolomita ou magnésio, Sidney G. Thomas faleceu aos 35 anos, por seus trabalhos com muitos tipos de alcatrão (ALMOND, 1981).

Mesmos os refratários de cromita ou magnesianos enriquecidos em cromita, cromo – magnesianos são vulneráveis ao ataques químicos das escórias silicosas e ferruginosas, contendo FeO, ferro divalente (YAMAGUSHI, 1976), nos minutos iniciais da formação das escórias. A cromita é também outro mineral estratégico, para aços especiais, aços refratários, para indústrias militares, aeronáutica, aeroespacial. As reservas são pequenas e mais recomendadas para indústrias de ferro-ligas. As cromitas mais puras e adequadas para as fábricas de refratários ocorrem em regiões politicamente instáveis. Tais considerações são indispensáveis para concluir que os esforços da indústria de refratários em pesquisas e investimentos para melhorar a qualidade dos produtos nos últimos 30 anos foram consideráveis, mas elevando bastante os custos finais, quando comparados aos tradicionais tijolos de cal magnésiana do início do século (PRANGE, 1986).

Melhorar apenas a qualidade dos tijolos aumenta os custos dos refratários, sem alcançar a meta mundial de 10.000 corridas por revestimento refratário, que ainda não foi alcançada no Brasil. A dolomita existe também no mundo todo, sem problemas estratégicos de abastecimento. Quando o mercado de aço fracassava, diminuía os pedidos, o ritmo de uso dos fornos ficava menor e tornou-se possível cuidar melhor dos refratários, com escórias mais protetoras, saturadas em MgO. Notou-se claramente a menor reatividade da cal dolomítica, comparada com a cal calcítica, com ou sem adições de fluorita.

A agressividade das escórias dos processos de fabricação de aços em convertedores LD é associada à capacidade de dissolver os diferentes componentes dos refratários, especialmente magnésio – MgO. A adição de magnésio sob a forma de calcário dolomítico natural ou calcinado, como cal magnésiana, permite reduzir o ataque dos refratários por corrosão, desde que sejam usadas matérias-primas com as respectivas velocidades de reação necessárias aos processos metalúrgicos. A partir de 1990 a

divisão PRAXAIR –WHITE MARTINS desenvolveu e patenteou tecnologias de proteção dos revestimentos refratários (SARDINHA, 1997), com escórias ricas em MgO, sopradas com nitrogênio.

Porém, sumiram dos congressos e das revistas técnicas, publicações ou artigos sobre o aumento da duração dos revestimentos básicos, com o último trabalho publicado em 1986, na Revista Metalurgia da ABM (CARVALHO, 1986). Desapareceram informações recentes sobre o uso de dolomitas, naturais ou calcinadas, como forma de aumentar a vida dos revestimentos, por causa destas tecnologias patenteadas pela PRAXAIR, que exigem cal magnesiana de alta reatividade, em curtos intervalos de tempo, de 1 a 3 minutos, para não atrasarem os planos de produção e serem viáveis economicamente. Com os progressos tecnológicos, os tempos de reação e elaboração das escórias dos processos metalúrgicos diminuíram muito, sendo inferiores a 30 minutos no caso da fabricação do aço. Entretanto, as adições de grandes volumes da cal dolomítica provocaram atrasos na formação das escórias, resultando em tempos maiores, com perda de produção (LIMA, 2000), fato que foi explicado pela menor velocidade de dissolução do óxido de magnésio, comparado com o óxido de cálcio.

A bibliografia (HAYDT, 1988) mostra que, na fabricação do aço, nos primeiros minutos de sopro de oxigênio, ocorrem importantes reações exotérmicas, como a queima do silício, aumentando a temperatura e formando compostos altamente agressivos aos revestimentos refratários, como sílica livre e wustita (FeO – ferro divalente). Também é evidente a necessidade de estudar a REATIVIDADE INICIAL das amostras de cal.

Os testes de reatividade precisam qualificar as amostras em seus aspectos de reatividade, nos minutos iniciais, quando ocorre maior liberação de energia a maior liberação de energia, conforme a literatura (BOYNTON, 1990).

Os testes de laboratório para medir as velocidades de reação da cal são padronizados:

- TESTE WUHRER, são medidos os consumos de ácido clorídrico para neutralizar a amostra examinada, durante 10 minutos, em pH igual a 7;

- TESTE ASTM, são medidos os aumentos de temperaturas na formação dos hidróxidos de cálcio e magnésio, até atingir a estabilidade térmica, por 30 minutos.

Não existem dados publicados, medindo a menor dissolução do MgO comparado com CaO, no mesmo intervalo de tempo. Uma primeira investigação é determinar as diferenças de solubilidade entre o CaO e MgO nos minutos iniciais, no testes com água destilada- ASTM e ácido clorídrico- WUHRER.

### **3.8.1 – Reatividade da cal – Norma ASTM - ÁGUA DESTILADA**

Uma substância é dita quimicamente ativa quando é capaz de provocar uma reação. A reatividade é medida pela velocidade com que a reação é processada. Os ensaios de reatividade permitem também realizar os controles de qualidade da cal, de fabricação própria ou comprada de fornecedores externos. Para a produção de cal hidratada ou argamassa é interessante observar a reação "água + cal" acompanhando a evolução da temperatura do sistema, com testes padronizados, como o ASTM-C-110-76. Como mostrado na FIG. 3.33 o método ASTM-C-110-76 consiste em uma garrafa térmica especial ou FRASCO CALORIMÉTRICO “DEWAR” com tampa, provido de um agitador mecânico e de um termômetro. A amostra de cal virgem, na granulometria da peneira 6 (abertura 3,35mm) é adicionada ao frasco na temperatura de 24°C para a cal calcítica e 40°C para a dolomítica, cuja reação é mais lenta. Agita-se com 300rpm.

A primeira leitura é feita 30 segundos após o início do ensaio. Depois são feitas com intervalos de um minuto até conseguir alcançar a temperatura máxima de hidratação. Os resultados obtidos são: elevação total da temperatura; elevação da temperatura em 30 segundos; tempo total em minutos, até a temperatura se estabilizar; curva de extinção ou CURVA DE REATIVIDADE (aumento de temperatura x tempo). Por esse método, a cal pode ser classificada como: altamente reativa (reação total antes de 10 minutos); meio reativa (reação total entre 10 e 20 minutos); pouco reativa (reação total acima de 20 minutos).

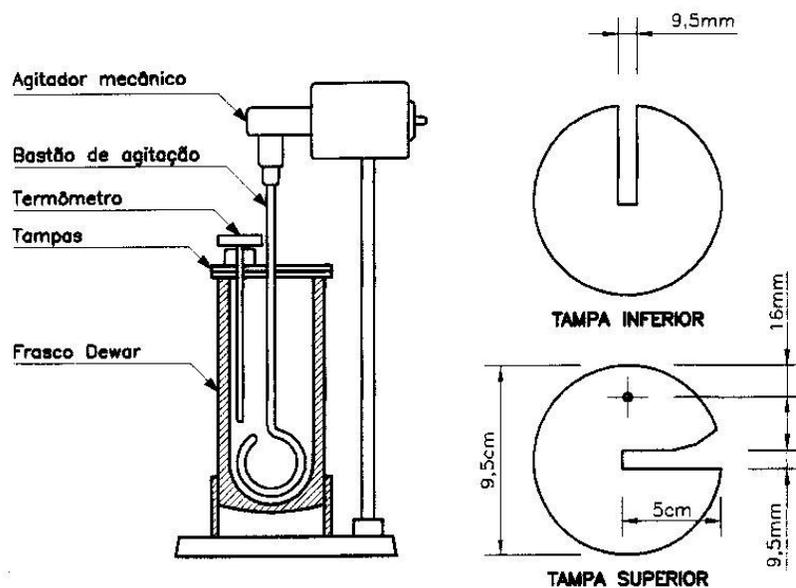


FIGURA 3.33 – Equipamento de determinação da reatividade ASTM C110-76.  
Fonte: CINCOTTO, 1990.

A decomposição dos carbonatos é favorecida por temperatura elevada por muito tempo mas pode prejudicar a porosidade e reatividade. Para cada tipo de forno de calcinação existe uma temperatura ótima específica. No caso da cal virgem é conveniente que as reações sejam completas, sem óxidos livres residuais, cuja hidratação posterior venha a causar outros problemas. O máximo teor de óxidos de cálcio e de magnésio é obtido por decomposição total dos carbonatos. Pela mesma razão, a finura tem influência sobre a velocidade das reações. A granulometria da amostra é padronizada nos ensaios de reatividade, quando essa velocidade de reação é medida.

### 3.8.2 – Reatividade da cal – TESTE WUHRER – ÁCIDO CLORÍDRICO

O teste padronizado pela norma ABNT-9196/85 consiste na medida da neutralização da alcalinidade liberada pela reação da cal virgem com ácido clorídrico 4N. As condições do ensaio (FIG. 3.34) impedem que o ácido dissolva a parte inerte da amostra e suas impurezas. Dois litros de água destilada são colocados em um recipiente com agitação e indicador fenolftaleína, a 40°C, mais 50 gramas de cal na granulometria de 2 a 10mm. A

cal se hidratará, formando uma base que será neutralizada pelo HCl, cujo volume, em centímetros cúbicos, gasto em 10 minutos, mede a reatividade da cal. Os óxidos devem reagir totalmente. O óxido de cálcio é mais reativo do que o óxido de magnésio. As TAB. III.8 e III.9 mostram as propriedades de dois tipos de cal.

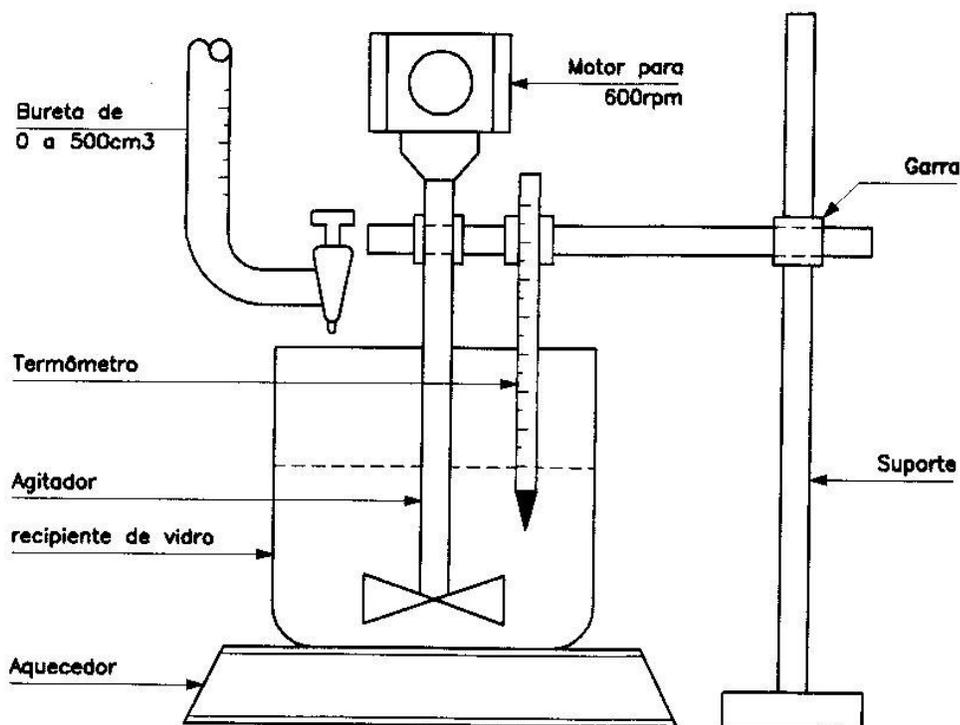


FIGURA 3.34 – Determinação da reatividade WUHRER.  
Fonte: CINCOTTO, 1990.

TABELA III.8  
Qualidade da cal comercial.

| ITEM                    | CAL CALCÍTICA | CAL DOLOMÍTICA |
|-------------------------|---------------|----------------|
| % CaO                   | 92 (mínimo)   | 54 (mínimo)    |
| % MgO                   | Isento        | 28 (mínimo)    |
| % PPC                   | 4 (máximo)    | 12 (máximo)    |
| Ppm Enxofre             | 800 (máximo)  | 800 (máximo)   |
| Ppm Fósforo             | 500 (máximo)  | 500 (máximo)   |
| Granulometria           | Acima de 20mm | acima de 20mm  |
| Reatividade(10 minutos) | 380ml de HCl  | 210ml de HCl   |

Fonte: FUENTES, 1995.

TABELA III.9  
Características da cal virgem.

| TIPOS DE CAL       | ITEM  | CALCÍTICA | DOLOMÍTICA | MAGNESIANA |
|--------------------|-------|-----------|------------|------------|
| Fórmula            |       | CaO       | CaO.MgO    | MgO        |
| Peso molecular     | g/mol | 56.08     | 96.40      | 40.32      |
| Ponto de fusão     | °C    | 2.570     | ---        | 2.800      |
| Índice de refração | ---   | 1,838     | ---        | 1,736      |
| Solubilidade 0°C   | g/l   | 1,40      | ---        | 0.0068     |
| Solubilidade 100°C | g/l   | 0,54      | ---        | 0.0030     |
| Ângulo de Repouso  | graus | 50        | ---        | 55         |
| % CaO puro         | 100   |           | 58,17      |            |
| % MgO puro         |       |           | 41,83      | 100        |

Fonte: FUENTES, 1995.

### 3.8.3 – Comentários aos dois testes de reatividade da cal

Os testes desenvolvidos para aplicações da cal na metalurgia, em fornos de altas temperaturas, revelaram-se mais caros e demorados do que os métodos citados, para o acompanhamento e controle de qualidade da cal nos processos metalúrgicos. Esses testes de altas temperaturas são feitos em usinas-piloto, verdadeiros fornos em miniatura e provaram muita utilidade em pesquisas da interface escória – refratários, bem como no desenvolvimento de refratários especiais. Pouco contribuíram para testes de reatividade de cal, que continua sendo medida com água destilada e ácido clorídrico.

Os testes usados na medição da velocidade de reação da cal, o alemão, recomendado pela Norma ABNT-1805-13-003 e o método americano, recomendado pela Norma ASTM – C-110-76 são usados na determinação da reatividade da cal para processos químicos, tratamento de água, hidratação, indústrias de papel, alimentos, açúcar, etc. Porém, as informações finais, são demoradas, para tempos de sopro de oxigênio muito rápidos (15 minutos atualmente) e não esclarecem sobre os minutos iniciais das reações:

- Tempo de 30 minutos: Teste americano, Norma ASTM-C-110-76, com temperaturas obtidas durante os trinta minutos ou até estabilizar a temperatura de hidratação;
- Tempo de 10 minutos: Teste WUHRER com dez minutos de teste em ácido clorídrico, no caso da norma ABNT-1805-13-003. É muito eficiente para a cal de alta pureza, cal branca, sem os contaminantes, especialmente ferro e manganês, que tornam a cal escura, dificultando a observação visual do ponto de transição do indicador fenoftaleína, de vermelho ou rosado para branco (CINCOTTO, 1990).

Quando a cal não é branca, devido às impurezas, o teste WUHRER fica difícil de ser reproduzido por operadores diversos, em laboratórios diferentes. As impurezas, que desclassificam a cal para finalidades onde a alvura é indispensável, como nas indústrias de papel ou farmacêuticas, são muito interessantes na fabricação das escórias metalúrgicas, onde o ferro e o manganês baixam os pontos de fusão das matérias-primas ou até aceleram a escorificação. Calcários ricos em elementos alcalinos também dificultam os testes padronizados de medições da reatividade da cal, porque os componentes alcalinos podem vitrificar-se durante a calcinação, impedindo a hidratação no teste ASTM, ou retardando o consumo de ácido clorídrico no teste WUHRER.

O uso de pH metros melhora as condições do teste WUHRER, eliminando a observação visual, porém a custos maiores, por causa das trocas dos aparelhos danificados durante os testes nos líquidos e lama de cal em agitação, a 400 rotações por minuto, quebrando as pequenas pedras e a suspensão de cal hidratada. Essas considerações destacam a importância de conhecer melhor as propriedades da cal para formação das escórias, inicialmente, durante os primeiros minutos das reações.

#### **3.8.4 – Comentários sobre liberação de energia nos testes**

A TAB. III.10 mostra a maior liberação de energia pelo cálcio, em todas as reações, comparadas com o magnésio.

TABELA III.10  
Energia de formação – kcal/mol a 25 °C.

| Composto            | Delta H  | Delta F |
|---------------------|----------|---------|
| CaO                 | - 151,70 | -144,30 |
| MgO                 | -143,84  | -136,17 |
| Diferença           | -7,86    | -7,13   |
| CaCO <sub>3</sub>   | -289,50  | -270,80 |
| MgCO <sub>3</sub>   | -261,70  | -241,70 |
| Diferença           | -27,80   | -29,10  |
| Ca(OH) <sub>2</sub> | -235,58  | -213,90 |
| Mg(OH) <sub>2</sub> | -221,90  | -200,17 |
| Diferença           | -33,68   | -13,73  |
| CaCl <sub>2</sub>   | -190,60  | -179,80 |
| MgCl <sub>2</sub>   | -153,22  | -143,77 |
| Diferença           | -36,38   | -36,03  |

Fonte: PERRY, 1995.

Para os cálculos das reações que permitem medir a REATIVIDADE das amostras de cal são úteis os valores de Energia Livre e Calor de Formação nas reações de hidratação (teste ASTM) e com ácido clorídrico (teste WUHRER). A comparação dos valores tabelados permite concluir que as reações com o cálcio liberam mais energia do que aquelas com o magnésio. Significa também maior lentidão na dissolução do magnésio, na água destilada (Teste ASTM) ou no ácido clorídrico (teste WUHRER) e, conseqüentemente, na formação das escórias.

### 3.8.5 – Um acréscimo construtivo ao ESTADO DA ARTE na reatividade inicial

Cincotto (1990) é o mais notável trabalho de conhecimento da indústria da cal brasileira, referência obrigatória para qualquer trabalho, detalhando e caracterizando numerosas amostras do Estado de São Paulo. A maioria das aplicações da cal, magnésiana ou calcítica, na construção civil ou nas indústrias químicas, papel, tratamento de água, dispensam a reatividade inicial muita alta, exigindo-se na maioria

dos casos outras propriedades como pureza, finura e brancura. Este aspecto da reatividade inicial ainda não foi examinado com a profundidade exigida pelos curtos intervalos de tempo das reações provocadas pelas novas técnicas introduzidas na Metalurgia, principalmente nas aciarias a oxigênio.

Cincotto (1990, p. 146) apresenta diversos gráficos dos testes de reatividade, onde são mostrados os picos de consumo, antes do terceiro minuto, com muitos gráficos e tabelas com resultados do teste WUHRER com amostras de cal, de várias origens e processos de calcinação. Com efeito, as próprias medições de Cincotto (1990) induzem naturalmente a um maior detalhamento da Reatividade Inicial, realçando as medições nos três minutos iniciais. Os dois testes de medidas de reatividade, WHURER, com ácido clorídrico e ASTM, com água destilada, em verdade, são testes de medidas de liberação de energia da amostra, atacada com água destilada-ASTM ou ácido clorídrico-WUHRER.

Em todos os testes publicados (CINCOTTO, 1990) nos 3 minutos iniciais a liberação de energia variou de 40 a 60% do total liberado. Naturalmente, não era objetivo daquela importante tese pesquisar a reatividade inicial das amostras. Na construção civil e nas indústrias químicas interessam muito mais os resultados finais dos testes de reatividade.

Os aspectos da reatividade inicial não foram destacados na tese citada. Estes gráficos e tabelas podem ser detalhados em seus minutos iniciais, para chamar a atenção para a *reatividade inicial*, que está sendo muito exigida nas operações rápidas dos modernos fornos a oxigênio.

Outros gráficos e tabelas da tese citada mostram os picos de consumo do ácido clorídrico nos três primeiros minutos do teste. Por economia da exposição, foi selecionado apenas um teste da reatividade da professora CINCOTTO. No exemplo apresentado a seguir na TAB. III.11, embora o teste todo alcance 10 minutos, 52% da energia é liberada em 3 minutos de ataque da amostra por ácido clorídrico.

Como contribuição ao *estado da arte*, todos os gráficos da tese da professora CINCOTTO bem como as publicações em congressos e revistas especializadas, poderiam mostrar também as derivadas das variações de energia, minuto a minuto, destacando as reatividades iniciais. A reatividade inicial pode ser destacada, em vários tipos de gráficos, conforme as FIG. 3.35 a 3.39. Os eixos horizontais representam os tempos, de 1 até 10 minutos. Os eixos verticais representam os volumes de ácido clorídrico HCl - 4N consumidos no teste WUHRER, em escalas diferentes, destacando a reatividade inicial.

TABELA III.11  
Reatividade WUHRER (volumes em mililitros de ácido clorídrico – HCl – 4N).

| <i>Minutos</i>           | <i>1</i> | <i>2</i> | <i>3</i> | <i>4</i> | <i>5</i> | <i>6</i> | <i>7</i> | <i>8</i> | <i>9</i> | <i>10</i> |
|--------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| Volumes HCl<br>FIG. 3.36 | 15       | 20       | 190      | 265      | 305      | 340      | 350      | 355      | 360      | 365       |
| Logaritmo<br>FIG. 3.37   | 1,17     | 1,30     | 2,27     | 2,46     | 2,48     | 2,53     | 2,54     | 2,55     | 2,55     | 2,56      |
| Derivada<br>FIG. 3.38    | 0,1      | 5        | 170      | 75       | 40       | 35       | 10       | 5        | 5        | 5         |
| %acumulada<br>FIG. 3.39  | 4        | 8        | 52       | 73       | 84       | 93       | 95       | 97       | 98       | 100       |
| <i>Minutos</i>           | <i>1</i> | <i>2</i> | <i>3</i> | <i>4</i> | <i>5</i> | <i>6</i> | <i>7</i> | <i>8</i> | <i>9</i> | <i>10</i> |

Fonte: CINCOTTO, 1990.

A FIG. 3.35 é a representação convencional da TAB. III.12, usada normalmente em todas publicações, com os valores da escala vertical em mililitros HCl – 4N.

TABELA III.12  
Reatividade WUHRER- decimal.

| minutos     | 1  | 2  | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  |
|-------------|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Volumes HCl | 15 | 20 | 190 | 265 | 305 | 340 | 350 | 355 | 360 | 365 |

Fonte: CINCOTTO, 1990.

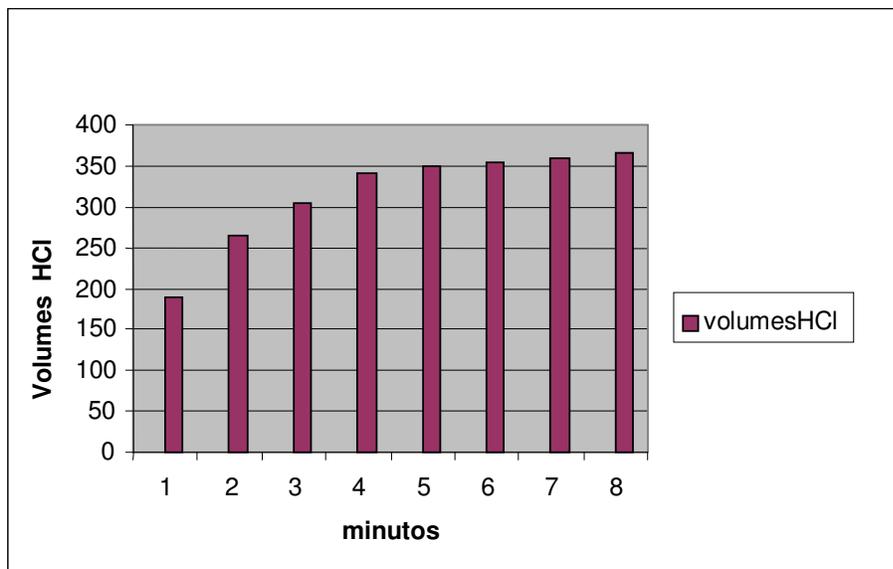


FIGURA 3.35 – Reatividade Wührer – escala decimal de volumes.

Fonte: CINCOTTO, 1990.

### Logaritmos

Para destacar a reatividade inicial, na FIG. 3.36 foi realizada a *anamorfose*, isto é, modificação da escala para destacar um fato das medições, da FIG. 3.35, com a mesma escala horizontal de minutos e tomando os logaritmos dos volumes em mililitros de HCl – 4N para os valores da escala vertical, conforme TAB. III.13.

Para incluir o gráfico, numa só figura do formato A4, os valores dos logaritmos dos volumes em mililitros de HCl - 4N foram multiplicados por 100. Exemplo:  $100 \times \log 190 = 100 \times 2,278 = 227,8$  (tempo 3 minutos).

TABELA III.13  
Reatividade WUHRER – logaritmo.

| Minutos   | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| MI - HCl  | 15    | 20    | 190   | 265   | 305   | 340   | 350   | 355   | 360   | 365   |
| Logaritmo | 1,176 | 1,301 | 2,278 | 2,469 | 2,484 | 2,531 | 2,544 | 2,549 | 2,556 | 2,562 |
| X 100     | 117,6 | 130,1 | 227,8 | 246,9 | 248,4 | 253,1 | 254,4 | 254,9 | 255,6 | 256,2 |

Fonte: CARVALHO, 2004.

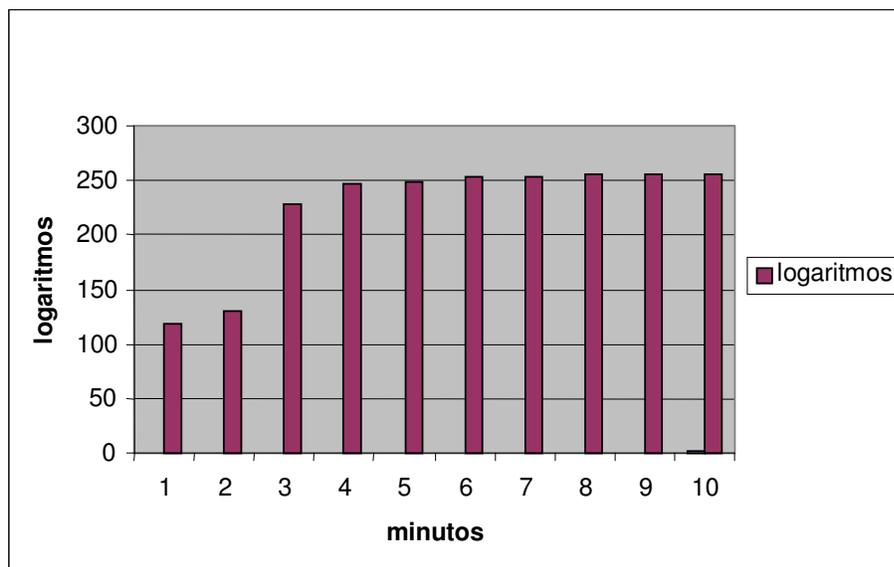


FIGURA 3.36 – Escala logaritmo de volumes.  
Fonte: CARVALHO, 2004.

#### *Porcentagens Acumuladas*

A FIG. 3.37 representa a TAB. III.14 com as porcentagens acumuladas dos volumes de ácido clorídrico consumidos, minuto a minuto.

Consumiram em 3 minutos, 52% do volume total - 365ml de HCl - 4N, consumidos com 10 minutos. Com 5 minutos, consumiram 84% do total.

TABELA III.14  
Reatividade WUHRER - % acumulada.

| Minutos  | 1  | 2  | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10   |
|----------|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| MI-HCl   | 15 | 20 | 190 | 265 | 305 | 340 | 350 | 355 | 360 | 365  |
| Acumulad | 4% | 8% | 52% | 73% | 84% | 93% | 95% | 97% | 98% | 100% |
| a        |    |    |     |     |     |     |     |     |     |      |

Fonte: CARVALHO, 2004.

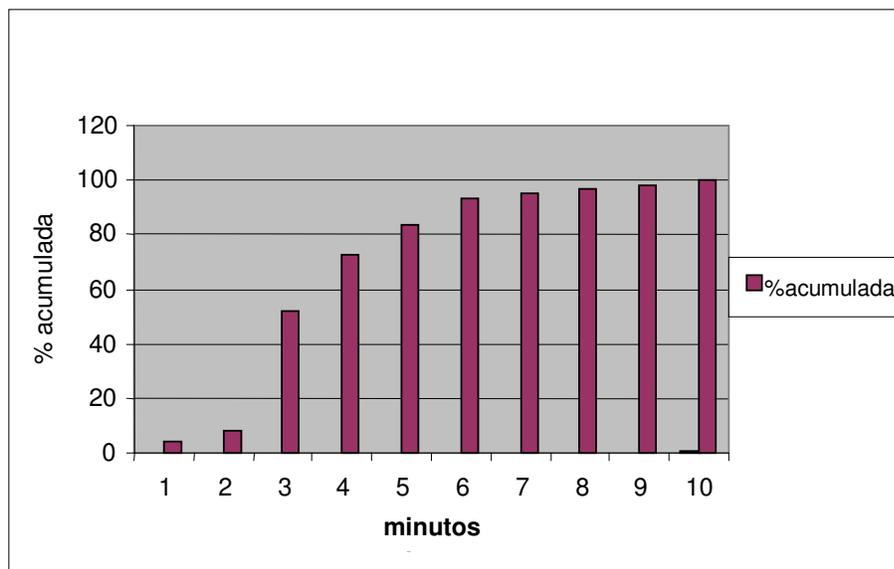


FIGURA 3.37 – Escala percentagens acumuladas.

Fonte: CARVALHO, 2004.

### *Derivadas*

A FIG. 3.38 mostra a TAB. III.15 de reatividade da amostra, com a escala vertical das derivadas dos valores em mililitros de ácido clorídrico, isto é, a diferença entre cada volume e o volume anterior, minuto a minuto. Fica bem evidenciado o pico de consumo de ácido clorídrico entre 2 e 3 minutos. O valor da derivada inicial é considerado 0,1 para construção do gráfico.

TABELA III.15  
REATIVIDADE WUHRER – derivadas.

| minutos  | 1   | 2  | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  |
|----------|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| volumes  | 15  | 20 | 190 | 265 | 305 | 340 | 350 | 355 | 360 | 365 |
| derivada | 0,1 | 5  | 170 | 75  | 40  | 35  | 10  | 5   | 5   | 5   |

Fonte: CARVALHO, 2004.

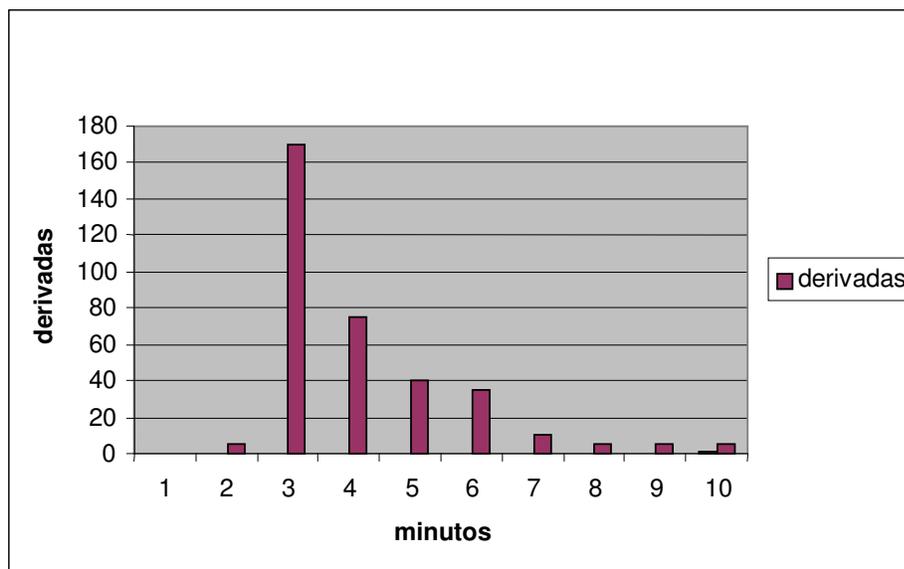


FIGURA 3.38 – Escala derivada dos volumes.  
Fonte: CARVALHO, 2004.

Numa avaliação de autocrítica da *anamorfose* da escala vertical dos três gráficos, o gráfico de derivadas destacou melhor a reatividade inicial, entre o segundo e terceiro minuto do teste WUHRER, comparado com o gráfico convencional.

A FIG. 3.39 mostra a comparação entre o gráfico convencional e o gráfico das derivadas, conforme a TAB. III.16. A escala vertical representa as diferenças de volume de ácido clorídrico, minuto a minuto, e a escala horizontal representa os minutos.

TABELA III.16  
REATIVIDADE WUHRER – comparação derivadas / volumes.

| minutos   | 1   | 2  | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  |
|-----------|-----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| derivadas | 0,1 | 5  | 170 | 75  | 40  | 35  | 10  | 5   | 5   | 5   |
| volumes   | 15  | 20 | 190 | 265 | 305 | 340 | 350 | 355 | 360 | 365 |

Fonte: CARVALHO, 2004.

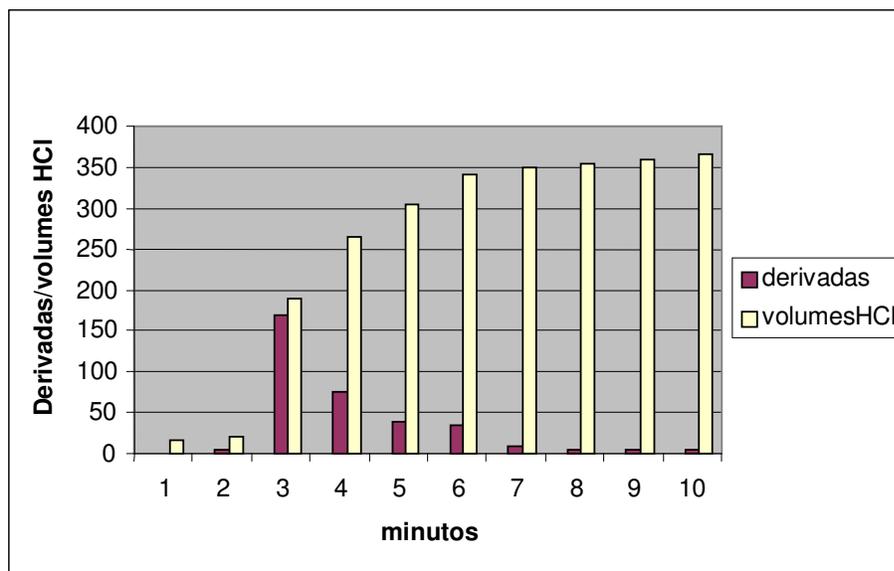


FIGURA 3.39 – Comparação dos gráficos derivadas/ volumes.  
 Fonte: CARVALHO, 2004.

### 3.9 – Granulometria Laser

A microestrutura do carbonato como aparece em natureza é fundamental no desempenho da reatividade resultante, da cal ou cal magnésiana, e pode ser conhecida pela classificação de Folk (1962), ainda mesmo no campo, pelos geólogos, exploradores e operários na procura das formações com *micrita*, a lama de calcário, ou com poucos grãos finos, abaixo de 10 micrometros, indício de deposição a longo prazo geológico, em águas tranqüilas, sem presença dos cristais macroscópicos, nem grãos médios ou muito grandes, acima de 40 micrometros. A reatividade pode ser avaliada ou prevista em reatividade alta, média ou baixa pela observação da microestrutura e tamanho do grão do carbonato, ainda na fase de pesquisa no campo. Nas lavras de calcário o planejamento anual é precedido da avaliação por microscópio das amostras colhidas nos aforamentos e sondagens das bancadas para definir as frentes de trabalho.

As amostras são classificadas na observação em microscópio pela ausência de grãos (*micrita*), ou com grãos finos, no máximo com diâmetros de 10 micrometros. Antes das

análises químicas, as amostras são calcinadas em muflas a  $1100^{\circ}\text{C}$  por 1 hora, para verificar a *crepitação*, pelo aparecimento de trincas e desagregação das amostras, conforme mostrado na FIG. 3.7 da Revisão Bibliográfica. Para conhecer a reatividade, as amostras que produzirem cal branca são submetidas ao teste Wuhrer, de ácido clorídrico. As amostras que produzirem cal negra são submetidas ao teste ASTM, com água destilada. Os testes de reatividade são interpretados, conforme os padrões conhecidos das fábricas de fornecimentos anteriores para o mercado consumidor.

Os testes de reatividade, bem como as medições das microestruturas dos grãos pelo microscópio ótico permitem então definir, para o planejamento e desenvolvimento das minas (*pedreiras*, como são chamadas nas indústrias de cal e cimento) as frentes de calcários para os várias finalidades: cal de alta reatividade, cal de média reatividade, cal de baixa reatividade, cal para hidratação, construção civil, celulose, pelotização, calcário para cimento, brita ou corretivo de solo).

Para introduzir um critério mais rigoroso e científico do que avaliação visual em microscópio, na parte experimental desta tese foi usado medir o diâmetro mediano (D50%) das partículas de calcário dolomítico no granulômetro de raios laser CILAS (Compagnie Industrielle du Laser) correlacionando depois com as curvas de reatividade alta, média ou baixa da cal dolomítica correspondente. O granulômetro de raios laser também é um equipamento eficaz para trabalhos com carbonatos, calcário, cal, com investimento razoável para fabricantes de cal e consumidores. As outras alternativas para medições da microestrutura como superfície específica, porosímetro de mercúrio BET, BLAINE, microporosidade são de custos de capital e custos operacionais elevados, com equipamentos sofisticados, exigindo pessoal especializado.

Como ocorre nos testes de reatividade WUHRER ou do ácido clorídrico, são muito importantes no caso de cal de alta qualidade, para indústrias de tintas, automóveis, eletrodomésticos, indústrias de sabonetes, dentifrícios, cosméticos, onde são exigidos calcários de micrita pura, lama de calcário, sem grãos. Para calcário e cal, dolomítica ou calcítica, para siderurgia na fabricação de escória magnesiana, protetora de revestimentos refratários, podem ser dispensados. Na metalurgia em geral, existem

situações em que são exigidos testes acurados de superfície específica para cal e calcário, como nas usinas de pelotização e flotação (CINCOTTO, 1990).

Foram esclarecidos também algumas dúvidas, opiniões divergentes sobre os tipos de fornos, verticais ou rotativos, sobre os tipos de resfriadores da cal, resfriadores rotativos ou de sola caminhante, para as indústrias brasileiras, permitindo concluir da importância dos estudos de microestrutura e diâmetro dos grãos para as análises de investimentos, viabilidade econômica, tipo de mercado e consumidores, exigências dos clientes, condições ambientais, etc. Estudos de superfície específica controlam as providências para evitar hidratação no resfriamento, como a umidade do ar, justificando até mesmo o transporte da cal acima de 200<sup>o</sup>C em transportadoras de aço inox, aços refratário, até os silos, também revestidos de refratários e isolantes, para permitir o enformamento a quente, conservando as microestruturas primitivas. A influência dos tipos de fornos, vertical ou rotativo, sobre a reatividade final, foi melhor conhecida, para os calcários que ocorrem no Brasil, pelos trabalhos do IPT, definindo-se então pelo forno misto KVS, da Kennedy Van San, reunindo as vantagens dos dois tipos de fornos, calcinando os dois carbonatos diferentes, cálcio e magnésio: pré-calcinação lenta, no forno de cuba, vertical / calcinação rápida, no forno rotativo, horizontal, sem o risco da cal super queimada. Boynton (p. 17) assinala a influência da área específica da cal nas operações de hidratação, para as finalidades das indústrias químicas, pelotização e construção civil, com valores variando de 0,5m<sup>2</sup>/grama até 17,6m<sup>2</sup>/grama. A contribuição a estes e outros trabalhos é o uso do granulômetro de raios laser CILAS para ensaios de menores custos e aplicações menos exigentes, como no caso atual, da cal e calcários magnesianos, para fabricação de escórias.

Cincotto (1990) apresentou numerosas e valiosas caracterizações de amostras de cal magnésiana e calcítica, com os resultados das medições dos raios médios dos poros e porosimetria de mercúrio, entre as páginas 89 e 114. Os esforços da Professora Cincotto, realizando e publicando mais de 100 resultados de cal produzida com as amostras de calcário calcítico e dolomítico de São Paulo, Paraná e Minas Gerais, são importantes referências para toda a indústria de cal, mas sem encontrar uma correlação com reatividade.

Foram publicados 54 resultados de área específica ( $m^2/\text{grama}$ ) e 40 resultados de raios dos poros (angstrom). Estas pesquisas estimulam as discussões sobre novos testes e normas que permitam conhecer parâmetros e grandezas das matérias primas, além da observação visual, relacionadas com a reatividade, especialmente a reatividade inicial, tão importante para as reações metalúrgicas.

A reatividade da cal nas aciarias é mais importante nos minutos iniciais para neutralizar a sílica formada, e é influenciada pela liberação inicial de energia, uma verdadeira explosão, que ocorre no início das reações, com água ou ácido clorídrico. As medições da reatividade não são ensaios estáticos, porque as amostras de cal são alteradas em seus volumes e formas, logo no primeiro minuto, com o surgimento de muitas trincas, fissuras e até a decomposição das amostras. Naquele tempo o granulômetro a laser CILAS ainda não era disponível. Estava em desenvolvimento operacional e projeto, conforme as patentes 4,299,489 (They, 1981) e 4,497,576 / Caussignac, 1981).

### **3.10 – Patentes Americanas**

Como foi comentado na *introdução*, a partir de 1990, desapareceram dos congressos e revistas os artigos ou trabalhos relativos ao aumento da vida dos fornos de aço, bem como do uso da cal magnésiana e da dolomita na fabricação de escórias protetoras de refratários, ricas em MgO. Foram também encurtados os tempos das reações químicas da fabricação do aço, principalmente pelas novas tecnologias de sopro combinado com argônio ou nitrogênio, bem como lanças injetoras de gases com várias funções, tipo COJET. Com o aquecimento da economia, muitas guerras, mercado chinês, os bons preços para o aço levaram as aciarias a produzirem no volume máximo, nos menores tempos possíveis das reações químicas, inclusive usando fluorita na escória. Cada revestimento de tijolos refratários custa entre 1 a 2 milhões de dólares.

As tecnologias e pesquisas desenvolvidas são então protegidas por patentes depositadas nos Estados Unidos. Foram consultadas as patentes americanas mais recentes sobre o aumento da duração dos revestimentos refratários a partir de 1990, no endereço *uspto.gov*, selecionando-se as patentes que aparecem em duas listas, para análise mais

detalhada, com as palavras – chave: *DOLOMITIC LIME- REACTIVITY- CAL MAGNESIANA- LIMESTONE-KAWASAAKI- WHITE MARTINS- PRAXAIR- SLAG SPLASHING*

São patentes muito novas, até de 2004, que introduzem mais novidades nas tecnologias de prolongar a vida dos revestimentos refratários por mais de 10.000 corridas e ao mesmo tempo conseguem prolongar as proteções da propriedade intelectual por mais 20 anos, até 2024.

Com as palavras-chave SLAG + SPLASHING são 348 patentes.

Com as palavras-chave REACTIVITY + BASIC SLAG são 19 patentes

Com as palavras-chave SLAG SPLASHING + LIME são 16 patentes

Com as palavras-chave HEART + LIME são 473 patentes

28/09/2004 USPTO 6,797,032 *Method for measuring bath level in a basic oxygen furnace to determine lance height adjustment* SWIFT, T. / ISG TECHNOLOGIES INC  
Método para medir a altura do banho líquido no forno de aço . Permite calcular a altura do nível da escória com aparelhos de raios laser e calcular o volume de líquido existente no interior do forno. Por diferença com as leituras feitas no revestimento inicial, permite determinar o volume de desgaste do refratário. Indiretamente, permite medir a reatividade da cal usada, em escala industrial, ao constatar o volume de escória produzida, minuto a minuto e comparar com as corridas anteriores.

15/09/2004 USPTO 6,749,834 *Method and apparatus for therapeutic treatment of respiratory cardiac and other pathologies* FEIN,H.; ZHANG, X.

Novas técnicas e exames clínicos de doenças respiratórias e cardíacas usam cal de alta reatividade para medirem as perdas de umidade (*water losses*) dos pacientes examinados, substituindo, com menos riscos, os testes ergométricos atuais.

21/09/2004 USPTO 6,793,710 *Method for blowing oxygen in converter and top-blown lance for blowing oxygen* SUMI, I; KIKUCHI,Y/ NKK CORPORATION

Método de injetar oxigênio no convertedor com lança de sopro pelo topo. A mesma lança permite soprar o oxigênio ou o gás inerte em operações separadas. O oxigênio é soprado na fabricação do aço e o nitrogênio é soprado na escória magnésiana protetora do revestimento refratário. Exige formação rápida de escória e cal de alta reatividade.

15/09/2004 USPTO 6,749,661 *Method for melting and decarburization of iron carbon melts* SHIVER V. PROCESS TECHNOLOGY INT. INC

Método de fusão e oxidação das ligas de ferro carbono, com injeção de gás em alta velocidade durante a fusão, acelerando a fusão da sucata e aumentando a velocidade de oxidação do carbono e silício. Faz referência à cal nos cuidados com a limpeza da lança de injeção e na exigência de cal de alta reatividade, para neutralizar imediatamente o maior volume de sílica livre produzida pela maior velocidade de oxidação do silício. Não é a maior injeção de gases que destrói os refratários e sim o uso de cal pouco reativa ou sem controle de reatividade, que possa reagir logo com a sílica formada. Destaca a limpeza da escória agarrada na lança. A lança refrigerada com água é um ponto frio dentro do volume do banho de escória magnésiana, muito viscosa, quase solidificando, conforme os diagramas de equilíbrio MgO- CaO – FeO.

9/12/2003 USPTO 6,659,961 *Method and apparatus for measuring pulmonary blood flow by pulmonar exchange of oxygen and inert gas with the blood* ROBINSON, C.; GAVIN, J.B.

A medicina americana vem pesquisando e patenteando métodos, procedimentos e medições mais precisas dos problemas cardio-respiratórios com equipamentos que medem a hidratação da cal de alta reatividade, combinada com hidróxido de sódio.

20/09/2003 USPTO 6,627,256 *Method for slag coating of converter wall* TANAKA, Y.; KITAGAWA, N. / KAWASAKI STEEL

Método para projeção de escória da parede do convertedor. Sopro da escória por lança de nitrogênio no topo do forno para espalhar a escória uniformemente nas paredes. A escória é enriquecida com CaO e MgO dentro do forno, usando a escória da corrida anterior. O controle da qualidade da cal pelas medidas de reatividade é imprescindível, para logo ser formada a segunda escória, grossa e viscosa para proteção dos refratários.

O uso de dolomitas impuras, de alto teor de ferro e manganês, que favorecem a formação da escória protetora, mas dificulta o teste de reatividade com ácido clorídrico, pela pouca precisão do ponto de virada da fenoftaleína rosada, fraca.

31/12/2003 USPTO 6,500,224 *Method for operating a steelmaking furnace during a steelmaking process.* ONLING, C.; GOLDSTEIN, D. / BETHLEHEM STEEL

Método de operação do forno durante o processo de fabricação do aço. Consiste na injeção de gás durante as reações de fabricação do aço com agitação e injeção simultânea de nitrogênio para projetar a escória protetora sobre os refratários.

04/02/2003 USPTO 6,514,312 SMITH, W.; LYNN, J. / BETHLEEM STEEL: *Steelmaking slag conditioner and method:*

Fabrica escória protetora dos revestimentos com a lama reciclada da poeira dos altos fornos. Usam a cal para controlar a umidade da lama e evitar uma rápida evaporação.

30/09/2003 USPTO 6,627,256 *Method for slag coating of convert wall:* TANAKA, Y; KITAGAWA, N. / KAWASAKI STEEL

A projeção de escória é feita pela lança do topo espalhando a escória magnesiana no cilindro e região do munhões. A dolomita e cal dolomítica são usadas para enriquecer a escória até o teor de 8% de MgO. As composições recomendadas são:

34,9% CaO+17,3% MgO(dolomita) e 57,2%CaO+38,7% MgO(cal dolomítica)

02/02/1999 USPTO 5,865,876 *Multipurpose lance* WATKINS, R. GOODSON, K. / LTV STEEL CO.

Reivindica o uso de lança múltipla capaz de injetar dois gases no banho líquido, o oxigênio e um gás inerte. Esta usina LTV conseguiu campanha de 36.000 corridas por revestimento (LIMA, 2000). Sempre deposita novas patentes, com mais novidades e prolongando os direitos protegidos da tecnologia por 20 anos. *Todas as patentes descrevem a necessidade de cal muito reativa, sem definir os valores, nem os testes utilizados. Os seus objetivos são de reduzir os tempos das operações.*

03/06/2003 USPTO 6,572,561 *Respiratory calorimeter* MAULT, J. / HEALTHTECH

Os médicos americanos depositaram muitas patentes sobre o uso de cal de alta reatividade, sem definir valores, para uso em análises clínicas. Neste caso, o calorímetro mede a quantidade de vapor d'água expelido na respiração dos pacientes, comparando com valores tabelados para as pessoas saudáveis. Este calorímetro respiratório é mais eficiente e menos perigoso do que os atuais testes ergométricos, ainda em uso no Brasil. As patentes da medicina americana utilizam as medidas de reatividade da cal para medirem as condições dos pacientes.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 – Pesquisa de Campo

A pesquisa de campo compreendeu a coleta de amostras para análises químicas, físicas e mineralógicas de calcários dolomíticos de Ouro Preto e municípios vizinhos do Quadrilátero Ferrífero (ROLFF, 1950), com amostras coletadas nas antigas bancadas e afloramentos. Os resultados das análises são referidos às amostras. Para conhecer melhor as ocorrências e afloramentos serão necessárias mais amostras e análises. As amostras da BEMIL, na rodovia Ouro Preto- Belo Horizonte foram coletadas depois do britador primário. As amostras de Hargreaves, obtidas no Departamento de Geologia da UFOP (DEGEO) foram analisadas como referências para a *microestrutura euédrica*, cujas amostras crepitam totalmente, tipo fratura explosiva. Também foram coletadas amostras na região de Gandarela, nas jazidas fornecedoras das usinas siderúrgicas, em lavra industrial, entre os municípios de Santa Bárbara, Barão de Cocais e Rio Acima, todos situados no Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais, próximos das ferrovias.

### 4.2 – Preparação das Amostras

Inicialmente, as amostras foram submetidas à secagem em estufas. Depois foram retirados fragmentos de rochas para caracterização mineralógica. O restante foi britado (3,55mm) e homogeneizado em pilhas cônicas alongadas, tipo chevron, com empilhamento manual, com retomada dos quartos de pilha cônica e distribuição na pilha de homogeneização final. Da pilha final foram retiradas as amostras para testes de laboratório e de caracterização.

Foram reservadas amostras de testemunhas de cada pilha final. As análises químicas foram feitas por espectrometria de raios-X e por via úmida. Foram realizados testes de calcinação simples, com relação à crepitação.

A FIG. 4.1 mostra o fluxograma de preparação das amostras.

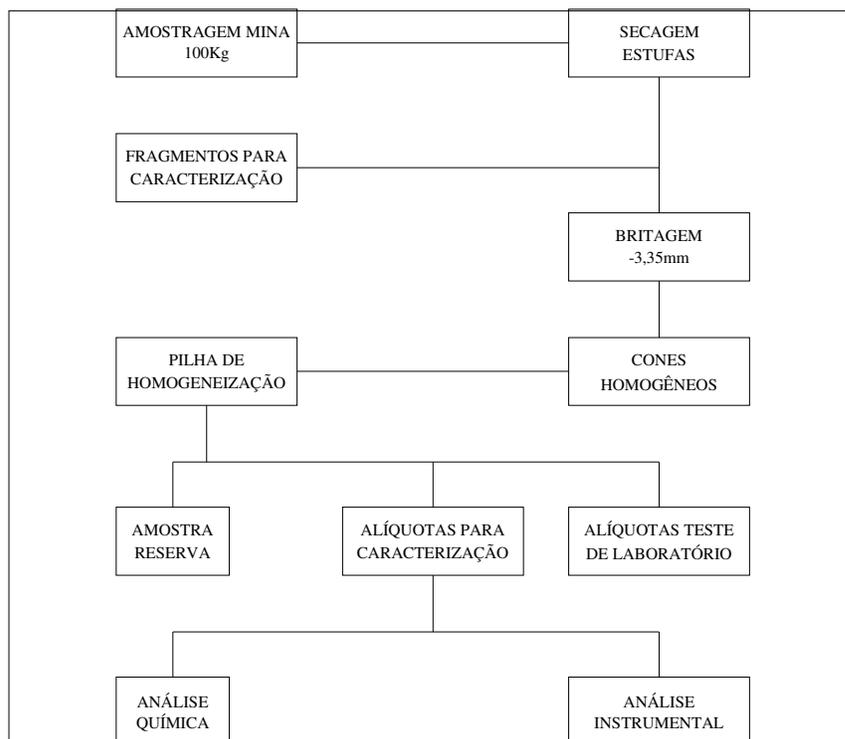


FIGURA 4.1 – Fluxograma de preparação das amostras.  
Fonte: CARVALHO, 2004.

A FIG. 4.2 mostra o fluxograma dos testes.

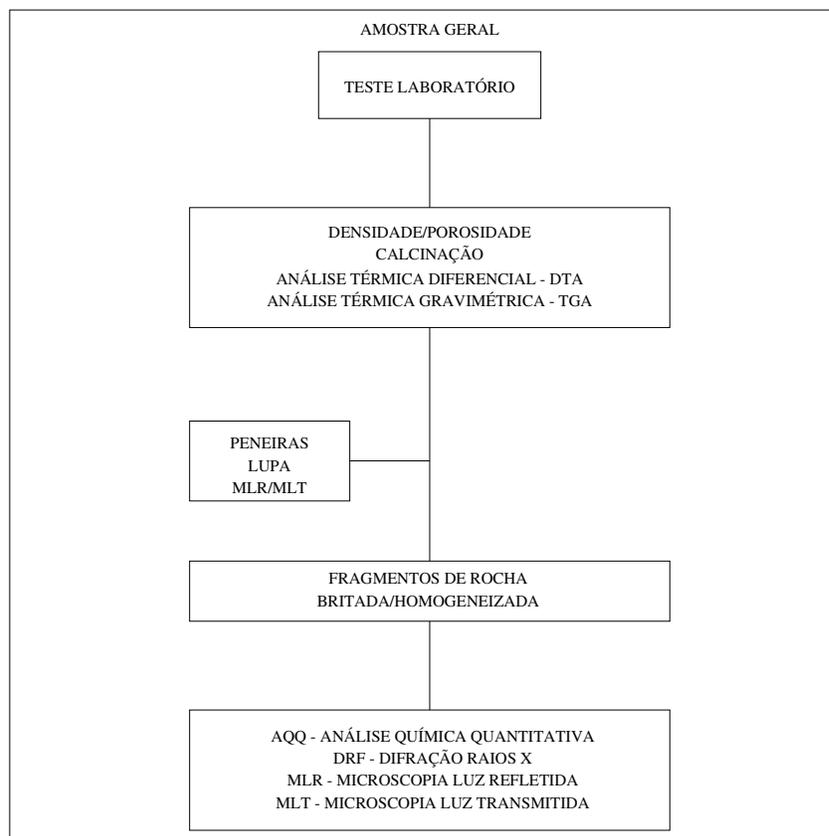


FIGURA 4.2 – Fluxograma de testes.

Fonte: CARVALHO, 2004.

### 4.3 – Metodologia Usada – Teste Wuhrer – Ácido Clorídrico

A prática operacional das usinas siderúrgicas demonstra dificuldades no uso de cal ou calcários magnesianos, visando obter maiores teores de MgO na escória, devido a pouca solubilidade do magnésio, comparado com o cálcio, o que pode provocar atrasos na fabricação das escórias e aumentar o tempo das corridas. Para medir estas diferenças foram estudados os valores da reatividade inicial, destacando a diferença de solubilidade entre os óxidos de cálcio e magnésio durante 3 minutos em ácido clorídrico, teste Wuhrer. Nas reações envolvendo dolomita natural ou calcinada, existe uma concentração de magnésio nos resíduos insolúveis. Pela primeira vez, estão sendo

publicadas as medidas, em relação ao tempo, do ataque de ácido clorídrico, em reações diferenciadas para o cálcio e magnésio, nos três minutos iniciais das reações. Os balanços de massa demonstram existir um enriquecimento de magnésio no resíduo insolúvel, e uma diminuição do teor de magnésio na fração solúvel, comparados com a amostra inicial. Com o cálcio acontece exatamente o contrário, diminuição do teor de cálcio no resíduo insolúvel e enriquecimento na fração solúvel.

Indústrias Votorantim – Cal Itau – São José da Lapa, MG

Em combinação com a Cal Itau – Indústrias Votorantim, no laboratório da fábrica de São José da Lapa – MG, foi sugerido investigar o início da reação do teste da reatividade com ácido clorídrico, seguindo a norma ABNT-1805-13-003, mas interrompendo a reação com três minutos. O valor de três minutos foi estabelecido em função da prática operacional de não registrarem valores significativos de consumo de ácido clorídrico nos dois primeiros minutos do teste, bem como nas curvas publicadas pela professora CINCOTTO, que foram comentadas no *estado da arte*. Existem vários tipos de fornos de calcinação, horizontais, verticais, rotativos, fornos com ou sem pré-aquecedor, fornos com pré-calcinador KVS (Kennedy van Saun), fornos com grelhas de resfriamento, onde os mesmos tipos de calcários ou dolomita processados fornecem tipos de cal com características diferentes, principalmente reatividade, devido às condições de aquecimento, queima e resfriamento (BOYNTON, 1980). Todas as amostras foram calcinadas, em mufla a 1100°C, durante três horas, uniformemente, FIG. 4.3 MVC683 eliminando as variáveis referentes aos tipos de fornos.



FIGURA 4.3 – Calcinação das amostras em mufla a  $1100^{\circ}\text{C}$  durante três horas.

As primeiras tentativas de usar o teste ABNT-NBR-1805-13-003, teste Wuhrer, para cal dolomítica escura, proveniente de calcários da região de Ouro Preto, fracassaram, pela impossibilidade de distinguir o tom rosado ou vermelho do indicador fenolftaleína, dentro da volume negro da cal em teste, FIG. 4.4 MVC777.

O uso de pH-metro também foi inviável, devido às quebras da proteção dos eletrodos, pelas partículas, lamas e pós da cal em teste, na rotação de 400 RPM.



FIGURA 4.4 – Cal cinzenta, dificultando observar a cor rosada da fenolftaleína.

#### 4.4 – Distribuição do MgO em 3 Minutos no Teste Wuhrer

O teste Wuhrer funciona muito bem como teste de alvura ou brancura da cal, facilitando a verificação, logo nos minutos iniciais, pelo contraste com a fenolftaleína, se a amostra está com a alvura prevista, para a finalidade da cal. Foi idealizado outro tipo de teste, seguindo o teste Wuhrer para verificar as diferenças de reatividade entre o cálcio e o magnésio:

- atacar as amostras com excesso de ácido clorídrico;
- interromper a reação com 3 minutos;
- filtrar, secar, pesar;
- analisar o resíduo insolúvel.

O valor de 400 mililitros de ácido clorídrico foi estabelecido pela prática operacional dos resultados obtidos, em dez minutos de reação, das melhores amostras de cal calcítica, usadas industrialmente. As fotos do laboratório de São José da Lapa mostram as diversas fases do teste, realizados em ambiente totalmente ácido, com 400 mililitros de ácido clorídrico 4N em 2000 mililitros de água destilada, a 40<sup>0</sup>C, totalizando 2400 mililitros, para atacar 50 gramas da amostra de cal dolomítica, seguindo de perto as

condições estabelecidas pela norma ABNT- 1805-13-003, de reação rápida para as amostras de cal dolomítica: *excesso de ácido; temperatura 40<sup>0</sup>C; agitação de 400rpm.*

Os testes foram realizados em cinco etapas conforme a FIG. 4.5 MVC491; FIG. 4.6 MVC768; FIG. 4.7 MVC695 e FIG. 4.8 MVC779.

Primeira etapa – Reatividade WUHRER, interrompido com três minutos;

Segunda etapa – Filtragem;

Terceira etapa – Secagem e calcinação dos resíduos;

Quarta etapa – Análise via úmida dos resíduos;

Quinta etapa – Balanços de massa do cálcio e magnésio.

O resíduo insolúvel de cada amostra foi secada na estufa de 110<sup>0</sup>C durante duas horas para eliminar a umidade. Depois, cada resíduo insolúvel foi calcinado na mufla de 1100<sup>0</sup>C por 24 horas, para recalcinação e eliminação de cloreto e hidróxidos, produzindo a fração recalcinada de cada amostra de dolomita. Pelo balanço de massa, a diferença de cada resíduo para 50 gramas foi considerada solúvel.

Conforme foi mostrado na FIG. 4.3, o ensaio Wuhrer, com ácido clorídrico, é impraticável para medir a reatividade de cal escura, calcítica ou dolomítica, devido à impossibilidade de enxergar o ponto de virada do pH ácido para pH básico, por causa da fraca tonalidade rosada da solução de fenolftaleína, bem como aos riscos de perda ou quebra dos bulbos dos pH-metros, fixos ou portáteis, no choque com as partículas das amostras de cal, girando com 400rpm. Entretanto, a presença das impurezas, especialmente o ferro e manganês que tornam a cal escura, são muito importantes na fabricação das escórias metalúrgicas, abaixando os pontos de fusão ou amolecimento da cal, calcítica ou dolomítica. São apresentadas no capítulo 5 as conclusões desta pesquisa, demonstrando a menor solubilidade do óxido de magnésio comparado com o óxido de cálcio, nos três minutos iniciais do teste WUHRER, para separar a metodologia da discussão dos resultados.



FIGURA 4.5 – Solução saturada de ácido clorídrico a 40°C.



FIGURA 4.6 – Adição de 50g de amostra na faixa granulométrica de 10-40mm.



FIGURA 4.7 – Teste interrompido com três minutos.



FIGURA 4.8 – Filtragem da solução.

## 4.5 – Metodologia Usada – Teste ASTM – Água Destilada

### 4.5.1 – Amostras de referência

Nas Indústrias Votorantim – Cal Itáu – São José da Lapa – MG foram realizados os testes de reatividade ASTM com cal calcítica – branca e cal dolomítica escura. Apesar de ser mais simplificado e precisar de menos equipamentos e pessoal menos experimentado, o teste ASTM é pouco empregado pelos clientes e consumidores, que exigem mais o teste Wuhrer para cal de alta pureza.

Foram realizados inicialmente três ensaios com amostras de cal calcítica da Cal Itáu de Arcos e três amostras de cal dolomítica da mesma fábrica com a finalidade de obter valores de referência industrial para as amostras do Quadrilátero Ferrífero. Como a unidade São José da Lapa não produz cal dolomítica, foram usadas nos testes amostras industriais da Cal Itáu, procedentes da unidade Arcos- MG, para servirem de referência e comparação nos testes de reatividade com as amostras coletadas no Quadrilátero Ferrífero, conforme relação abaixo:

- a) amostras ITAÚ – 6 amostras conhecidas de formações micríticas, sem grãos:
  - Arcos 1, Arcos 2, Arcos 3 – calcíticas;
  - Pains, Lamelar, Brechado – dolomíticas.
- b) amostras Quadrilátero Ferrífero - 18 amostras desconhecidas:
  - Burnier 1, Burnier 2, Burnier 3, Burnier 4, Burnier 5, Burnier 6, Burnier 7, Burnier 8, Belvedere, Bocaina, Caieira, Gandarela, Funil, Dom Bosco, Bicas Cinza, Bicas Rosa, Hargreaves.

Através da microscopia ótica, as 18 amostras do Quadrilátero Ferrífero foram divididas em três lotes de 6 amostras cada lote, conforme a microestrutura e tamanho dos grãos:

- a) Grãos Finos, diâmetro mediano das partículas até 10 micrometros ou ausência de grãos (Micrita): Burnier 1, Burnier 4, Burnier 8, Wigg, Belvedere, Bocaina;

- b) Grãos Médios, diâmetro mediano das partículas entre 10-40 micrometros: Caieira, Gandarela, Burnier 6, Funil, Burnier 7, Burnier 3;
- c) Grãos Grossos, diâmetro mediano das partículas acima de 40 micrometros: Burnier 5, Dom Bosco, Bicas Cinza, Bicas Rosa, Burnier 2, Hargreaves.

#### **4.5.2 – Importância das curvas de hidratação**

Como citado anteriormente, o teste Wuhrer é de difícil acompanhamento para cal impura, alto ferro e manganês, sem qualquer condição de verificar o ponto de equilíbrio da fenolftaleína, de rosado fraco para branco. Entretanto, cal e cal magnesiana impuros são muito importantes na metalurgia, tanto para a proteção dos refratários, como para apressar a formação das escórias, além de serem mais baratas, exatamente por serem escuras e inaplicáveis em outras finalidades, como construção civil, celulose e tratamento de águas e piscinas, onde a cor branca ou alvura são condições indispensáveis. O teste ASTM não é muito usado pelo controle de qualidade das matérias-primas das siderúrgicas, mas, por sua simplicidade, permite acompanhar a uniformidade e homogeneidade dos fornecimentos. Exemplo: depois dos resultados de algumas corridas, ao longo da operação dos fornos, pode ficar definido que a temperatura mínima, após três minutos do teste ASTM, fique estabelecida em 40<sup>o</sup>C para todas as amostras dos lotes examinados, admitindo-se uma variação de mais ou menos 2<sup>o</sup>C para garantir uniformidade e padronização dos fornecimentos. Internamente, nas próprias fábricas de cal, o teste ASTM permite identificar a uniformidade das frentes de lavra de calcários, a uniformidade ou irregularidades nas bancadas, irregularidades geológicas, alterações e desvios de qualidade das matérias primas produzidas para alimentação dos fornos, mesmo para carbonatos escuros, dolomitas de ferro e manganês altos, onde o teste Wuhrer é pouco elucidativo, por causa da fenolftaleína. Tudo isto pode ser identificado pelo teste ASTM, que pode ser realizado por operadores sem grande experiência em laboratórios. Os desvios de qualidade e uniformidade podem ser identificados, revelando valores menores da temperatura estabelecida para três minutos. A comparação permite também acompanhar o controle de qualidade dos embarques e recebimentos de matérias-primas, identificando desvios

na qualidade da cal ou cal magnésiana, ao longo do fornecimento. As comparações entre as curvas de hidratação (temperatura versus tempo) possibilitam identificar se as amostras examinadas são mais ou menos reativas do que a média das amostras comerciais com reatividades mínimas em 3 minutos de 40°C. As figuras, FIG. 4.9 MVC686 e FIG. 4.10 MVC689, seguintes mostram a montagem dos equipamentos para realização do teste ASTM de reatividade com água destilada, que não depende da fenolftaleína, nem do ácido clorídrico e pode ser realizado para cal escura.



FIGURA 4.9 – Calorímetro aberto, com o medidor de temperatura e a tampa.



FIGURA 4.10 – Calorímetro fechado, com o agitador e o medidor de temperatura.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 – Análises Químicas das Amostras

As análises químicas das amostras coletadas estão apresentadas na TAB. V.1, onde a linha superior representa a análise química do carbonato natural e a linha inferior representa a análise química do calcinado ou cal magnesiânica de cada amostra.

TABELA V.1  
Análises Químicas (%).

| N <sup>o</sup> | Amostra          | PPC   | MgO   | CaO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  | TiO <sub>2</sub> | Total  |
|----------------|------------------|-------|-------|-------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------------------|--------|
| 01 – A         | Burnier 1        | 45,59 | 20,36 | 31,48 | 1,28                           | 1,34             | 0,49                           | 0,44 | 0,01             | 98,92  |
|                | Cal magnesiânica | ----- | 37,42 | 57,86 | 2,36                           | 2,46             | 0,91                           | 0,83 | 0,02             | 99,02  |
| 02 – F         | Burnier 4        | 46,49 | 21,68 | 31,04 | 0,37                           | 0,16             | 0,15                           | 0,15 | 0,01             | 100,05 |
|                | Cal magnesiânica | ----- | 40,52 | 58,01 | 0,74                           | 0,32             | 0,30                           | 0,30 | 0,02             | 100,11 |
| 03 – G         | Burnier 8        | 45,62 | 20,47 | 30,64 | 1,45                           | 0,84             | 0,22                           | 0,75 | 0,01             | 100,00 |
|                | Cal magnesiânica | ----- | 37,65 | 56,35 | 2,67                           | 1,54             | 0,41                           | 1,37 | 0,02             | 100,11 |
| 04 – B         | Wigg             | 45,52 | 20,22 | 33,26 | 0,24                           | 0,36             | 0,21                           | 0,04 | 0,15             | 100,00 |
|                | Cal magnesiânica | ----- | 37,11 | 61,05 | 0,48                           | 0,67             | 0,40                           | 0,08 | 0,29             | 99,99  |
| 05 – I         | Belvedere        | 47,10 | 20,94 | 33,26 | 0,24                           | 0,36             | 0,21                           | 0,04 | 0,15             | 100,00 |
|                | Cal magnesiânica | ----- | 37,11 | 61,05 | 0,48                           | 0,67             | 0,40                           | 0,08 | 0,29             | 99,90  |
| 06 – Y         | Bocaina          | 43,45 | 19,48 | 29,15 | 1,29                           | 4,65             | 1,50                           | 0,50 | 0,08             | 99,70  |
|                | Cal magnesiânica | ----- | 34,45 | 34,45 | 2,28                           | 8,23             | 3,22                           | 0,99 | 0,15             | 99,99  |
| 07 – V         | Caieira          | 44,43 | 19,54 | 30,23 | 1,46                           | 1,82             | 0,74                           | 0,61 | 0,01             | 99,86  |
|                | Cal magnesiânica | ----- | 35,16 | 54,44 | 2,63                           | 3,28             | 1,33                           | 1,33 | 0,02             | 98,95  |
| 08 – C         | Gandarela        | 41,83 | 18,90 | 35,17 | 2,03                           | 1,92             | 0,36                           | 0,78 | 0,01             | 98,98  |
|                | Cal magnesiânica | ----- | 31,44 | 60,46 | 3,48                           | 3,31             | 0,72                           | 1,34 | 0,02             | 99,14  |
| 09 – W         | Burnier 6        | 45,83 | 19,77 | 30,56 | 2,70                           | 0,65             | 0,06                           | 0,41 | 0,02             | 100,00 |
|                | Cal magnesiânica | ----- | 36,49 | 56,42 | 4,99                           | 1,19             | 0,12                           | 0,75 | 0,04             | 99,01  |
| 10 – H         | Funil            | 43,01 | 16,81 | 28,05 | 5,39                           | 5,69             | 0,28                           | 0,80 | 0,02             | 98,35  |
|                | Cal magnesiânica | ----- | 29,49 | 49,22 | 9,46                           | 9,98             | 0,49                           | 1,41 | 0,04             | 100,08 |
| 11 – U         | Burnier 7        | 46,10 | 20,98 | 31,07 | 1,20                           | 0,06             | 0,06                           | 0,52 | 0,01             | 99,70  |
|                | Cal magnesiânica | ----- | 38,21 | 58,06 | 2,40                           | 0,10             | 0,11                           | 0,98 | 0,02             | 99,80  |
| 12 – T         | Burnier 3        | 45,63 | 20,47 | 30,64 | 1,45                           | 0,84             | 0,22                           | 0,75 | 0,01             | 99,10  |
|                | Cal magnesiânica | ----- | 37,65 | 56,35 | 2,67                           | 1,54             | 0,44                           | 1,38 | 0,02             | 100,10 |
| 13 – L         | Burnier 5        | 46,16 | 21,12 | 30,54 | 0,88                           | 0,93             | 0,13                           | 0,23 | 0,01             | 99,9   |
|                | Cal magnesiânica | ----- | 39,23 | 56,73 | 1,64                           | 1,73             | 0,26                           | 0,43 | 0,02             | 100,41 |
| 14 – M         | Dom Bosco        | 46,96 | 20,89 | 30,32 | 0,82                           | 0,39             | 0,27                           | 0,34 | 0,01             | 100,10 |
|                | Cal magnesiânica | ----- | 39,39 | 57,17 | 1,54                           | 0,78             | 0,54                           | 0,64 | 0,02             | 100,83 |
| 15 – N         | Bicas Cinza      | 46,22 | 20,15 | 29,74 | 1,54                           | 0,79             | 0,83                           | 0,71 | 0,02             | 98,05  |
|                | Cal magnesiânica | ----- | 37,47 | 55,29 | 2,86                           | 1,58             | 1,54                           | 1,42 | 0,04             | 99,68  |
| 16 – Q         | Bicas Rosa       | 46,54 | 17,55 | 30,19 | 3,01                           | 0,62             | 0,58                           | 3,87 | 0,02             | 99,08  |
|                | Cal magnesiânica | ----- | 31,42 | 54,07 | 5,39                           | 1,21             | 1,14                           | 6,97 | 0,03             | 99,27  |
| 17 – S         | Burnier 2        | 46,12 | 20,55 | 30,76 | 1,47                           | 0,38             | 0,23                           | 0,48 | 0,01             | 99,95  |
|                | Cal magnesiânica | ----- | 38,14 | 57,96 | 2,73                           | 0,71             | 0,46                           | 0,89 | 0,02             | 99,38  |
| 18 – R         | Hargreaves       | 47,11 | 20,95 | 30,10 | 0,38                           | 0,87             | 0,26                           | 0,31 | 0,02             | 99,98  |
|                | Cal magnesiânica | ----- | 39,62 | 56,92 | 0,72                           | 1,64             | 0,52                           | 0,64 | 0,03             | 100,6  |

## 5.2 – Origem das Amostras

Na situação atual, o distrito de Miguel Burnier tem grande potencial como fornecedor de mármore, calcários e dolomitas. As amostras do distrito de Burnier revelam valores de análises muito interessantes para as fábricas de refratários, com baixos teores de ferro e sílica (GAMA, 1998). As amostras Bicas Rosa e Bicas Cinza, coletadas na bacia terciária de água doce do Gandarela apresentam composições naturais favoráveis na formação das escórias magnesianas de proteção dos revestimentos refratários. As jazidas do distrito de Miguel Burnier são as mais convenientes para a fabricação de refratários, apresentando amostras com o total de (sílica + ferro) abaixo de 2%, porém os investimentos de preparação das frentes de lavra são elevados, além de interferências de interesse ambiental, em grutas como Hargreaves. Aparecem também microestruturas de grãos maiores, tipo *anédrica* (FIG. 3.7), inviáveis para uso na calcinação, pela baixa reatividade e tendência para crepitação. São diferentes dos carbonatitos ferruginosos brasileiros, que ocorrem junto com minerais de apatita em Fonseca, Gandarela, Tapira, Araxá (MG), Cajati (SP), Catalão (GO) que apresentam teores de fósforo elevados, impróprios para a siderurgia. A amostra SHAWA da África do Sul apresentou análises de fósforo 0,06% -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  10,63% - CaO 25,79% - MgO 20,43% (HARMER, GITTINS, 1997) servindo de referência e objetivo para estudos de identificação das reservas brasileiras.

## 5.3 – Difração de Raios X (DRX)

O objetivo deste capítulo é apresentar a identificação das fases presentes nas amostras de calcários e cal magnesianas, divididas em quatro lotes, conforme tabelas: TAB. V.2 (dolomitas), TAB. V.3 (cal magnesianas), TAB. V.4 (resíduos insolúveis na água destilada-teste ASTM) e TAB. V.5 (resíduos insolúveis no ácido clorídrico-teste WUHRER), assinalando as impurezas insolúveis, capazes de prejudicarem os testes de reatividade. A impureza mais influente no teste de reatividade da cal magnesianas é a sílica, que inibe e atrasa as reações com ácido clorídrico e água destilada. Óxidos de ferro, manganês e alumínio inviabilizam as amostras para uso nas indústrias químicas e

na construção civil, mas são interessantes para a formação das escórias, porque as impurezas abaixam o ponto de fusão.

TABELA V.2  
Dolomitas – Fases Presentes.

| Amostras        | Fases      | Fórmula                                                                                    |
|-----------------|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Lamelar – Arcos | Dolomita   | $\text{Ca Mg (CO}_3)_2$                                                                    |
| Burnier 1-A     | Dolomita   | $\text{Ca Mg (CO}_3)_2$                                                                    |
|                 | Caulinita  | $\text{Al}_2 (\text{Si}_2 \text{O}_5) (\text{OH})_4$                                       |
| Bemil 13        | Dolomita   | $\text{Ca Mg (CO}_3)_2$                                                                    |
|                 | Clinocloro | $(\text{Mg, Fe})_6 (\text{Si, Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_8$                          |
|                 | Quartzo    | $\text{Si O}_2$                                                                            |
| Funil 7-1       | Moscovita  | $(\text{K, Na}) (\text{Al, Mg, Fe})_2 (\text{Si, Al}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$         |
|                 | Dolomita   | $\text{Ca Mg (CO}_3)_2$                                                                    |
|                 | Quartzo    | $\text{Si O}_2$                                                                            |
| Bocaina 7       | Talco      | $\text{Mg}_3 (\text{OH})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10}$                                      |
|                 | Dolomita   | $\text{Ca Mg (CO}_3)_2$                                                                    |
|                 | Quartzo    | $\text{SiO}_2$                                                                             |
|                 | Caulinita  | $\text{Al}_2 (\text{Si}_2 \text{O}_5) (\text{OH})_4$                                       |
|                 | Clinocloro | $(\text{Mg, Fe})_6 (\text{Si, Al})_4 \text{O}_{10} (\text{OH})_8$                          |
|                 | Moscovita  | $(\text{K, Na}) (\text{Al, Mg, Fe})_2 (\text{Si}_3 \text{Al}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ |

A presença do ferro, como na Moscovita e Clinocloro inviabilizam estas amostras para aplicações mais exigentes, nas indústrias químicas, papel, tratamento de água, piscinas, construção civil. A cal magnésiana é escura, inclusive não permitindo visualizar os contrastes rosados da fenoftaleína, no testes de reatividade ABNT, com ácido clorídrico.

As principais fases identificadas na cal magnésiana estão apresentadas na TAB. V.3.

TABELA V.3  
Cal magnésiana ou Calcinados – Fases presentes.

| Amostras        | Fases       | Fórmula                                                                                                    |
|-----------------|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Bocaina - 7     | Portlandita | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                                                                                   |
|                 | Caulinita   | $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$                                                          |
|                 | Periclásio  | MgO                                                                                                        |
|                 | Sílica      | $\text{SiO}_2$                                                                                             |
|                 | Cal         | CaO                                                                                                        |
| Bemil – 1       | Portlandita | $\text{Ca}(\text{OH})_2$                                                                                   |
|                 | Periclásio  | MgO                                                                                                        |
|                 | Moscovita   | $(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ |
|                 | Aragonita   | $\text{CaCO}_3$                                                                                            |
|                 | Cal         | CaO                                                                                                        |
| Burnier - 1     | Cal         | CaO                                                                                                        |
|                 | Periclásio  | MgO                                                                                                        |
| Lamelar - Arcos | Cal         | CaO                                                                                                        |
|                 | Periclásio  | MgO                                                                                                        |
| Cumbe           | Cal         | CaO                                                                                                        |
|                 | Periclásio  | MgO                                                                                                        |
| Bemil 13        | Quartzo     | $\text{SiO}_2$                                                                                             |
|                 | Caulinita   | $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$                                                          |
|                 | Periclásio  | MgO                                                                                                        |
|                 | Cal         | CaO                                                                                                        |
| Funil           | Quartzo     | $\text{SiO}_2$                                                                                             |
|                 | Periclásio  | MgO                                                                                                        |
|                 | Moscovita   | $(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ |
|                 | Cal         | CaO                                                                                                        |

### *Resíduos insolúveis*

Os resíduos insolúveis produzidos no teste ASTM com água destilada e no teste WUHRER com ácido clorídrico foram examinadas por DRX. Estas fases insolúveis prejudicam e diminuem a reatividade, indicando ao pesquisador desempenhos mais

fracos, tanto no teste Wuhrer, como no teste ASTM. A pouca solubilidade do MgO tanto em água destilada, quanto no ácido clorídrico, fica demonstrada pela presença do MgO - *periclásio*, nos resíduos insolúveis, com pequena participação do hidróxido de magnésio - *brucita*.

Ao contrário, o CaO solubiliza e reage, formando o hidróxido de cálcio *portlandita*. O óxido de cálcio CaO aparece pouco nos resíduos insolúveis. As fases presentes nos resíduos insolúveis em água destilada estão apresentadas na TAB. V.4.

TABELA V.4  
Resíduos insolúveis – Água destilada – Fases Presentes.

| Amostras        | Fases       | Fórmula              |
|-----------------|-------------|----------------------|
| CUMBE           | Portlandita | Ca (OH) <sub>2</sub> |
|                 | Brucita     | Mg (OH) <sub>2</sub> |
|                 | Periclásio  | MgO                  |
|                 | Quartzo     | SiO <sub>2</sub>     |
| ARCOS - Lamelar | Portlandita | Ca (H) <sub>2</sub>  |
|                 | Periclásio  | MgO                  |

As fases identificadas nos resíduos insolúveis em ácido clorídrico estão apresentadas na TAB. V.5.

TABELA V.5  
Resíduos Insolúveis- Ácido clorídrico – Fases Presentes.

| Amostras    | Fase       | Fórmula                                                                      |
|-------------|------------|------------------------------------------------------------------------------|
| BURNIER – 1 | Albita     | Na ( Al Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )                                     |
|             | Brucita    | Mg ( OH ) <sub>2</sub>                                                       |
|             | Caolinita  | Al <sub>2</sub> ( Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) ( OH ) <sub>4</sub>       |
|             | Periclásio | MgO                                                                          |
|             | Quartzo    | SiO <sub>2</sub>                                                             |
| BURNIER – 7 | Periclásio | MgO                                                                          |
|             | Cal        | CaO                                                                          |
|             | Clinocloro | (Mg,Fe) <sub>6</sub> (Si, Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> |
| BURNIER – 6 | Periclásio | MgO                                                                          |
|             | Cal        | CaO                                                                          |
|             | Talco      | Mg <sub>3</sub> ( OH ) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub>          |

#### 5.4 – Análise Termogravimétrica – TGA

As análises térmicas TGA e DTA são indispensáveis para previsão do comportamento das amostras nos processos de calcinação. Os pontos de pico e as faixas de patamares de temperaturas permitiram identificar os pontos de transformações de fases, que foram conferidas depois pela difração de raios X, para separar as dolomitas apropriadas para indústrias de refratários ou dolomitas adequadas para escória de proteção dos revestimentos refratários.

Os resultados das análises termogravimétricas estão compatíveis com aqueles publicados por Shoval (1988); McCauley & Jonsohn (1990) que pesquisaram amostras muito puras de dolomita para fábricas de refratários, com PPC de 47% em média.

As perdas por calcinação (PPC) indicam o grau de pureza das amostras, comparadas com os valores teóricos da composição estequiométrica da dolomita pura, que foi calculada na revisão bibliográfica: 47,7286%.

A análise termogravimétrica TGA permite identificar rapidamente as amostras de menores pontos de transformação, isto é, separar as dolomitas refratárias das dolomitas fundentes.

Como exemplo, as amostras WIGG e BURNIER, com sílica baixa e baixo ferro apresentaram temperaturas de pico acima de 1200°C e são muito apropriadas como matéria prima para a indústria de refratários.

A presença de sílica e silicatos insolúveis que prejudicam a reatividade é acusada pelos picos na faixa de 600-700°C.

Ao contrário, as amostras de ferro alto, GANDARELA e FUNIL, mostraram picos de temperaturas a 799°C – 992°C, respectivamente, que foram as menores temperaturas pesquisadas. São amostras de dolomitas fundentes.

No passado estas ocorrências foram consideradas pouco interessantes. Foram feitas algumas pesquisas e explorações, que depois foram abandonadas.

Com as novas tecnologias, exigindo dolomitas fundentes, para formarem as escórias protetoras dos revestimentos refratários, no objetivo de alcançar 10.000 corridas por revestimento, estas jazidas assumiram posição destacada como supridoras das matérias primas. Sem maiores problemas ambientais, longe de núcleos urbanos, longe de nascentes, sem Patrimônio Histórico, ainda possuem as melhores condições de transporte ferroviário, porque estão localizadas exatamente ao lado dos trilhos da Estrada de Ferro Vitória a Minas da CVRD, para abastecer as usinas siderúrgicas, grandes ou pequenas, a custo baixo.

Merece destaque a diferença de energia de calcinação entre as amostras Bicas Cinza, magnésiana, em contato com as rochas do filito e a amostra Bicas Rosa, em contato com as rochas do itabirito.

A amostra mais refratária, mais rica em magnésio e mais pobre em ferro (Bicas Cinza-20,15% MgO+1,54%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) exigiu mais energia do que a amostra menos refratária, mais pobre em magnésio e mais rica em ferro (Bicas Rosa-17,55%MgO+3,01%MgO), conforme TAB. V.8.

TABELA V.6  
Influência do teor de ferro na energia de calcinação.

| Amostra     | %MgO  | %CaO  | %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -Kj / Kg |
|-------------|-------|-------|---------------------------------|----------|
| Bicas Cinza | 20,15 | 29,74 | 1,54                            | 0,54     |
| Bicas Rosa  | 17,55 | 30,19 | 3,01                            | 0,16     |

Não foi notada diferença sensível de reatividade entre as amostras devido ao teor de ferro. A TAB. V.7 apresenta os valores obtidos nas análises termogravimétricas - TGA.

TABELA V.7  
Análise termogravimétrica – TGA.

| Amostra     | PPC % | Tempo - minutos |       | Pico de temperaturas °C |       |        |       |     |
|-------------|-------|-----------------|-------|-------------------------|-------|--------|-------|-----|
|             |       | Início          | Fim   | Inicial                 | Final | Início | Médio | Fim |
| Bicas Rosa  | 44,99 | -----           | ----- | 43                      | 1099  | 725    | 770   | 816 |
| Bicas Cinza | 42,60 | -----           | ----- | 36                      | 1099  | 756    | 806   | 852 |
| Bemil       | 49,15 | -----           | ----- | 36                      | 1091  | 726    | 778   | 822 |
| Gandarela   | 45,33 | 0,47            | 78    | 24                      | 799   | 745    | 768   | 799 |
| Funil       | 36,68 | 1,53            | 96    | 45                      | 992   | 762    | 801   | 844 |
| Bocaina     | 43,46 | -----           | ----- | -----                   | ----- | 758    | 806   | 855 |
| Pirajá      | 46,53 | 0,00            | 97    | 28                      | 999   | 782    | 831   | 879 |
| Burnier 1   | 44,61 | 0,37            | 97    | 32                      | 999   | 767    | 821   | 880 |
| Burnier 4   | 45,79 | 0,70            | 126   | 37                      | 1297  | 777    | 843   | 902 |
| Burnier 5   | 46,59 | 0,53            | 127   | 33                      | 1299  | 757    | 821   | 875 |
| Burnier 6   | 44,63 | 0,23            | 127   | 28                      | 1297  | 749    | 824   | 891 |
| Burnier 7   | 46,49 | 0,53            | 127   | 32                      | 1299  | 754    | 825   | 890 |
| Burnier 8   | 46,49 | -----           | 97    | 28                      | 999   | 759    | 812   | 867 |
| Burnier 2   | 45,05 | -----           | ----- | -----                   | ----- | 736    | 785   | 832 |
| Arcos 1     | 46,71 | 0,48            | 123   | 31                      | 1289  | 751    | 792   | 836 |
| Arcos 2     | 45,79 | 0,70            | 126   | 37                      | 1297  | 777    | 843   | 902 |
| Arcos 3     | 46,22 | 0,00            | 97    | 28                      | 999   | 759    | 812   | 867 |
| Arcos 4     | 45,92 | 0,45            | 118   | 32,4                    | 1279  | 754    | 783   | 817 |
| Arcos 5     | 46,80 | 0,51            | 120   | 29,5                    | 1287  | 756    | 802   | 848 |
| Arcos 6     | 45,29 | 0,41            | 118   | 30                      | 1276  | 758    | 807   | 855 |
| Arcos 7     | 44,80 | 1,53            | 96    | 45                      | 1289  | 762    | 792   | 844 |
| Arcos 8     | 45,33 | 0,47            | 78    | 24                      | 999   | 745    | 768   | 799 |
| Arcos 9     | 44,63 | 0,23            | 127   | 28                      | 1297  | 749    | 824   | 891 |
| Arcos 10    | 44,80 | 1,53            | 96    | 45                      | 1289  | 762    | 792   | 844 |
| Arcos 11    | 45,71 | 0,58            | 128   | 31,1                    | 1285  | 761    | 817   | 872 |
| Arcos 12    | 46,18 | 0,62            | 131   | 30                      | 1291  | 761    | 825   | 890 |
| Arcos 13    | 46,99 | 0,53            | 127   | 32                      | 1299  | 757    | 821   | 875 |
| Arcos 14    | 45,30 | 1,69            | 119   | 35                      | 1289  | 715    | 782   | 848 |
| Arcos 15    | 44,98 | 0,92            | 93    | 43                      | 1099  | 725    | 769   | 816 |
| Arcos 16    | 45,84 | 0,49            | 121   | 30                      | 1288  | 781    | 835   | 870 |

### 5.5 – Análise Térmica Diferencial – DTA

A análise térmica diferencial identifica as temperaturas de mudanças na fases, fornecendo os primeiros valores de laboratório necessários para as operações industriais da calcinação. Os valores obtidos estão apresentados na TAB. V.8.

TABELA V.8  
Análise térmica diferencial – DTA.

| AMOSTRA     | Inicial<br>°C | Patamar<br>°C | Final<br>°C | Energia<br>- kj / kg |
|-------------|---------------|---------------|-------------|----------------------|
| Bicas Rosa  | 797           | 826           | 889         | 0,16                 |
| Bicas Cinza | 778           | 819           | 914         | 0,54                 |
| Bemil       | 789           | 810           | 871         | 0,23                 |
| Funil 1     | 753           | 850           | 937         | 0,45                 |
| Funil 2     | 754           | 783           | 802         | 0,11                 |
| Bocaina     | 757           | 856           | 983         | 0,62                 |
| Pirajá      | 784           | 812           | 843         | 0,16                 |
| Rodeio 5    | 770           | 782           | 824         | 0,19                 |
| Rodeio 8    | 810           | 839           | 855         | 0,14                 |
| Arcos 1     | 775           | 781           | 819         | 0,36                 |
| Arcos 2     | 777           | 791           | 815         | 0,19                 |
| Arcos 3     | 770           | 782           | 813         | 0,28                 |
| Arcos 4     | 782           | 790           | 811         | 0,22                 |
| Arcos 5     | 773           | 785           | 824         | 0,41                 |
| Arcos 6     | 757           | 781           | 819         | 0,18                 |
| Arcos 7     | 754           | 783           | 801         | 0,37                 |
| Arcos 8     | 762           | 784           | 806         | 0,26                 |
| Arcos 9     | 782           | 788           | 826         | 0,29                 |
| Arcos 10    | 753           | 801           | 850         | 0,17                 |
| Arcos 11    | 759           | 786           | 819         | 0,26                 |
| Arcos 12    | 776           | 791           | 831         | 0,31                 |
| Arcos 13    | 770           | 782           | 824         | 0,26                 |
| Arcos 14    | 756           | 769           | 906         | 0,42                 |
| Arcos 15    | 765           | 778           | 818         | 0,33                 |
| Arcos 16    | 784           | 812           | 831         | 0,43                 |

## 5.6 – Microestruturas pelo Microscópio Óptico

As amostras de calcário dolomítico das ocorrências do Quadrilátero Ferrífero foram examinadas e fotografadas em diversos aumentos, nos microscópios de luz refletida do Departamento de Metalurgia e Materiais da Universidade Federal de Ouro Preto.

As observações e classificações seguiram os conceitos da FIG. 3.3 (FOLK, 1962), identificando as microestruturas pelos tamanhos das partículas. Para pesquisar a influência do tamanho das partículas e as influências sobre a reatividade da cal dolomítica correspondente, as amostras foram divididas em três lotes:

- Lama (Micrita) e Grãos Finos até 40 micrometros;
- Grãos Médios entre 40 e 80 micrometros;
- Grãos Grossos acima de 80 micrometros.

Os resultados da granulometria LASER são apresentados nas figuras seguintes, separadas em três classes, conforme o tamanho dos grãos, observados na microscopia ótica: grãos grossos, grãos médios, grãos finos ou micrita. A TAB. V.9 apresenta as amostras divididas em três classes, classificadas em ordem crescente do tamanho do grão, medido no GRANULÔMETRO CILAS do LMC - Laboratório de Materiais Cerâmicos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola de Engenharia da UFMG, conforme o diâmetro mediano (D 50%).

TABELA V.9  
Amostras em ordem crescente dos tamanhos dos grãos.

| Grãos           |         | D50%- micrometros   |        | Reatividade |
|-----------------|---------|---------------------|--------|-------------|
| Finos (micrita) |         | Abaixo 40           |        | Alta        |
| Médios          |         | Entre 40-80         |        | Média       |
| Grossos         |         | Acima 80            |        | Baixa       |
| Localidade      | Amostra | D 50% $\mu\text{m}$ | Grão   | Reatividade |
| Burnier 1       | A       | 15,97               | Fino   | Alta        |
| Burnier 4       | F       | 16,76               | Fino   | Alta        |
| Burnier 8       | G       | 18,96               | Fino   | Alta        |
| Wigg            | B       | 19,44               | Fino   | Alta        |
| Belvedere       | I       | 19,86               | Fino   | Alta        |
| Bocaina         | Y       | 31,85               | Fino   | Alta        |
| Caieira         | V       | 42,35               | Médio  | Média       |
| Gandarela       | C       | 44,25               | Médio  | Média       |
| Burnier 6       | W       | 46,54               | Médio  | Média       |
| Funil           | H       | 46,74               | Médio  | Média       |
| Burnier 7       | U       | 55,79               | Médio  | Média       |
| Burnier 3       | T       | 67,95               | Médio  | Média       |
| Burnier 5       | L       | 95,64               | Grosso | Baixa       |
| Dom Bosco       | M       | 96,85               | Grosso | Baixa       |
| Bicas Cinza     | N       | 112,48              | Grosso | Baixa       |
| Bicas Rosa      | Q       | 127,68              | Grosso | Baixa       |
| Burnier 2       | S       | 141,30              | Grosso | Baixa       |
| Hargreaves      | R       | 158,01              | Grosso | Baixa       |

#### AMOSTRA A – Burnier 1– Grãos finos – Alta reatividade

Amostra do distrito de Miguel Burnier. O alto teor de ferro recomenda para uso como fundente nas escórias. Amostra muito homogênea, de grãos finos, com poucas inclusões. Não crepitou no ensaio de calcinação. Dolomita de grãos muito finos, muito

homogêneo com poucas inclusões, com diâmetros entre 5 e 15 micrometros. Presença de óxidos de manganês e de ferro, tornando a cal (cal magnésiana) impraticável para a construção civil e indústrias químicas, tratamento de água, piscinas, etc. A microestrutura é constituída por mosaico fino de cristais orientados de dolomita, associado com óxidos de ferro. Observam-se venulações (deposições irregulares) micrométricas, discordantes da orientação principal. Presença de pellets e grãos intraclásticos, conforme FOLK (1962). Alta Reatividade no teste ASTM. Presença de 90% de Micrita (lama de calcário) (FIG. 5.1).

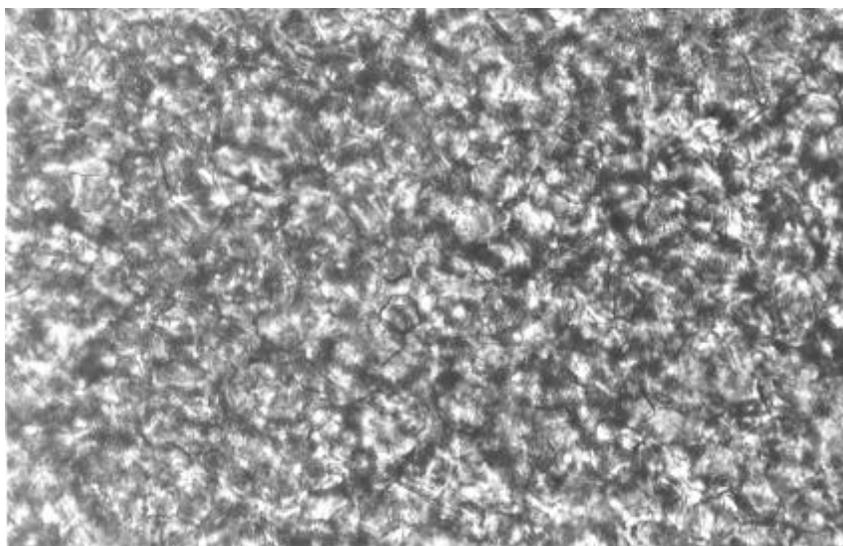


FIGURA 5.1 – Burnier 1 Seção transparente 210 aumentos.

#### AMOSTRA F – Burnier 4 – Grãos finos - Alta reatividade

Amostra do distrito de Miguel Burnier. Amostra adequada para a indústria de refratários. Não crepitou. Baixos teores de ferro, sílica, alumínio, manganês e outras impurezas. Imprópria para uso como escória protetora de refratários, inclusive por questões econômicas. Encontrará melhores preços nas indústrias de refratários.

Grãos finos e homogêneos, sem apresentar crepitação na mufla. Imprópria para pedra de revestimento, por ser quebradiça. Dolomita com textura em mosaico de grão fino, equigranular, de grãos anedrais, com escassas inclusões de hematita. Rocha constituída por mosaico fino, abaixo de 10 micrometros, de cristais de dolomita orientados segundo

uma direção principal. Em torno da direção principal verificam-se venulações micrométricas, preenchidas por dolomita e por material carbonoso. Gênese por precipitação química.

Tamanho de grão em torno de 20 micrometros. Presença de 90% de micrita. A lama de calcário ou micrita é bem explicada pelos autores MCKENZIE e VASCONCELOS (2001), com a tese de que a micrita é consequência de atividade microbiológica sem contato com o ar, anaeróbica, em condições muito saturadas de sal, hiperssalinas, na presença de bactérias redutoras dos sulfatos.

Como testemunhas da atividade microbiana, resultaram os ESTROMATÓLITOS, as primeiras formações vivas comprovadas (ALKMIN, 1990) e que podem ser observadas no mármore proveniente da bacia terciária do Gandarela, Rio Acima, MG, instalado no edifício da Metamig, Rua Aimorés, Belo Horizonte, MG.

A identificação da microestrutura da micrita no microscópio ótico ou de varredura eletrônica, antecipa uma boa qualidade para o calcário nos aspectos fundamentais para a Metalurgia, relativos à reatividade e ausência de crepitação ou estilhaçamento durante a calcinação (FIG. 5.2).

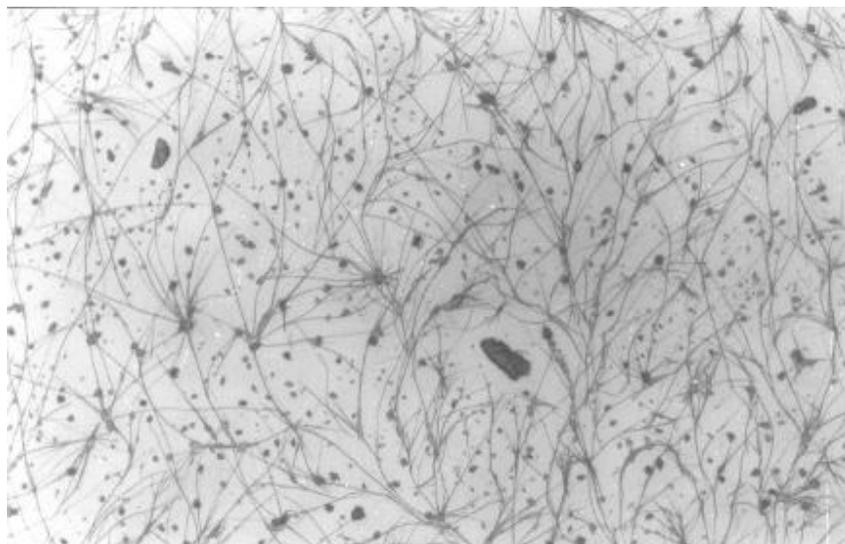


FIGURA 5.2 – Burnier 4 Seção transparente 210 aumentos.

#### AMOSTRA G – BURNIER 8 – Grãos finos – Alta reatividade

Amostra do distrito de Miguel Burnier. O teor de ferro acima de 1% não recomenda seu uso na indústria de refratários. O aspecto de grãos finos e homogêneos permite estudos de clivagem, fratura e polimento para pedras de revestimento. Não crepitou depois do teste de calcinação. Recomendada para testes de fusão rápida como escória metalúrgica. Rocha com textura em mosaico de granulação fina, sulcada às vezes por fendas preenchidas por cristais euédricos de dolomita, maiores do que a matriz dolomítica ou micrita. Tamanho de grão abaixo de 20 micrometros. Alta reatividade. Acima de 90% de Micrita. Conforme explicado por KELLEHER (2001) a existência de cristais muito finos, nanocristais, implica na aceitação das teorias sobre a PROTODOLOMITA, que foi constituída de numerosas fases de hidr carbonatos de cálcio e magnésio. Foram perdendo água, até se precipitarem, em microestruturas extremamente finas, influentes sobre as propriedades da dolomita, como crepitação e reatividade (FIG. 5.3).

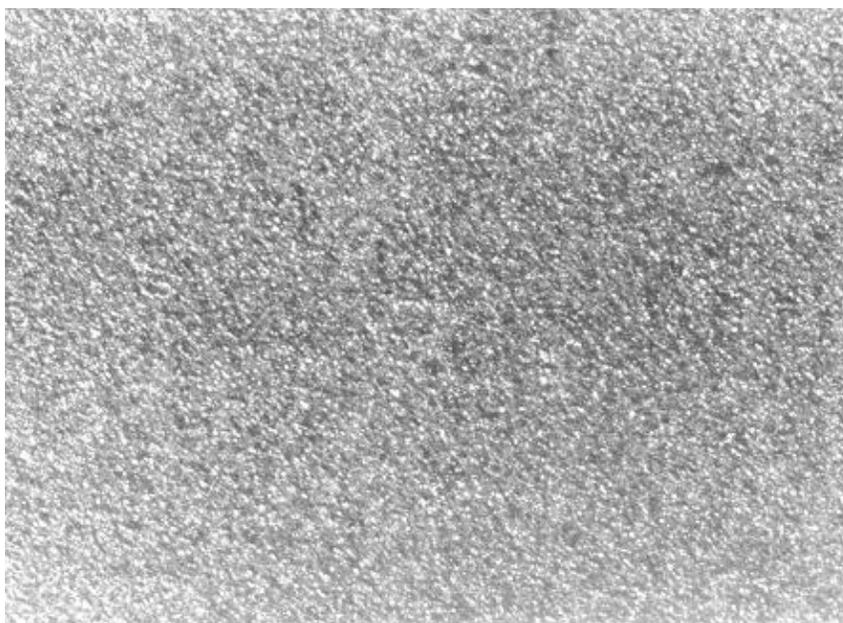


FIGURA 5.3 – Burnier 8 Seção transparente 105 aumentos.

#### AMOSTRA B – WIGG – Grãos finos – Alta reatividade

Amostra do distrito de Usina Wigg (Siderúrgica Barra Mansa – grupo Votorantim), município de Ouro Preto. Dolomita siderúrgica, com produção destinada para as indústrias de refratários e metalurgia. As amostras não crepitaram nos testes de calcinação em mufla. A rocha é constituída por mosaicos finos de cristais de dolomita orientados. Grãos muito pequenos, abaixo de 15 micrometros. Aspecto de lama de calcário ou micrita. Observam-se venulações micrométricas, preenchidas por agregados de dolomita, associados localmente com hidróxidos de ferro. Conforme publicado por BAKER (2001) a lama de calcário resultou da dissolução de calcários e dolomitas bem mais velhos, de deposições anteriores. Alta reatividade, sem crepitação. Próxima da Estrada de Ferro Vitória a Minas (CVRD), Ferrovia do Aço e AÇOMINAS. Afastada de regiões urbanas, sem valorização imobiliária (FIG. 5.4).

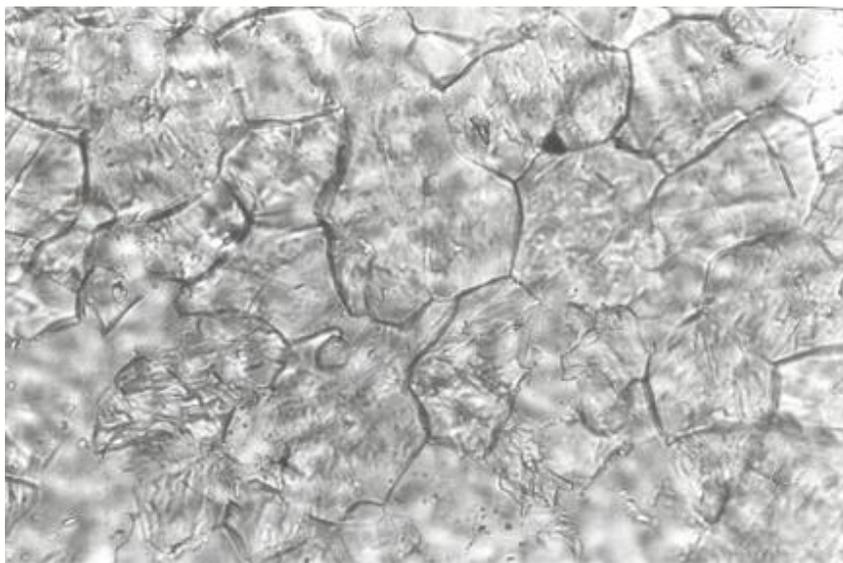


FIGURA 5.4 – Wigg Seção transparente 210 aumentos.

#### AMOSTRA I BELVEDERE – Grãos finos – Alta reatividade

Amostra de dolomita adequada para a fabricação de refratários. Não apresentou crepitação nos testes de calcinação, servindo como referência e padrão de comparação com outras amostras de outras ocorrências. Rocha dolomítica muito pura. Raras

inclusões de quartzo. Textura formada pela deposição de lama (micrita). Grãos abaixo de 10 micrometros. Alta reatividade. A longo prazo, a valorização imobiliária na região de Nova Lima e Belo Horizonte poderá justificar pesquisas em outros locais, de dolomitas semelhantes, para abastecimento de fábricas de refratários e metalúrgicas. Não existe ramal ferroviário da Estrada de Ferro Vitória a Minas (CVRD) na região exigindo o tráfego de caminhões pesados de calcário, por dentro de Belo Horizonte ou Contagem, para carregar os vagões (FIG. 5.5).

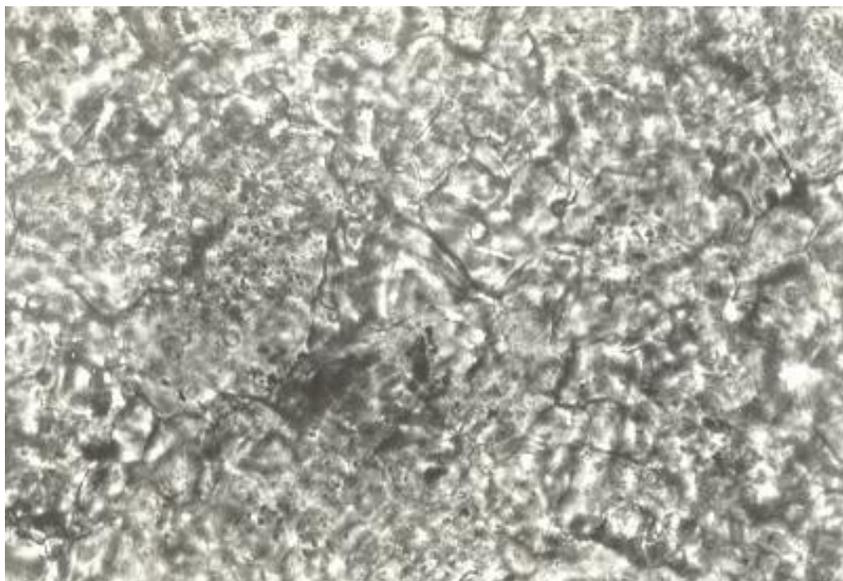


FIGURA 5.5 – Belvedere Seção transparente 105 aumentos.

#### AMOSTRA Y – BOCAINA Grãos finos – Alta reatividade

Dolomita do distrito de Botafogo, estrada de Rodrigo Silva. Foi trabalhada no início de Volta Redonda, embarcando-se o calcário na antiga Estrada de Ferro Central do Brasil, estação de Hargreaves. Mesmo com sílica alta, poderia ser testada como formadora de escória de baixo ponto de fusão. Hoje poderia ser embarcado na Estrada de Ferro Vitória a Minas (CVRD), estação Funil.

Rocha com grãos muito finos e homogêneos, em torno de 30 micrometros, equigranulares. Notam-se os aglomerados de lama ou Micrita estratificada. Escassas inclusões de hematita. Alta reatividade. A presença de camadas cinzentas, magnesianas

superpostas sobre camadas de calcita bem claras evidencia a menor reatividade e dissolução do óxido de magnésio comparado com o cálcio, atrasando a deposição do magnésio durante milhares de anos, conforme foi relatado por ARVIDSON & MACKENZIE (2000).

Merece um estudo comparativo entre esta ocorrência abandonada e a situação peculiar do calcário de Cachoeiro do Itapemirim, Espírito Santo, onde existem mais de dez mil empregos nas indústrias de mármore, cimento, cal e calcário. São disponibilizados os retalhos, sobras, finos e poeiras das marmorarias e pedras de revestimento, sem muito controle de qualidade e análises químicas, porém com dificuldades de custos e transporte ferroviário, para viabilizarem grandes fornecimentos a Tubarão.

*Transporte Rodoviário:* Apesar de serem apenas 150 km, a rodovia BR-101 é muito congestionada, com restrições ao tráfego de caminhões de calcário.

*Transporte Ferroviário:* A linha Cachoeiro do Itapemirim – Vitória é muito antiga, do tempo do Império, não suporta trens muito pesados, exigindo complexas manobras, demoradas e noturnas, nas áreas urbanas de Cariacica e do Porto de Paul para transferir os vagões das linhas velhas da Leopoldina Railway para as linhas modernas da Vitória a Minas para Tubarão (FIG. 5.6).

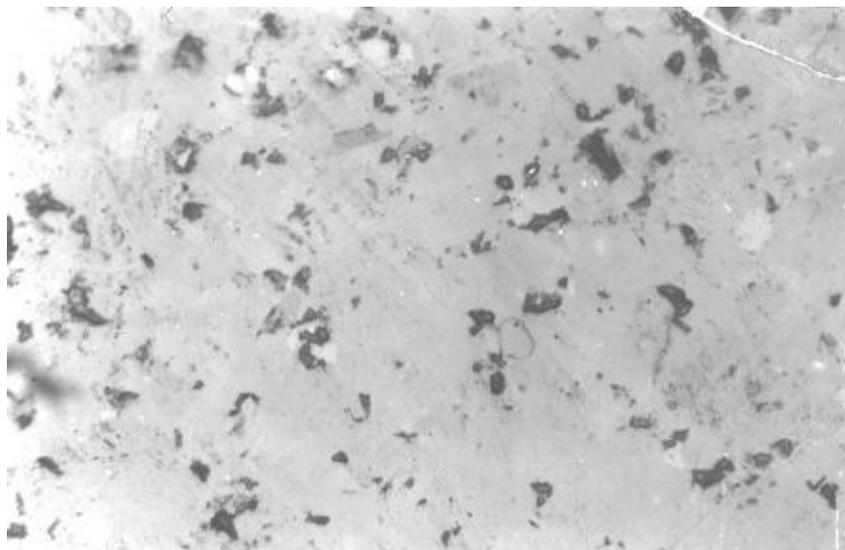


FIGURA 5.6 – Bocaina – Seção polida 105 aumentos.

**AMOSTRA V CAIEIRA – Grãos médios – Média reatividade**

Dolomita impura, de cor cinzenta, vizinha do Funil. A micrita é bem distribuída, uniformemente, ao longo dos sedimentos. A cor cinza é devida ao maior teor de MgO, enquanto a dolomita Funil tem cor avermelhada, devido ao maior teor de ferro, na forma de goetita e limonita. O contato entre as duas formações, cinzenta e avermelhada, é bem visível debaixo do viaduto ferroviário, no corte em pedra, da estrada para Ouro Preto. Média Reatividade . Porcentagem de micrita em torno de 50%.

A ocorrência na fazenda Caieira tem acesso para a ferrovia da CVRD, no outro lado da montanha, em estrada de terra. No passado colonial, a ocorrência chegou a ser trabalhada pelos portugueses, chegando a produzir cal dolomítica em fornos verticais à lenha, cujas ruínas podem ser visitadas na fazenda colonial e pousada. Foi também extraído mármore para igrejas e palácios (FIG. 5.7).

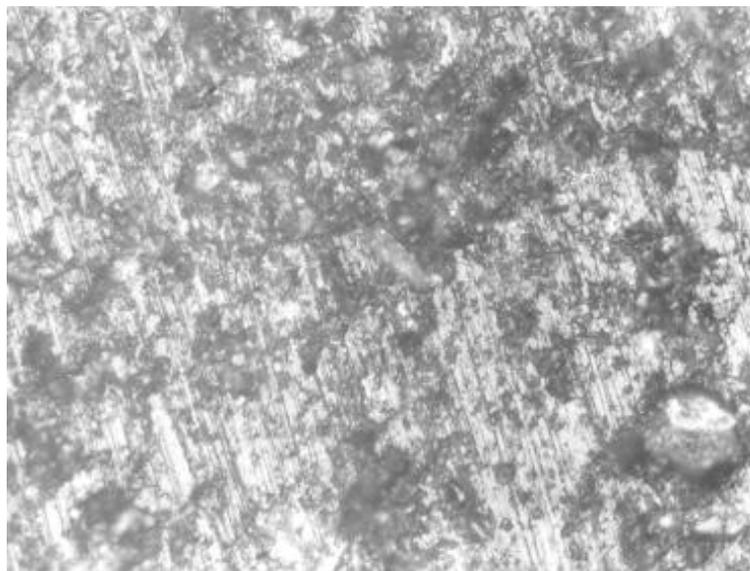


FIGURA 5.7 – Caieira Seção polida 105 aumentos.

**AMOSTRA C – GANDARELA – Grãos médios – Média reatividade**

Amostra do distrito de Gandarela, município de Rio Acima. Calcário equigranular poroso, com os poros preenchidos por grãos menores de impurezas, de material

carbonoso, grafita, moscovita ou matéria manganésifera. Grãos entre 10 e 50 micrometros. Porcentagem de micrita em torno de 50% em forma de lama estratificada. Apresenta restos fósseis muito antigos, como os *oncólitos* e *estromatólitos*, que são estruturas fósseis de algas residuais, comprovadamente as estruturas vivas mais antigas na Terra. O mármore de Gandarela foi usado no edifício da METAMIG, Rua Aimorés, Belo Horizonte, mostrando estes fósseis estratificados. Média reatividade (FIG. 5.8).

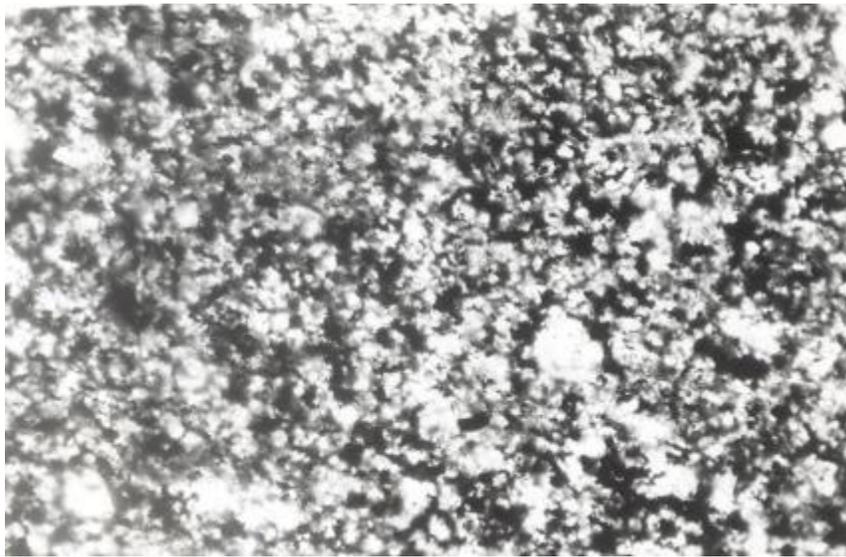


FIGURA 5.8 – Gandarela Seção transparente 210 aumentos.

#### AMOSTRA W BURNIER 6 – Grãos médios – Média reatividade

Amostra do distrito de Miguel Burnier. A micrita está uniformemente distribuída. O alto teor de ferro desaconselha o uso para material refratário, mas recomenda o uso como fundente em escória metalúrgica. Crepitou durante a calcinação. O pico no ensaio termogravimétrico –TGA, entre 749/ 891<sup>o</sup>C indicou as transformações da sílica.

A rocha é constituída por um mosaico fino de cristais orientados de dolomita. Rocha com textura em mosaico de grãos de dolomita anedrais, maiores, relacionados com grãos menores de calcita e dolomita, preenchendo grãos maiores, previamente dissolvidos. Dimensões dos grãos entre 30–60 micrometros. Porcentagem de micrita em torno de 50% . Média reatividade (FIG. 5.9).

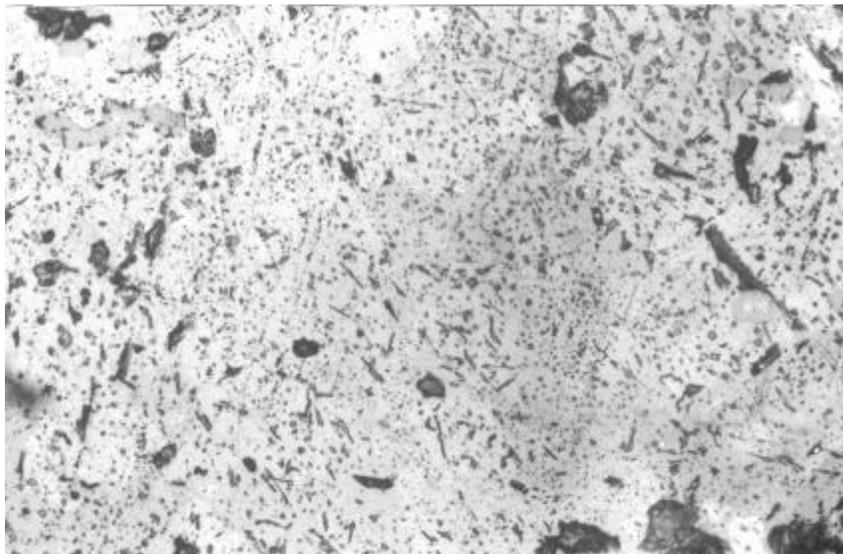


FIGURA 5.9 – Burnier 6 Seção polida 105 aumentos.

#### AMOSTRA H – FUNIL – Grãos médios – Média reatividade

Calcário dolomítico impuro, com alto teor de ferro e sílica. Grande massa de micrita, sedimentada regularmente ao longo das camadas (FIG. 5.10). Ocorrência ao lado da ferrovia da CVRD, no viaduto do Funil. A rocha é usada como material de construção, até granulometria acima de 25 milímetros. Os finos abaixo de 25 milímetros são rebitados até a granulometria abaixo de 5 milímetros e embarcados na ferrovia Vitória a Minas para as usinas de sinterização, para a produção de sínter básico, rico em MgO, auto-fundente, devido ao alto teor de ferro, conforme sugerido pelo Professor Paulo Rolff.

O sínter básico permite prolongar a vida dos revestimentos refratários dos altos fornos, como o de Tubarão (o maior da América), que completou 20 anos de operação em 2 de dezembro de 2003, em operação continuada, apenas com pequenos reparos. Está programado para durar 25 anos, com produção acumulada de 90 milhões de toneladas de ferro-gusa, equivalente aos melhores resultados mundiais. As escórias ricas em MgO aderem nas paredes de refratários, solidificando-se por causa das baixas temperaturas das caixas de resfriamento, controladas por água de circulação. Estas metodologias operacionais estão sendo implantadas em muitas siderúrgicas, visando

aumentarem a duração dos revestimentos refratários, que estavam em torno de cinco a dez anos, produzindo 10 milhões de tonelada de ferro-gusa. Nessas condições, deverão aumentar os consumos de calcários e dolomitas “impuros “ para outras finalidades, como construção civil, cimento, indústrias químicas, e outras aplicações, em jazidas e ocorrências que foram abandonadas no passado, como impróprias para a fabricação de refratários. A jazida do Funil hoje oferece oportunidades de trabalho para muitas pessoas, reunindo as condições indispensáveis:

- a) *Transporte*: proximidade da Estrada de Ferro Vitória a Minas (CVRD);
- b) *Meio Ambiente*: afastada das comunidades de Ouro Preto e Cachoeira do Campo.;
- c) *Tecnologia e Mercado*: interesse de todas as usinas, ao longo da ferrovia da CVRD em consumir a dolomita “impura” na proteção dos revestimentos refratários de seus fornos, evitando as longas paradas para troca dos revestimentos, provocando consideráveis perdas e atrasos na produção.

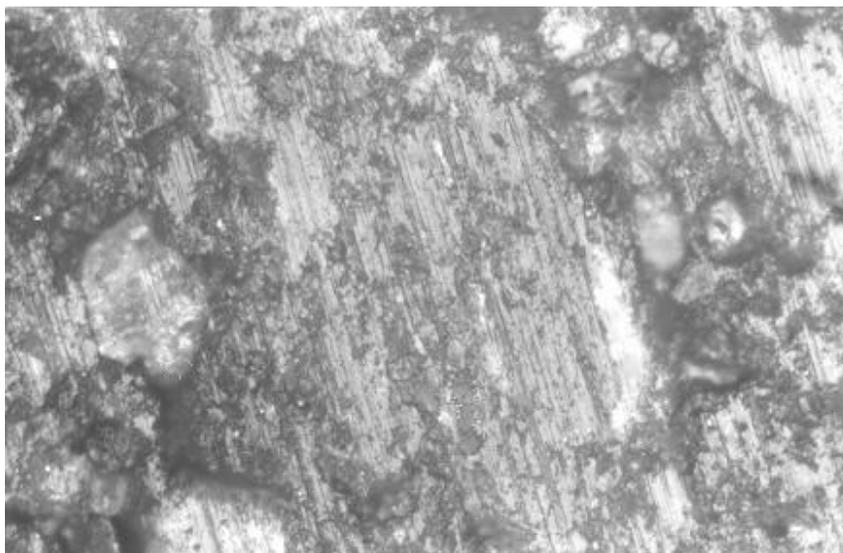


FIGURA 5.10 – Funil Seção polida 105 aumentos.

#### AMOSTRA U – BURNIER 7 – Grãos médios – Média reatividade

Amostra do distrito de Miguel Burnier, dolomita com alto teor de ferro, impróprio para o uso como refratário. Conveniente para testes em usinas siderúrgicas, como formadora de escórias protetoras do revestimentos refratários, pelo baixo ponto de fusão. Bom aspecto e homogeneidade na amostra polida. Possibilidade de uso como

pedra de revestimento. Pouca micrita, espalhada uniformemente entre os cristais macroscópicos. Média reatividade. As jazidas de dolomita e calcário do Quadrilátero Ferrífero, no município de Ouro Preto, são beneficiadas pela segurança e menores custos da Estrada de Ferro Vitória a Minas, em linha direta, apesar de estarem a 641 quilômetros de Tubarão, porém sem as interferências do transporte rodoviário com o porto e das cidades da Grande Vitória (FIG. 5.11).

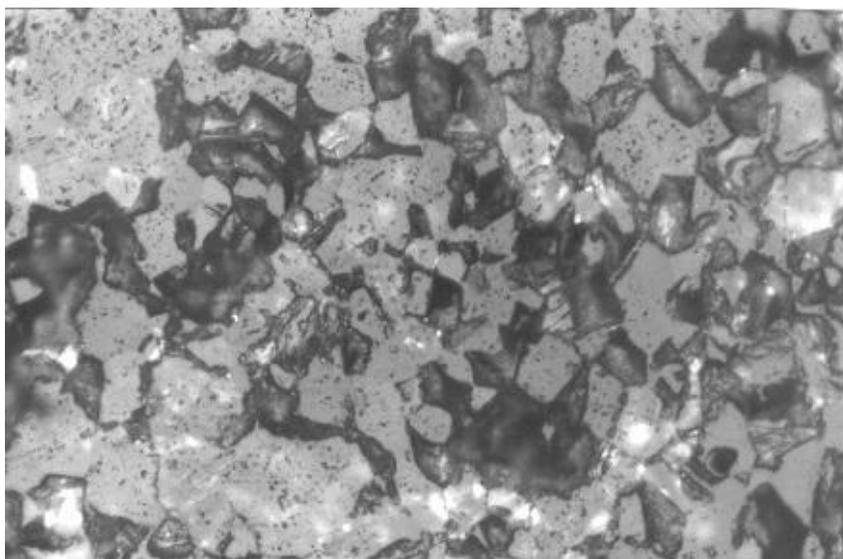


FIGURA 5.11 – Burnier 7 Seção polida 105 aumentos.

#### AMOSTRA T – BURNIER 3 – Grãos médios – Média reatividade

Amostra do distrito de Miguel Burnier, com alto teor de ferro, inviabilizando o uso nas aplicações comuns dos materiais refratários e na construção civil, além de não ser possível o teste de reatividade da ABNT (Ensaio Wuhrer) com o contraste da fenoftaleína, devido à cor escura do calcinado, impedindo identificar o ponto de neutralização do pH 7, durante as adições de ácido clorídrico. Recomendada para testes como fundente nas escórias metalúrgicas, como proteção aos revestimentos refratários. Bom aspecto como pedra de revestimento, dependendo de ensaios de corte, fratura, polimento e cisalhamento. A rocha é constituída de um mosaico médio para fino de cristais de dolomita, entre 10 a 50 micrometros de diâmetro, orientados segundo uma direção predominante de deposição, com venulações micrométricas, preenchidas por grãos de carbonatos e quartzo. Palhetas de mica estão dispostas segundo a orientação

impressa à rocha. Micrita infiltrada e distribuída regularmente entre os cristais. Média (FIG. 5.12).

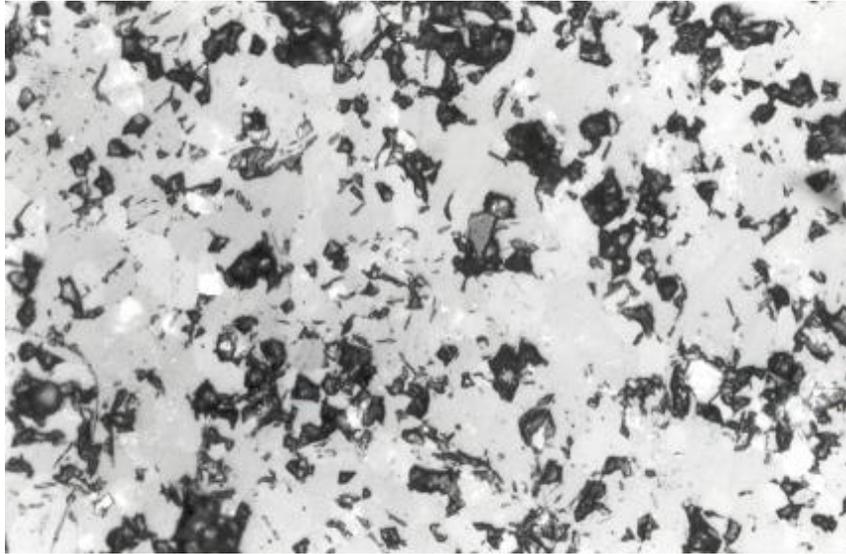


FIGURA 5.12 – Burnier 3 Seção polida 105 aumentos.

#### AMOSTRA L – BURNIER 5 – Grãos grossos – Baixa reatividade

Amostra do Distrito de Miguel Burnier. Micrita em torno de 50%, infiltrada entre os grãos grossos. Os baixos teores de ferro e sílica permitem usar o material como matéria-prima da indústria de refratários. O teor de manganês torna a cal escura, inviabilizando o teste Wuhrer, de contraste da fenoftaleína. A perda por calcinação PPC é um indicativo da pureza do calcário, comparado com o valor teórico de 47,91% para a dolomita pura. A amostra apresentou 46,16% de PPC, com índice de pureza de 96,36% portanto, a aparência em mosaicos irregulares pode inviabilizar o uso como mármore ou pedra de revestimento. As análises térmicas mostraram os dois picos característicos da dolomita. A análise térmica diferencial TGA permite prever temperatura de calcinação em 900°C. Para garantia, em pedras maiores, a temperatura poderia atingir 1000°C. A análise termodiferencial indicou picos entre 700/800°C, com as transformações da pequena fração de sílica existente. Baixa reatividade (FIG. 5.13).

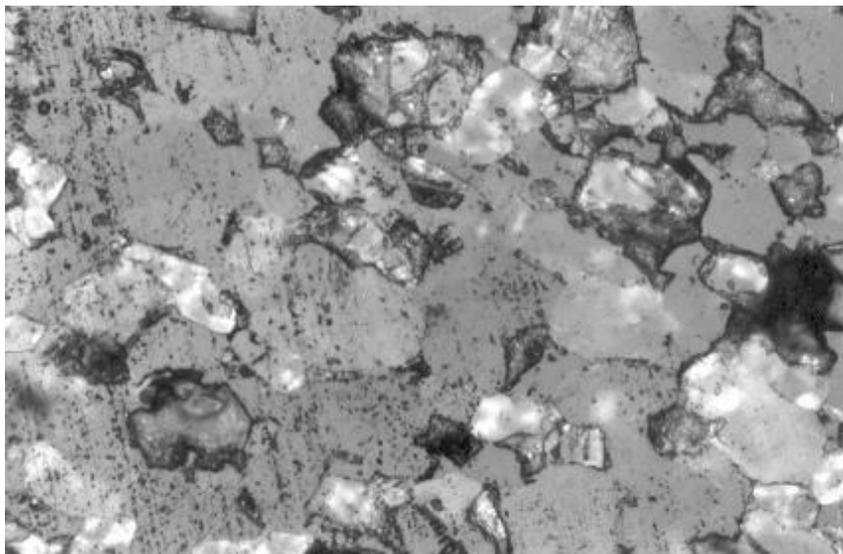


FIGURA 5.13 – Burnier 5 Seção polida 105 aumentos.

AMOSTRA M – DOM BOSCO – Grãos grossos – Baixa reatividade

Dolomita muito pura. Inclusões muito escassas de moscovita. Tamanho dos grãos variável, acima de 50 micrometros. Não crepitou nos testes de calcinação. Adequada para testes como material refratário. Imprópria para escórias metalúrgicas, devido a pureza, baixo teor de ferro e sílica. Micrita muito rara ou ausente. Dolomita de grão variável, textura em mosaico heterogêneo, anequigranulares, de tamanhos variáveis. Pequenas inclusões de moscovita, muito escassas. Grãos de óxido de manganês (PIROLUSITA), espalhados esporadicamente na matriz dolomítica. Próxima da estação Dom Bosco, entre a linha velha da Central do Brasil e a linha moderna da Estrada de Ferro Vitória a Minas da CVRD. Baixa Reatividade (FIG. 5.14).

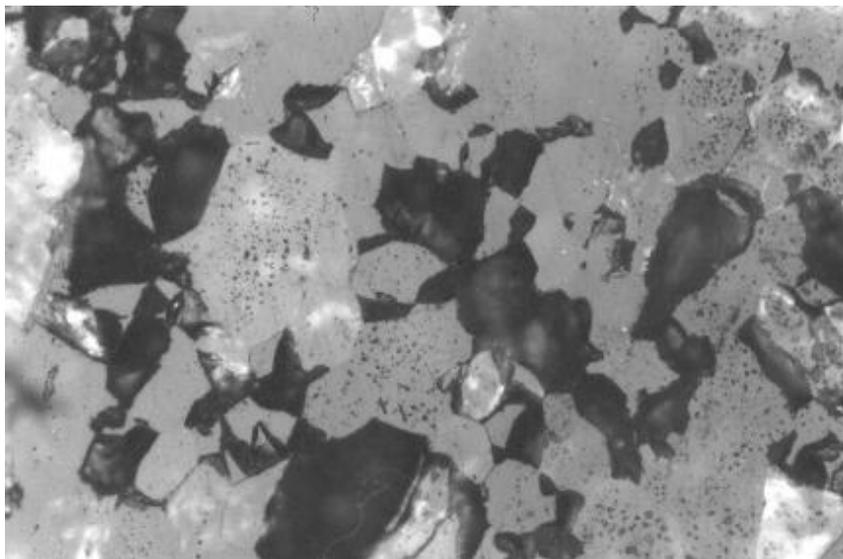


FIGURA 5.14 – Dom Bosco Seção polida 105 aumentos.

AMOSTRA N – BICAS CINZA – Grãos grossos – Baixa reatividade

Amostra de jazida entre Ouro Preto, Caeté, Barão de Cocais. Rocha carbonática clara, constituída quase exclusivamente de carbonatos. Inclusões com presença de minerais opacos, como evidência de dissolução por pressão. Há delgadas zonas de cisalhamento ou falhas. Aparece quartzo, muitíssimo escasso, e também um filossilicato, tipo clorita ou anfibólio fibroso. A rocha é constituída por mosaico fino de cristais orientados de dolomita. Verificam-se ainda venulações discordantes da orientação impressa à rocha e preenchidas por agregados recristalizados muito finos de dolomita, quartzo e mica branca. Presença de *estilólitos*. Pouca micrita distribuída irregularmente entre os cristais maiores.

Calcário dolomítico, com alto teor de sílica e ferro, impróprio para indústrias de refratários e cimento. Entretanto, está sendo usado nas indústrias siderúrgicas como matéria-prima para cal dolomítica de correção das escórias metalúrgicas das aciarias. Apesar da proximidade de Gandarela, a jazida não tem problemas ambientais nem preservação de rochas com interesses científicos da Paleontologia. Baixa reatividade. È usada na escória final, para aumento do MgO e proteção dos revestimentos.

A Estrada de Ferro Vitória a Minas tem plataforma de embarque em Gongo Soco distante vinte quilômetros de Gandarela, em estrada de terra, de manutenção barata, porque vai pelo alto da Serra do Espinhaço, divisor de águas entre as bacias do Rio São Francisco e Rio Doce, em linhas de nível, praticamente, sem grandes obras, túneis ou pontes, até a linha modernizada da Vitória a Minas, sem as interferências com as linhas velhas da Central do Brasil, nem com os inconvenientes da travessia ferroviária do Centro de Belo Horizonte. De Gongo Soco a Tubarão são doze horas de viagem ferroviária, em trens cargueiros diretos. Este tempo não pode ser garantido para o calcário de Cahoeiro do Itapemirim, por causa das linhas velhas da Leopoldina e as demoradas manobras no Cais do Paul. Baixa reatividade (FIG. 5.15).

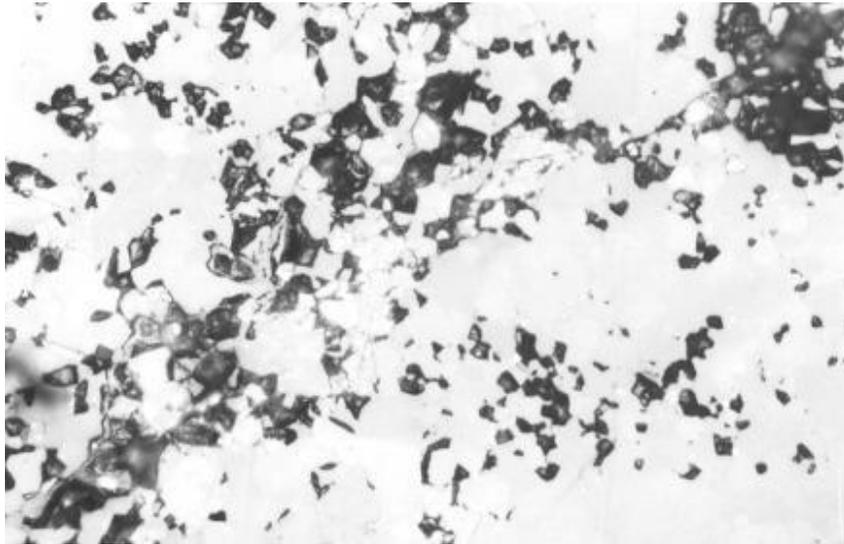


FIGURA 5.15 – Bicas Cinza Seção polida 105 aumentos.

AMOSTRA Q – BICAS ROSA – Grãos grossos – Baixa reatividade

Mesmas considerações anteriores para Bicas Cinza (FIG. 5.16). Rocha carbonática avermelhada, constituída quase exclusivamente de dolomita., com manchas e palhetas de talco. A micrita é distribuída irregularmente, em veios e camadas entre os cristais maiores. A cor avermelhada indica presença de goetita e limonita. As duas frentes de lavra são bem caracterizadas pelas cores dos dolomitos, as rochas avermelhadas possuem teores maiores de ferro, tornando-se úteis na formação mais rápida das escórias metalúrgicas. Até temperaturas de 900°C não crepitam nos testes de

calcinação. Para temperaturas maiores, ocorrem crepitações em algumas amostras. Como o material é calcinado em baixas temperaturas, 900<sup>0</sup>C, resulta em maior produção nos fornos das usinas.

Apesar da baixa reatividade, o teste ASTM é importante para garantir a regularidade e uniformidade dos fornecimentos, bem como permitir um bom trabalho de caracterização e detalhamento das jazidas. A jazida de Bicas é um exemplo clássico de recurso natural valorizado pelas condições de transporte ferroviário barato e eficiente. São calcários dolomíticos de baixa reatividade, não podem ser usados nas escórias principais do processos de fabricação do aço, porque vão aumentar os tempos de elaboração das escórias. Entretanto, estão sendo usados com sucesso nas escórias magnesianas, para proteção dos revestimento, escórias secundárias, fabricadas nos intervalos das corridas de aço, especialmente para o processo *slag splashing*, patenteado pela WHITE MARTINS – PRAXAIR, o que impede a publicação de artigos técnicos recentes sobre duração de revestimentos, porque a tecnologia está sendo copiada ilegalmente no Brasil.

O *Jornal Da CST*, abril 2002, publicação interna entre os empregados ativos e aposentados, divulgou resultados de 5076 corridas em um único revestimento. A ACESITA patrocinou a dissertação de mestrado LIMA (2001) na UFMG sobre o processo *slag splashing*.

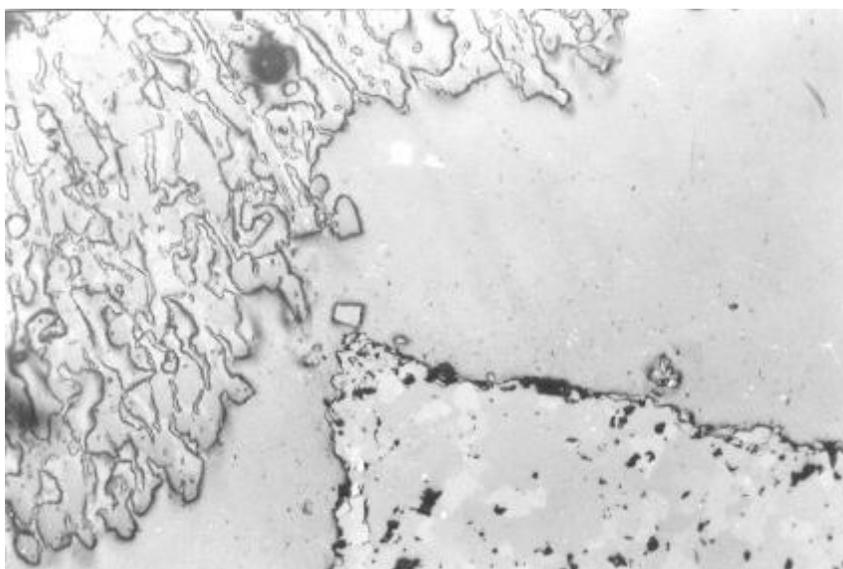


FIGURA 5.16 – Bicas Rosa Seção polida 52,5 aumentos.

#### AMOSTRA S – BURNIER 2 – Grãos grossos – Baixa reatividade

Amostra do distrito de Miguel Burnier (FIG. 5.17), com ferro e manganês alto, imprópria para as indústrias de refratários ou construção civil. Micrita mais calcita mais dolomita, conforme a classificação de FOLK (1962).

Recomendada para usina siderurgica, como protetora dos revestimentos. Bom aspecto e aparência para usos como mármore e pedra de revestimento, dependendo de ensaios de cisalhamento, corte e polimento.

A rocha é mista, constituída de um mosaico fino, micrita (lama de calcário estratificada) de dolomita, orientada segundo uma direção principal de deposição. Em meio aos agregados notam-se cristais dispersos e sub-édricos (FURMANN, 1995) de cristais opacos, com diâmetros acima de 150 micrometros.

Porções irregulares micrométricas ou venulações encontram-se preenchidas por dolomita em agregados recristalizados. Encontram-se micro-palhetas de mica branca disseminadas na rocha. Grãos intraclásticos dentro da micrita, conforme a classificação FOLK (1962).

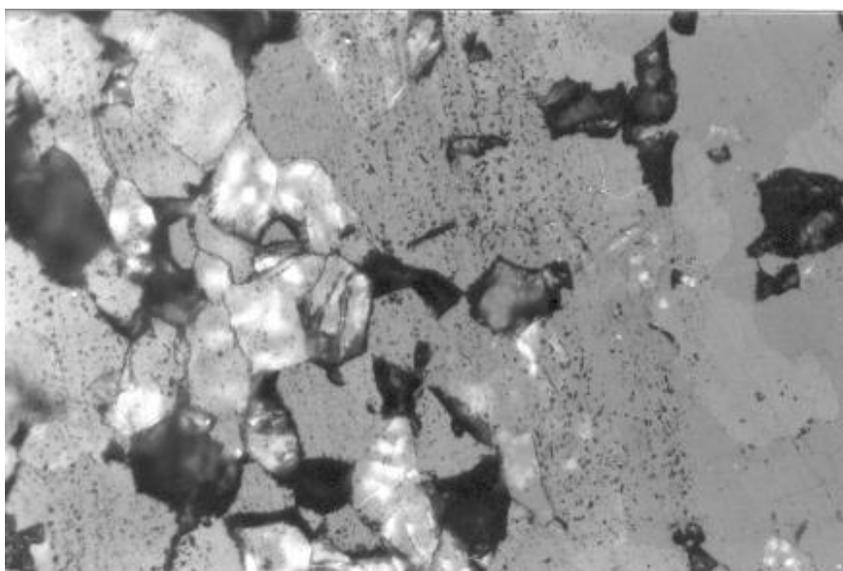


FIGURA 5.17 – Burnier 2 Seção polida 105 aumentos.

#### AMOSTRA R – HARGREAVES – Grãos grossos – Baixa reatividade

Amostra de grãos grossos (FIG. 5.18), obtida na SPE – Sociedade Espeleológica e Paleontológica de Ouro Preto, coletada num afloramento de dolomita pura, na estação de Hargreaves, município de Ouro Preto. É apresentada como referência de microestrutura *anédrica*, de grãos grandes (FURMANN, 1995), que crepitam na calcinação e apresentam baixa reatividade nos testes WUHRER e ASTM.

Ausência de micrita. Além do mais a ocorrência é destituída de possibilidade econômica, por causa das grutas calcárias, de grande valor histórico e turístico.

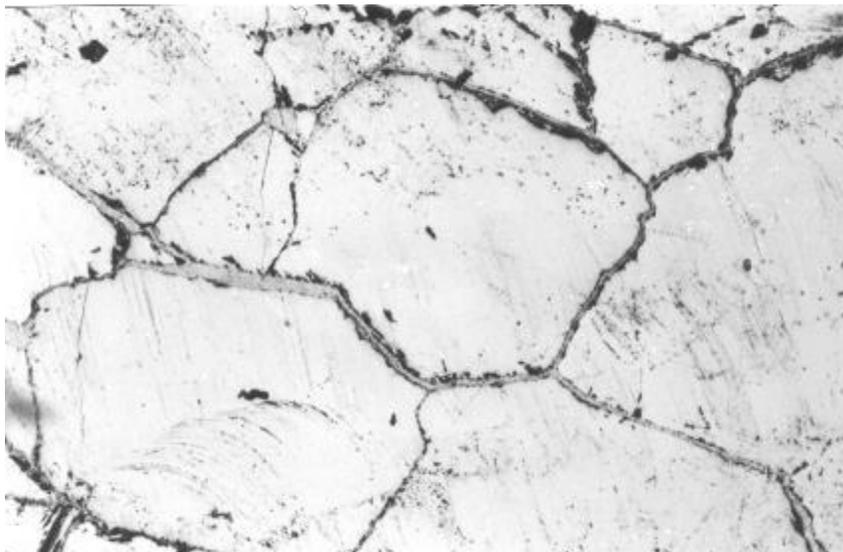


FIGURA 5.18 – Hargreaves Seção polida 26,25 aumentos.

#### 5.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

A microscopia eletrônica de varredura e a microsonda eletrônica EDS fornecem dados importantes para o conhecimento das amostras, relativos à microestrutura e nas análises em pontos localizados. As análises químicas podem ser feitas por elementos separados ou pelos óxidos correspondentes.

Como as amostras foram calcinadas em mufla, aquecimento por resistências elétricas, estáticas, por 2 horas a  $1100^{\circ}\text{C}$ , não aconteceram mudanças significativas ou diferenças sensíveis nas microestruturas das amostras de dolomitas naturais e a cal magnesiana correspondentes, mantendo-se a microestrutura natural nos calcinados.

O mesmo não acontece na realidade industrial, onde os calcários e dolomitas são calcinados em fornos rotativos ou fornos verticais, ocorrendo mudanças nas microestruturas. Em futuros trabalhos de pesquisa de cal este procedimento tem de ser seguido, para depois estudar as diferenças causadas pelas influências dos tipos de fornos, vertical ou rotativo, tipos de combustíveis, carvão, lenha, gás, óleo, tipos de resfriadores, fixos, rotativos ou de soleira móvel. As microestruturas provenientes das operações industriais poderão ser comparadas com as microestruturas das rochas naturais, antes e depois da calcinação na mufla estática de laboratório.

As fotos revelam a conservação da microestrutura original da dolomita no calcinado final. As análises químicas foram obtidas a partir da varredura geral das amostras, com uma tomada no centro da amostra. Como se trata de amostras de calcário dolomítico e cal dolomítica bem homogêneos, foram feitas duas análises laterais, uma de cada lado, para confirmar a homogeneidade. Os resultados finais de cada amostra são as médias das três leituras.

#### MEV 1 AMOSTRA FUNIL Calcário dolomítico

Apesar dos baixos teores de cálcio e magnésio, a presença de alcalinos, potássio, bem como o ferro alto, favorecem a fusão na produção da escória magnesiana. Não apresentou fósforo nem enxofre, permitindo seu uso, em mistura com outras dolomitas. A FIG. 5.19 mostra microestrutura euédrica, semelhantes das figuras publicadas por REDFERN (2001), explicando, a partir de dolomitas sintetizadas nos laboratórios da Universidade de Cambridge, UK, que as microestruturas euédricas, finas, são derivadas de grãos bem maiores, microestruturas anédricas, esferoidais até de 100 micrometros de diâmetro, que são dissolvidas, recristalizam na superfície das esferas, em grãos muito

menores, diâmetros da ordem de 1 a 5 micrometros. A TAB. V.10 mostra análises do centro da amostra FUNIL, lado direito, lado esquerdo e a média das três leituras.

TABELA V.10  
MEV 1 AMOSTRA FUNIL – Grãos médios.

| %                              | esquerda | Centro | Direita | Média |
|--------------------------------|----------|--------|---------|-------|
| MgO                            | 28,30    | 29,58  | 28,92   | 28,93 |
| CaO                            | 57,80    | 62,71  | 59,77   | 60,09 |
| SOMA                           | 85,10    | 91,29  | 87,69   | 88,02 |
| K <sub>2</sub> O               | 1,14     | 0,78   | 0,00    | 0,64  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,02     | 0,76   | 1,06    | 0,94  |
| MnO                            | 0,49     | 0,00   | 0,37    | 0,29  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4,94     | 3,17   | 6,16    | 4,76  |
| SiO <sub>2</sub>               | 6,32     | 2,99   | 3,71    | 4,34  |
| TOTAL                          | 99,01    | 98,99  | 98,99   | 99,29 |

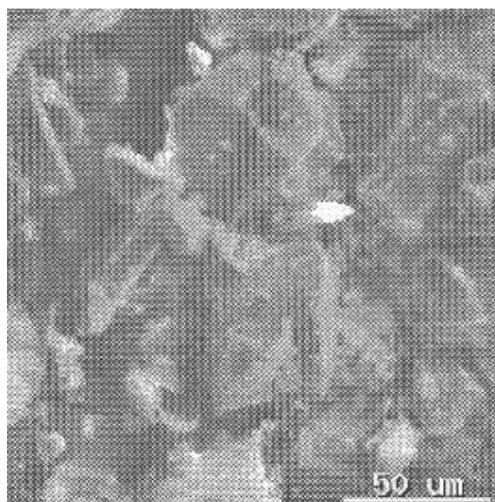


FIGURA 5.19 – Calcário dolomítico Funil – Grãos médios.

## MEV 2

A TAB. V.11 apresenta os resultados do MEV 2, em outra amostra Funil de grãos médios, 50 micrometros, como medido na FIG. 5.20. As medidas dos diâmetros de grãos pelo MEV servem para confirmar os valores obtidos no granulômetro laser, mas são mais demoradas e de maiores custos.

TABELA V.11  
MEV 2 Amostra Funil Dolomita – Grãos médios.

| %                              | esquerda | centro | Direita | média |
|--------------------------------|----------|--------|---------|-------|
| MgO                            | 26,35    | 29,82  | 29,67   | 28,61 |
| CaO                            | 56,28    | 54,93  | 55,25   | 55,48 |
| SOMA                           | 82,63    | 84,75  | 84,92   | 84,10 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,59     | 2,69   | 1,17    | 2,15  |
| SiO <sub>2</sub>               | 9,70     | 7,37   | 8,53    | 85,33 |
| MnO                            | 0,50     | 0,18   | 1,62    | 0,76  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,53     | 4,17   | 3,09    | 4,59  |
| TOTAL                          | 98,95    | 99,16  | 99,33   | 99,15 |

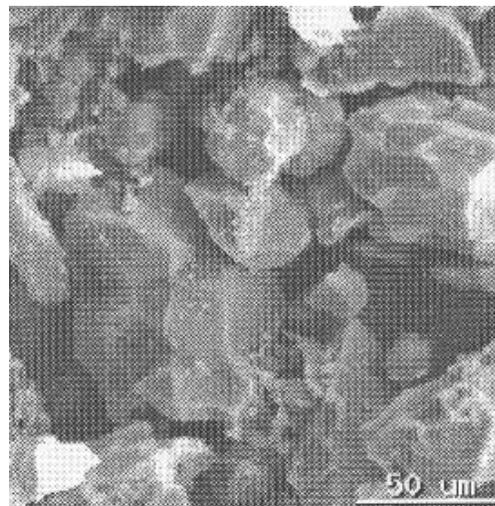


FIGURA 5.20 – Amostra Funil – Grãos médios.

### MEV 3

A TAB. V.12 apresenta os valores da cal magnesiânica (FIG. 5.21), produzida a partir de amostra Funil. A cal magnesiânica é escura, cinzenta, imprópria para indústrias químicas e construção civil, embora tenha sido usada na época colonial.

Porém, é isenta de fósforo e enxofre, além de apresentar muitos componentes, como ferro e manganês, abaixando os pontos de fusão e que favorecem a formação de escórias magnesianas para protegerem os revestimentos refratários.

Na calcinação em mufla de laboratório conservam-se as microestruturas originais dos carbonatos, encontrados em natureza, sem sofrer as variações dos fornos industriais, conservando-se os diâmetros dos grãos.

TABELA V.12  
MEV 3 Amostra Funil Cal dolomítica – Grãos médios.

| %                              | esquerda | Centro | Direita | média |
|--------------------------------|----------|--------|---------|-------|
| MgO                            | 35,83    | 35,40  | 36,26   | 35,83 |
| CaO                            | 57,39    | 58,60  | 57,20   | 57,73 |
| SOMA                           | 93,22    | 94,00  | 93,46   | 93,56 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,00     | 0,17   | 0,00    | 0,006 |
| SiO <sub>2</sub>               | 1,41     | 1,68   | 0,98    | 1,36  |
| MnO                            | 1,56     | 1,75   | 1,62    | 1,64  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,80     | 2,28   | 3,42    | 3,16  |
| TOTAL                          | 99,99    | 99,16  | 99,48   | 99,54 |

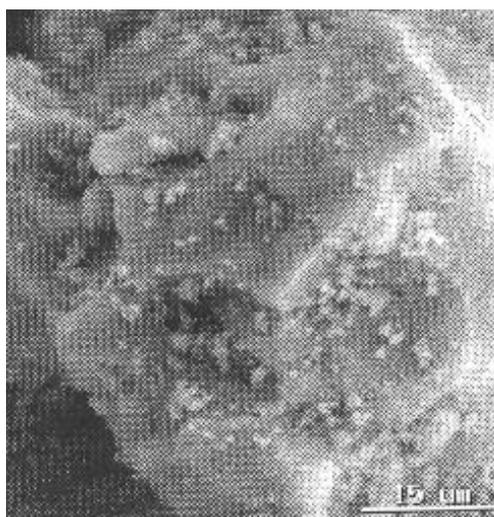


FIGURA 5.21 – Cal magnesiana produzida com amostra Funil – Grãos médios.

## MEV 4

A TAB. 5.13 apresenta os valores da cal magnesiana, produzida a partir da amostra Burnier 2, grãos grossos, diâmetro mediano 141 micrometros, baixa reatividade, para ser atacada pelo ácido clorídrico no teste Wuhrer durante três minutos. Por ser de baixa reatividade foi escolhida para mostrar os efeitos da erosão pelo ácido clorídrico, na próxima figura. Esta amostra é pura, própria para indústria de refratários (FIG. 5.22).

TABELA V.13  
Amostra Burnier 2 Cal dolomítica.

| %                              | Esquerda | centro | Direita | média  |
|--------------------------------|----------|--------|---------|--------|
| MgO                            | 36,78    | 39,35  | 38,92   | 38,35  |
| CaO                            | 58,49    | 55,51  | 55,42   | 56,47  |
| SOMA                           | 95,27    | 94,86  | 94,34   | 94,83  |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,74     | 1,66   | 1,47    | 1,29   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,52     | 0,80   | 0,90    | 0,74   |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,74     | 1,66   | 1,47    | 1,29   |
| MnO                            | 1,20     | 1,07   | 1,31    | 1,19   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,27     | 1,61   | 1,99    | 1,96   |
| TOTAL                          | 100,74   | 101,66 | 101,48  | 101,29 |

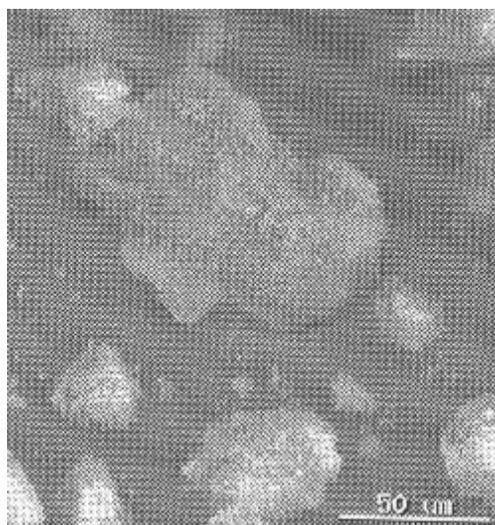


FIGURA 5.22 – Cal magnesiana produzida com amostra Burnier 2 – grãos grossos.

## MEV 5

A FIG. 5.22 mostra a imagem da cal magnesiana da figura anterior 5.21 depois do ataque pelo ácido clorídrico 4N durante três minutos. A erosão cria novas superfícies de ataque pelo ácido clorídrico. A TAB. V.14 mostra as análises químicas deste resíduo. Comparando-se as duas tabelas, V.13 e V.14, nota-se que apenas o óxido de cálcio foi atacado e dissolvido, porque as médias diminuíram de 56,47% na cal (TAB. V.13) para 38,48% no resíduo (TAB. V.14). Fica demonstrado que a rápida liberação de energia inicial nos testes de reatividade da cal magnesiana é provocada pelas reações do cálcio, liberado de suas alianças com o MgO, que não foi atacado, conservando 38% nas tabelas V.13 (antes do ataque) e V.14 (depois do ataque pelo ácido clorídrico) (FIG. 5.23).

TABELA V.14  
MEV 5 Amostra Burnier 2 Resíduo insolúvel – HCl.

| %                              | esquerda | centro | direita | Média |
|--------------------------------|----------|--------|---------|-------|
| MgO                            | 38,61    | 39,53  | 37,20   | 38,45 |
| CaO                            | 38,42    | 36,90  | 40,14   | 38,48 |
| SOMA                           | 76,03    | 75,43  | 77,34   | 76,27 |
| SiO <sub>2</sub>               | 3,20     | 4,18   | 3,61    | 3,66  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,10     | 1,66   | 1,17    | 1,31  |
| Cloro                          | 14,79    | 13,50  | 14,88   | 14,39 |
| MnO                            | 1,45     | 1,42   | 1,54    | 1,47  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,42     | 2,79   | 1,45    | 2,22  |
| TOTAL                          | 98,99    | 98,98  | 99,99   | 99,32 |

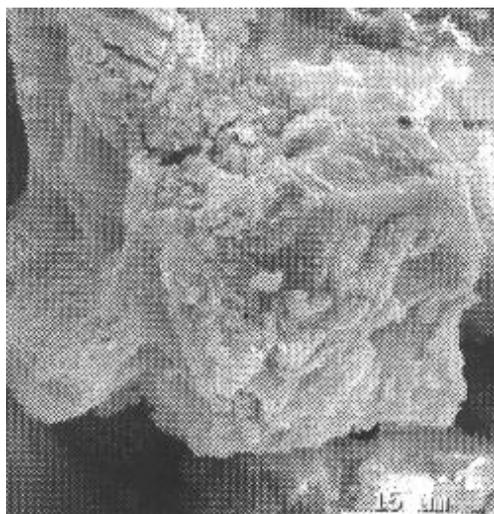


FIGURA 5.23 – Resíduo insolúvel no ataque de HCl da cal magnesiana da FIG. 5.21.

#### MEV 6

Conforme foi explicado na Metodologia, o teste com ácido clorídrico foi interrompido com três minutos e filtrada a solução. O material retido no filtro, resíduo insolúvel, apresentou o mesmo teor de MgO. O teor de CaO baixou no resíduo insolúvel. Os outros elementos aumentaram no resíduo, comparados com a cal magnesiana inicial. A TAB. V.15 apresenta a comparação entre a TAB. V.13, antes do ataque pelo ácido clorídrico por três minutos e a TAB. V.14, depois do mesmo ataque. Formaram-se cloretos.

TABELA V.15  
Comparação entre as tabelas V.13 e V.14 (médias).

| Tabela     | V.13            | V.14             |
|------------|-----------------|------------------|
| Item %     | Antes do ataque | Depois do ataque |
| MgO        | 38,35           | 38,45            |
| CaO        | 56,47           | 38,48            |
| Subtotal   | 94,82           | 76,93            |
| Insolúveis | 5,17            | 8,68             |
| Cloro      | Zero            | 14,39            |
| Total      | 100             | 100              |

## RECALCINADO

As amostras foram recalcinadas, a  $1100^{\circ}\text{C}$ , por duas horas, volatilizando os cloretos. Apareceu o Potássio, como componente menor do ácido clorídrico usado no teste ABNT. A TAB V.16 mostra as análises do resíduo recalcinado (FIG. 5.24).

TABELA V.16  
Amostra Burnier 2 – Resíduo Recalcinado –Teste WUHRER.

| %                              | Esquerda | centro | direita | Média |
|--------------------------------|----------|--------|---------|-------|
| MgO                            | 43,31    | 42,95  | 43,28   | 43,18 |
| CaO                            | 52,14    | 50,97  | 53,45   | 52,18 |
| SOMA                           | 95,45    | 93,92  | 96,73   | 95,36 |
| SiO <sub>2</sub>               | 1,31     | 2,28   | 0,93    | 1,51  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | nihil    | 1,60   | nihil   | 0,53  |
| K <sub>2</sub> O               | 0,16     | 0,20   | nihil   | 0,12  |
| MnO                            | 1,02     | 1,76   | 0,84    | 1,21  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,03     | nihil  | 1,26    | 1,09  |
| Cloro                          | 0,05     | 0,24   | 0,24    | 0,18  |
| TOTAL                          | 100,02   | 100,00 | 99,99   | 100,1 |

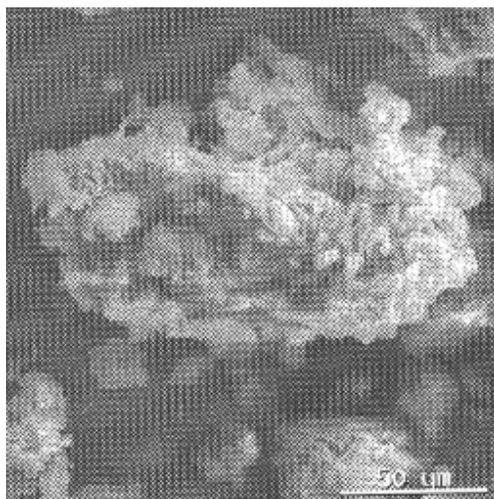


FIGURA 5.24 – Imagem da amostra de resíduo, depois da recalcação.

MgO – O teor no recalcinado subiu, confirmando a pouca solubilidade do magnésio nos três minutos iniciais: 38,37% antes / 43,18% depois.

CaO – O teor no recalcinado baixou, confirmando a maior solubilidade do cálcio nos três minutos iniciais: 56,47% antes / 52,18% depois.

Cloro – Não existia cloro na amostra inicial. Depois do ataque por três minutos alcançou 14,39% no retido e caiu para 0,18% depois da segunda calcinação.

Perdas – A perda de insolúveis e voláteis na segunda calcinação foi 5,17%(antes) - 4,46% (depois) = 0,71%.

As médias das análises do MEV confirmam a menor solubilidade do magnésio, comparada com o cálcio, nos três minutos iniciais do ataque conforme apresentado na TAB. V.17 (FIG. 5.25).

TABELA V.17  
Distribuição do MgO e CaO – Teste WUHRER – 3 minutos.

| Amostra %  | Inicial | Retido | Recalcinado |
|------------|---------|--------|-------------|
| MgO        | 38,37   | 38,45  | 43,18       |
| CaO        | 56,47   | 38,48  | 52,18       |
| Soma       | 94,84   | 76,93  | 95,36       |
| Insolúveis | 5,17    | 8,68   | 4,46%       |
| Cloro      | ZERO    | 14,39  | 0,18        |
| Total      | 100,00  | 100,00 | 100,00      |

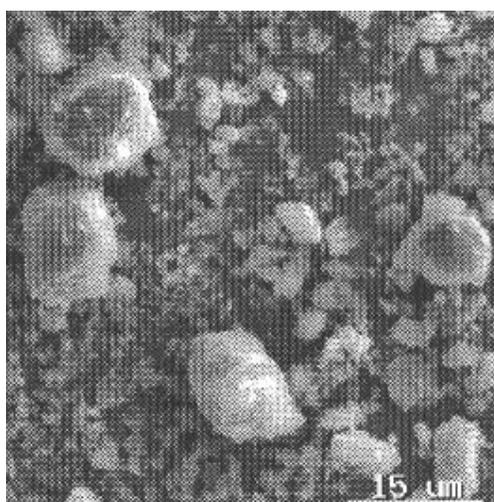


FIGURA 5.25 – Imagem do resíduo recalcinado – Amostra Burnier 2.

## MEV 7

A TAB. V.18 apresenta as análises da amostra de dolomita lamelar (FIG. 5.26), de Arcos, MG para ser usada no ataque com água destilada no ensaio ASTM. A presença de enxofre, radical  $\text{SO}_3$  de natureza orgânica ou na forma de pirita, limita seu uso na aciaria. Isenta de fósforo.

TABELA V.18  
Arcos lamelar – dolomita.

| %                       | Esquerda | centro | Direita | média  |
|-------------------------|----------|--------|---------|--------|
| MgO                     | 42,07    | 42,13  | 38,90   | 41,03  |
| CaO                     | 53,42    | 53,12  | 55,06   | 53,87  |
| SOMA                    | 95,49    | 95,25  | 93,96   | 94,90  |
| $\text{SiO}_2$          | 3,10     | 2,74   | 3,99    | 3,28   |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 0,74     | 0,86   | 1,26    | 0,96   |
| $\text{SO}_3$           | nihil    | 0,34   | 0,19    | 0,18   |
| MnO                     | 0,35     | 0,46   | nihil   | 0,27   |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0,32     | 0,34   | 0,61    | 0,42   |
| Fósforo                 | nihil    | nihil  | nihil   | nihil  |
| TOTAL                   | 100,00   | 99,99  | 100,01  | 100,00 |

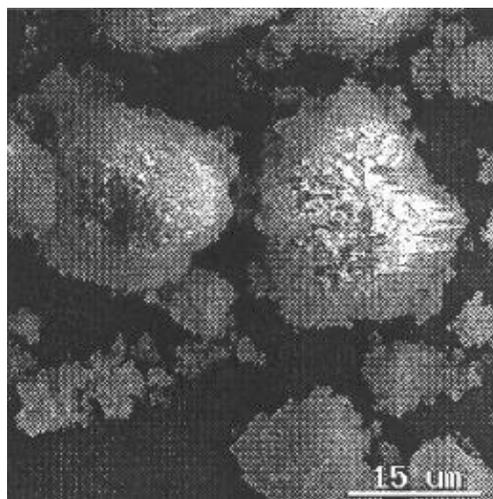


FIGURA 5.26 – Dolomita de Arcos, MG – tipo lamelar.

## MEV 8

A TAB. V.19 mostra as análises da cal magnesiana produzida com a dolomita lamelar de Arcos. A presença de enxofre foi acusada pelo MEV (FIG. 5.27).

TABELA V.19  
MEV 8 – Arcos lamelar – cal magnesiana.

| %                              | Esquerda | centro | Direita | média  |
|--------------------------------|----------|--------|---------|--------|
| MgO                            | 39,76    | 41,02  | 39,42   | 40,06  |
| CaO                            | 57,47    | 54,75  | 57,39   | 56,54  |
| SOMA                           | 97,23    | 95,77  | 96,81   | 96,61  |
| SiO <sub>2</sub>               | 1,74     | 2,63   | 2,40    | 2,25   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,18     | 0,52   | 0,56    | 0,42   |
| SO <sub>3</sub>                | 0,43     | 0,34   | 0,24    | 0,34   |
| MnO                            | nihil    | 0,17   | Nihil   | 0,06   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,42     | 0,56   | Nihil   | 0,33   |
| TOTAL                          | 100,00   | 99,99  | 100,01  | 100,00 |

Os mesmos comentários anteriores, relativos ao enxofre acusado pelo MEV.

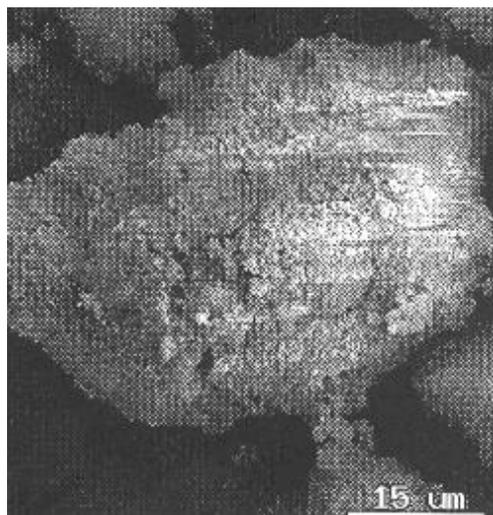


FIGURA 5.27 – Cal magnesiana , amostra de Arcos, MG.

## MEV 9

A TAB. V.20 mostra as análises do hidróxido de cálcio e magnésio produzido no teste ASTM com água destilada durante três minutos (FIG. 5.28). As fotos da FIG. 5.27 mostram a erosão da microestrutura superficial causada pela água destilada no teste ASTM, formando o hidróxido de cálcio e magnésio, de alta pureza, que pode ser usado nos processos de carbonatação artificial e segunda calcinação, como matéria prima de indústrias químicas, alimentícias, remédios, cosméticos, sabonetes e dentifrícios, porque é branca, com baixos teores de ferro e manganês. O hidróxido é branco, recomendando a cal de baixos teores de ferro e manganês para aplicações de preços melhores, tratamento de água, piscinas, celulose, indústrias químicas e alimentos.

TABELA V.20  
Amostra Arcos lamelar hidróxido – teste ASTM.

| %                              | Esquerda | Centro | Direita | Média  |
|--------------------------------|----------|--------|---------|--------|
| MgO                            | 39,24    | 38,33  | 39,00   | 38,86  |
| CaO                            | 59,36    | 60,56  | 57,63   | 59,19  |
| SOMA                           | 98,60    | 98,88  | 96,63   | 98,04  |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,69     | 0,69   | 1,89    | 1,09   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nihil    | Nihil  | 0,79    | 0,26   |
| SO <sub>3</sub>                | 0,05     | 0,35   | Nihil   | 0,13   |
| MnO                            | Nihil    | Nihil  | 0,41    | 0,141  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,66     | 0,12   | 0,28    | 0,35   |
| TOTAL                          | 100,00   | 100,04 | 100,00  | 100,01 |

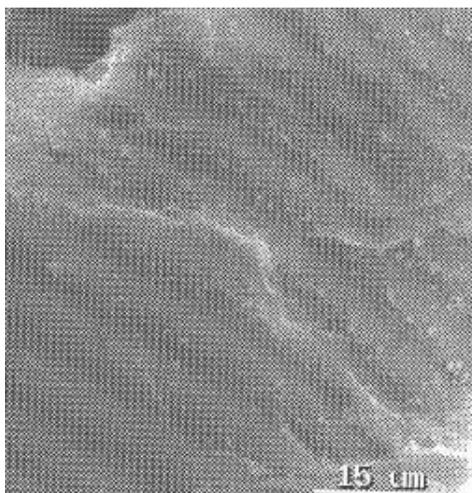


FIGURA 5.28 – Hidróxido de cálcio e magnésio – teste ASTM.

MEV 10

A diferença de solubilidade entre o cálcio e o magnésio, em três minutos de reação com água destilada no teste ASTM, é menor do que foi notada no teste com ácido clorídrico. O ensaio com água destilada foi repetido para amostra Cumbe (FIG. 5.29), com as análises expostas na TAB. V.21 e a microestrutura apresentada na FIG. 5.28. Amostra com alto teor de ferro, conveniente para produção da segunda escória, de proteção ao revestimento refratário. O fósforo não inviabiliza seu uso, porque não será usada na escória do processo principal de fabricação do aço. É explorada como indústria de mármore e pedras de ornamentação, com grande produção de finos e pedaços de dolomita.

TABELA V.21  
Amostra Cumbe – cal magnesiana.

| %                              | esquerda | Centro | Direita | média  |
|--------------------------------|----------|--------|---------|--------|
| MgO                            | 35,22    | 33,89  | 36,35   | 35,15  |
| CaO                            | 55,01    | 50,55  | 54,53   | 53,36  |
| SOMA                           | 90,23    | 84,44  | 90,88   | 88,52  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 9,08     | 9,08   | 6,18    | 8,12   |
| SiO <sub>2</sub>               | 0,27     | 4,28   | 0,53    | 1,69   |
| MnO                            | 1,95     | 1,95   | 2,24    | 2,05   |
| Fósforo                        | nihil    | 0,25   | 0,17    | 0,14   |
| TOTAL                          | 101,53   | 99,90  | 100,00  | 100,47 |

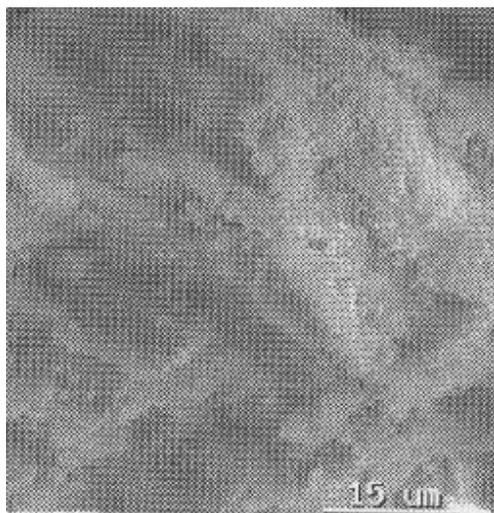


FIGURA 5.29 – Cal magnesiana , amostra Cumbe.

MEV 11

A TAB. V.22 mostra as análises dos hidróxidos de cálcio e magnésio, produzidos na amostra Cumbe pelo ataque de água destilada no teste ASTM, depois de três minutos. Permanecem as microestruturas originais do carbonato natural e da cal magnesiana correspondente na FIG 5.29.

TABELA V.22  
Amostra Cumbe hidróxido Teste ASTM.

| %                              | esquerda | centro | Direita | Média |
|--------------------------------|----------|--------|---------|-------|
| MgO                            | 37,91    | 34,79  | 35,12   | 35,94 |
| CaO                            | 50,35    | 54,28  | 51,92   | 52,18 |
| SOMA                           | 88,26    | 89,07  | 87,03   | 88,11 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8,95     | 8,99   | 11,24   | 9,73  |
| Si O <sub>2</sub>              | 2,00     | 0,93   | 0,60    | 1,18  |
| Mn O                           | 0,78     | 0,78   | 1,12    | 0,89  |
| Fósforo                        | nihil    | 0,13   | Nihil   | 0,04  |
| TOTAL                          | 99,99    | 99,90  | 99,99   | 99,96 |

### 5.8 – Reatividade com Ácido Clorídrico – Teste Wuhrer

Conforme foi explicado no capítulo 4 – metodologia, o teste WUHRER, com ácido clorídrico não pode ser aplicado em amostras de calcários impuras, porque as impurezas, principalmente o ferro e o manganês tornam a cal escura, impedindo observar a coloração rosada da solução de fenolftaleína durante o teste de reatividade.

Nestas condições, principalmente devido ao fato de que os calcários com altos teores de ferro favorecem a fusão das escórias, foi pesquisado, em quatro amostras, a dissolução diferenciada dos dois óxidos, de cálcio e magnésio, nos três minutos iniciais, simulando as exigências atuais da Metalurgia ou necessidade de cal com altas velocidades iniciais de reação, sem maiores preocupações com aspecto ou brancura, como acontece nas indústrias químicas ou de celulose. No Laboratório Itaú- Unidade São José da Lapa foi decidido pesquisar e verificar a hipótese de que o cálcio da cal magnesiana dissolve primeiro no ácido clorídrico do que o magnésio.

Foi seguido de perto o teste WUHRER, com volume constante, 400ml ou excesso de ácido clorídrico 4N; 2000ml de água destilada a 40°C; 50 gramas de cal dolomítica; agitador com 400rpm.

A novidade foi interromper os testes com três minutos; filtrar o resíduo insolúvel, secar, calcinar e analisar o resíduo insolúvel de cada amostra com três minutos de ataque pelo ácido clorídrico. Para calcular a massa de CaO e MgO dissolvidos no líquido filtrado em três minutos, foi considerado que toda sílica inicial não foi atacada nem dissolvida, ficando no *resíduo insolúvel*.

A TAB. V.23 apresenta os resultados do balanço de massa das análises de quatro amostras após três minutos de ataque. Os balanços de massa do CaO e MgO mostram a distribuição dos dois óxidos no resíduo e no filtrado depois do ataque por três minutos do ácido clorídrico.

$$\text{Massa Inicial} = \text{Massa do Resíduo} + \text{Massa do Filtrado} \quad (5.1)$$

$$\text{Sílica ( massa inicial )} = \text{Sílica ( massa resíduo )} \quad (5.2)$$

$$50 \text{ gramas} \times \% (\text{SiO}_2) \text{ inicial} = (\text{ massa resíduo}) \times \% (\text{SiO}_2) \text{ resíduo} \quad (5.3)$$

$$\text{massa resíduo} = 50 \text{ gramas ( massa inicial )} \times \frac{\% \text{SiO}_2 \text{ ( inicial )}}{\% \text{SiO}_2 \text{ ( resíduo )}}$$

TABELA V.23  
Balanço de Massa Filtrado + Resíduo.

| AMOSTRAS                 | PASSAGEM | BOTAFOGO | A.PEREIRA | ITATIAIA |
|--------------------------|----------|----------|-----------|----------|
| Massa inicial -GRAMAS    | 50,00    | 50,00    | 50,00     | 50,00    |
| Massa resíduo calcinado  | 35,22    | 36,70    | 34,29     | 38,47    |
| Massa filtrado-diferença | 14,78    | 13,30    | 15,71     | 11,53    |

#### Balanço de CaO

$$\% \text{ CaO ( massa inicial )} = \% \text{ CaO ( massa resíduo )} + \% \text{ CaO ( massa filtrado )} \quad (5.4)$$

$$\% \text{ CaO ( massa filtrado )} = \% \text{ CaO ( massa inicial )} - \% \text{ CaO ( massa resíduo )} \quad (5.5)$$

$$\% \text{ CaO} = \frac{\% \text{ CaO ( massa inicial )} - \% \text{ CaO ( massa resíduo )}}{\text{massa filtrado}} = \quad (5.6)$$

$$= \frac{\% \text{ CaO ( massa inicial )} - \% \text{ CaO ( massa resíduo )}}{50 - \text{massa resíduo}} = \quad (5.7)$$

Da mesma forma foi obtido o balanço de MgO

$$\% \text{ MgO} = \frac{\% \text{ MgO ( massa inicial )} - \% \text{ MgO ( massa resíduo )}}{50 - \text{massa resíduo}} \quad (5.8)$$

A relação CaO / MgO pode ser calculada , dividindo as duas equações anteriores

$$\text{CaO / MgO} = \frac{\% \text{CaO ( massa inicial )} - \% \text{CaO ( massa resíduo )}}{\% \text{MgO ( massa inicial )} - \% \text{ MgO ( massa resíduo )}} \quad (5.9)$$

A análises químicas dos resíduos foram realizadas por via úmida e as composições químicas dos filtrados foram calculadas pelos fechamentos dos balanços de massa. Nas quatro amostras aumentou a relação CaO/MgO para os filtrados, comparados com a mesma relação inicial.

## Composição dos Filtrados – Balanço de massa de quatro amostras

$$1) \text{PASSAGEM} \quad \text{CaO} \quad 53,81\% \times 50 \text{ g} = 50,05\% \times 35,22 \text{ g} + Y_1 \% \times 14,78\text{g}$$

$$Y_1 = ( 53,81 \times 50 - 50,05 \times 35,22 ) / 14,78 = 62,76 \% \text{ CaO}$$

$$\text{MgO} \quad 38,89\% \times 50 \text{ g} = 39,96 \% \times 35,22 + Z_1 \% \times 14,78\text{g}$$

$$Z_1 = ( 38,89 \times 50 - 39,96 \times 35,22 ) / 14,78 = 36,34 \% \text{ MgO}$$

$$\underline{\text{CaO} / \text{MgO} = 62,76 / 36,34 = 1,727 \quad ( \text{maior do que } 1,384 \text{ da primeira cal } )}$$

$$2) \text{BOTAFOGO} \quad \text{CaO} \quad 54,49\% \times 50 \text{ g} = 50,52 \% \times 36,70 + Y_2 \times 13,3$$

$$Y_2 = ( 54,49 \times 50 - 50,52 \times 36,70 ) / 13,3 = 65,44 \% \text{ CaO}$$

$$\text{MgO} \quad 37,21\% \times 50 \text{ g} = 39,61\% \times 36,7 \text{ g} + Z_2 \% \times 13,3\text{g}$$

$$Z_2 = ( 37,21 \times 50 - 39,61 \times 36,7 ) / 13,3 = 30,58 \% \text{ MgO}$$

$$\underline{\text{CaO} / \text{MgO} = 65,44 / 30,58 = 2,139 \quad ( \text{maior do que } 1,465 \text{ da primeira cal } )}$$

$$3) \text{PEREIRA} \quad \text{CaO} \quad 52,41\% \times 50 \text{ g} = 48,68 \% \times 34,29 \text{ g} + Y_3 \times 15,71\text{g}$$

$$Y_3 = ( 52,41 \times 50 - 48,68 \times 34,29 ) / 15,71 = 60,55 \% \text{ CaO}$$

$$\text{MgO} \quad 35,74\% \times 50\text{g} = 38,12\% \times 34,29\text{g} + Z_3 \times 15,71\text{g}$$

$$Z_3 = ( 35,74 \times 50 - 38,12 \times 34,29 ) / 15,71 = 30,54 \% \text{ MgO}$$

$$\underline{\text{CaO} / \text{MgO} = 60,55 / 30,54 = 1,982 \quad ( \text{maior do que } 1,467 \text{ da primeira cal } )}$$

$$4) \text{ITATIAIA} \quad \text{CaO} \quad 53,52\% \times 50\text{g} = 50,23\% \times 38,47\text{g} + Y_4 \times 11,53 \text{ g}$$

$$Y_4 = ( 53,52 \times 50 - 50,23 \times 38,47 ) / 11,53 = 64,49 \% \text{ CaO}$$

$$\text{MgO} \quad 38,22\% \times 50\text{g} = 39,60 \% \times 38,47\text{g} + Z_4 \times 11,53\text{g}$$

$$Z_4 = ( 38,22 \times 50 - 39,60 \times 38,47 ) / 11,53 = 33,61 \% \text{ MgO}$$

$$\underline{\text{CaO} / \text{MgO} = 64,49 / 33,61 = 1,918 \quad ( \text{maior do que } 1,401 \text{ da primeira cal } )}$$

Na TAB. V.24 estão apresentados os balanços de massa dos teste de reatividade WUHRER, interrompidos com três minutos, para quatro amostras de cal dolomítica do Quadrilátero Ferrífero, com 50 gramas iniciais de cada amostra. Em três minutos de ataque pelo ácido clorídrico foi considerado que não dissolveu sílica.

TABELA V.24  
Balanças de Massa – 3 minutos.

| AMOSTRA                         |           | delta 1 |              |              | delta2 |
|---------------------------------|-----------|---------|--------------|--------------|--------|
| PASSAGEM                        | INICIAL   |         | RESÍDUO      | FILTRADO     |        |
| MASSA                           | 50 gramas |         | 35,22 gramas | 14,78 gramas |        |
| %SiO <sub>2</sub>               | 1,91      |         | 2,17         | -----        |        |
| %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,72      |         | 1,63         | 1,93         |        |
| %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,55      |         | 2,12         | 3,57         |        |
| %CaO                            | 53,81     |         | 50,05        | 62,76        |        |
| %MgO                            | 38,89     |         | 39,96        | 36,34        |        |
| CaO/MgO                         | 1,384     | -0,132  | 1,252        | 1,727        | +0,343 |
| ITATIAIA                        | INICIAL   |         | RESÍDUO      | FILTRADO     |        |
| MASSA g                         | 50        |         | 38,47        | 11,53        |        |
| %SiO <sub>2</sub>               | 1,93      |         | 4,36         | -----        |        |
| %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,45      |         | 1,63         | 0,85         |        |
| %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,41      |         | 2,27         | 2,87         |        |
| %CaO                            | 53,52     |         | 50,23        | 64,49        |        |
| %MgO                            | 38,22     |         | 39,60        | 33,61        |        |
| %CaO/MgO                        | 1,401     | -0,100  | 1,301        | 1,918        | +0,517 |
| BOTAFOGO                        | INICIAL   |         | RESÍDUO      | FILTRADO     |        |
| MASSA g                         | 50        |         | 36,70        | 13,30        |        |
| %SiO <sub>2</sub>               | 2,07      |         | 2,17         | -----        |        |
| %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,45      |         | 1,35         | 1,73         |        |
| %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,21      |         | 1,98         | 2,85         |        |
| %CaO                            | 54,49     |         | 50,52        | 65,44        |        |
| %MgO                            | 37,21     |         | 39,61        | 30,58        |        |
| CaO/MgO                         | 1,465     | -0,190  | 1,275        | 2,139        | +0,674 |
| PEREIRA                         | INICIAL   |         | RESÍDUO      | FILTRADO     |        |
| MASSA g                         | 50        |         | 34,29        | 15,71        |        |
| %SiO <sub>2</sub>               | 5,58      |         | 7,01         | -----        |        |
| %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,26      |         | 1,99         | 2,85         |        |
| %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,69      |         | 2,43         | 3,26         |        |
| %CaO                            | 52,41     |         | 48,68        | 60,55        |        |
| %MgO                            | 35,74     |         | 38,12        | 30,58        |        |
| CaO/MgO                         | 1,467     | -0,129  | 1,338        | 1,981        | +0,514 |

Comentários sobre a relação CaO/ MgO nas amostras iniciais, filtrados e resíduos. Na TAB. V.24 foram introduzidas as colunas delta 1 e delta 2 destacando as diferenças

medidas nas relações CaO/ MgO nas amostras iniciais, filtrados e resíduos das amostras. Delta 1= CaO / MgO (resíduo-inicial) negativo para as quatro amostras  
Delta 2 = CaO / MgO (filtrado-inicial) positivo para as quatro amostras.

A TAB. V.25 destaca este comentário.

TABELA V.25  
Diferenças nas relações CaO/MgO.

| AMOSTRA  | INICIAL | DELTA 1 | RESÍDUO | DELTA 2 | FILTRADO |
|----------|---------|---------|---------|---------|----------|
| PASSAGEM |         |         |         |         |          |
| CaO/MgO  | +1,384  | -0,132  | +1,252  |         |          |
| CaO/MgO  | +1,384  |         |         | +0,343  | +1,727   |
| ITATIAIA |         |         |         |         |          |
| CaO/MgO  | +1,401  | -0,100  | +1,301  |         |          |
| CaO/MgO  | +1,401  |         |         | +0,517  | +2,138   |
| BOTAFOGO |         |         |         |         |          |
| CaO/MgO  | +1,465  | -0,190  | +1,275  |         |          |
| CaO/MgO  | +1,465  |         |         | +0,674  | +2,179   |
| PEREIRA  |         |         |         |         |          |
| CaO/MgO  | +1,467  | -0,129  | +1,338  |         |          |
| CaO/MgO  | +1,467  |         |         | +0,514  | +1,981   |

#### Enriquecimento do resíduo e do filtrado

Os balanços anteriores mostram que os resíduos ficam enriquecidos em magnésio enquanto os filtrados ficam enriquecidos em cálcio. A TAB. V.26 apresenta as relações CaO/MgO, entre resíduos/iniciais e filtrados / iniciais para cada amostra.

TABELA V.26  
Enriquecimento do resíduo e do filtrado.

| COLUNAS  | 1       | 2       | Razão | 3        | Razão |
|----------|---------|---------|-------|----------|-------|
| AMOSTRA  | INICIAL | RESÍDUO | 2/1   | FILTRADO | 3/1   |
| PASSAGEM |         |         |       |          |       |
| %CaO     | 53,81   | 50,05   | 0,931 | 62,76    | 1,167 |
| %MgO     | 38,89   | 39,96   | 1,028 | 36,34    | 0,934 |
| ITATIAIA |         |         |       |          |       |
| %CaO     | 53,52   | 50,23   | 0,938 | 64,49    | 1,205 |
| %MgO     | 38,22   | 39,60   | 1,036 | 33,61    | 0,879 |
| BOTAFOGO |         |         |       |          |       |
| %CaO     | 54,49   | 50,52   | 0,878 | 65,44    | 1,201 |
| %MgO     | 37,21   | 39,61   | 1,064 | 30,58    | 0,822 |
| PEREIRA  |         |         |       |          |       |
| %CaO     | 52,41   | 48,68   | 0,929 | 60,55    | 1,156 |
| %MgO     | 35,74   | 38,12   | 1,067 | 30,58    | 0,856 |

#### Conclusões da reatividade pelo teste Wuhrer

Nos três primeiros minutos iniciais do ataque pelo ácido clorídrico, as tabelas anteriores mostram que o óxido de magnésio é pouco dissolvido, comparado com CaO:

1. O teor de MgO no resíduo insolúvel é maior que na primeira cal;
2. O teor de CaO no resíduo insolúvel é menor que na primeira cal;
3. teor de CaO no filtrado é *maior* do que na primeira cal-cal magnesiana;
4. teor de MgO no filtrado é *menor* do que na primeira cal-cal magnesiana;
5. resíduo calcinado enriquece em MgO e empobrece em CaO;
6. filtrado enriquece em CaO e empobrece em MgO;
7. A relação CaO / MgO na primeira cal é MAIOR do que no RESÍDUO calcinado;
8. A relação CaO / MgO na primeira cal é MENOR do que no FILTRADO;
9. A relação CaO / MgO, nos três minutos iniciais, diminui para  $1,292 / 1,429 = 90,413\%$  do seu valor inicial;
10. Os balanços demonstram que alumina e ferro dissolvem no ácido clorídrico, em pequenas proporções.

## **5.9 – Reatividade com Água Destilada – Teste ASTM**

### **5.9.1 – Reatividade das amostras de calcários de Arcos e Pains**

Como a unidade de São José da Lapa não produz cal magnesiana, foram usadas amostras de calcários calcíticos e magnesianos das jazidas de Arcos e Pains para um primeiro estudo estatístico, visando conhecer as curvas de reatividade ASTM de amostras industriais, como referências para os estudos de amostras desconhecidas. Foram escolhidas amostras de calcários com microestruturas finas, com diâmetros medianos dos grãos entre 10 e 40 micrometros, para calcinação em mufla de laboratório. Os resultados comparativos de reatividade ASTM (temperatura x tempo), entre três amostras de cal calcítica-Arcos e três amostras de cal magnesiana produzidas com matérias primas de Pains estão apresentados na TAB. V.27. A FIG. 5.30, apresenta a comparação entre as duas curvas médias de reatividade entre os dois lotes de amostras.

Cada curva considera a média dos aumentos de temperaturas de três amostras correlacionadas com o tempo, com medidas de temperaturas a cada 30 segundos. O critério de considerar as temperaturas médias de três amostras, a cada 30 segundos, detalha o controle de reatividade diário das fábricas, onde são retiradas amostras de hora em hora, de cada forno. As amostras industriais são bem misturadas, homogeneizadas, britadas, peneiradas e quarteadas, realizando-se um teste de reatividade para determinar a qualidade média de 8 horas de produção, aprovando-se a qualidade final exigida pelo cliente ou desviando-se para outra aplicação, em caso de dúvida.

Em uma primeira aproximação, pelo menos para fins comerciais ou industriais, poderia ser afirmado que as amostras de cal magnesiana apresentaram a mesma reatividade em dez minutos de teste ASTM do que as amostras de cal calcítica. Este procedimento possibilita superar os problemas da identificação do ponto rosado da solução de fenolftaleína, que dificulta as medidas de reatividades no teste WUHRER para amostras escuras, cinzentas ou negras. Mesmo que os consumidores exigissem o teste WUHRER para amostras escuras poderia então ser realizado o teste ASTM para amostra escura e

para três ou cinco amostras brancas, cuja média de consumo de ácido clorídrico em dez minutos seja conhecido, comparando-se com a TAB. V.27.

TABELA V.27  
Amostras de Referencia – Aumentos de Temperaturas – °C Tempo.

| Minutos                                                                | Amostras Calcíticas |         |         | Médias °C  |                | Cal magnesiana |         |         |
|------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------|---------|------------|----------------|----------------|---------|---------|
|                                                                        | Arcos 1             | Arcos 2 | Arcos 3 | Calcíticas | Cal magnesiana | Pains 1        | Pains 2 | Pains 3 |
| 0,5                                                                    | 1,9                 | 2,3     | 1,5     | 1,9        | 5,2            | 5,8            | 5,3     | 4,5     |
| 1                                                                      | 4,7                 | 2,1     | 1,6     | 2,8        | 9,5            | 9,3            | 9,1     | 10,1    |
| 1,5                                                                    | 5,3                 | 3,9     | 2,7     | 3,9        | 11,5           | 12,2           | 11,4    | 10,9    |
| 2                                                                      | 6,2                 | 4,1     | 3,2     | 4,5        | 13,5           | 14,7           | 13,7    | 12,1    |
| 2,5                                                                    | 6,4                 | 4,9     | 4,3     | 5,2        | 15,4           | 16,1           | 15,2    | 14,9    |
| 3 minutos                                                              | 7,1                 | 5,2     | 4,8     | 5,7        | 17,6           | 18,4           | 16,8    | 17,8    |
| 3,5                                                                    | 7,5                 | 6,8     | 4,9     | 6,4        | 20,1           | 19,9           | 20,7    | 19,5    |
| 4                                                                      | 8,4                 | 7,2     | 5,1     | 6,9        | 21,5           | 22,3           | 22,1    | 20,1    |
| 4,5                                                                    | 9,2                 | 8,1     | 6,4     | 7,9        | 23,8           | 24,9           | 22,8    | 23,7    |
| 5                                                                      | 9,8                 | 8,6     | 7,1     | 8,5        | 25,4           | 26,8           | 23,7    | 25,7    |
| 5,5                                                                    | 10,1                | 9,9     | 8,5     | 9,5        | 25,4           | 27,3           | 25,8    | 26,2    |
| 6                                                                      | 10,5                | 11,5    | 10,4    | 10,8       | 28,5           | 29,2           | 27,9    | 28,4    |
| 6,5                                                                    | 11,7                | 12,6    | 11,4    | 11,9       | 28,9           | 29,3           | 28,1    | 29,5    |
| 7                                                                      | 12,9                | 13,6    | 12,8    | 13,1       | 29,5           | 29,1           | 28,9    | 30,5    |
| 7,5                                                                    | 13,3                | 15,9    | 14,2    | 14,4       | 29,7           | 29,5           | 29,1    | 30,6    |
| 8                                                                      | 14,3                | 17,2    | 15,9    | 15,8       | 29,9           | 29,9           | 29,4    | 30,5    |
| 8,5                                                                    | 16,1                | 17,9    | 18,2    | 17,4       | 20,2           | 30,2           | 29,7    | 30,7    |
| 9                                                                      | 17,9                | 19,5    | 19,3    | 18,9       | 30,1           | 30,2           | 29,6    | 30,5    |
| 9,5                                                                    | 19,2                | 20,8    | 22,7    | 20,9       | 29,9           | 30,3           | 29,7    | 30,2    |
| 10                                                                     | 21,8                | 22,5    | 23,8    | 22,7       | 30,1           | 30,2           | 29,6    | 30,5    |
| 10,5                                                                   | 23,8                | 24,1    | 25,9    | 24,6       | 30,3           | 30,4           | 30,2    | 30,3    |
| 11                                                                     | 25,7                | 28,6    | 27,3    | 27,2       | 30,1           | 30,2           | 29,6    | 30,6    |
| 11,5                                                                   | 29,2                | 29,7    | 30,8    | 29,9       | 30,2           | 30,5           | 29,9    | 30,4    |
| 12                                                                     | 29,4                | 31,5    | 32,4    | 31,1       | 30,1           | 30,2           | 29,6    | 30,6    |
| 12,5                                                                   | 33,7                | 32,3    | 34,3    | 33,4       | 30,4           | 30,6           | 29,8    | 30,7    |
| 13                                                                     | 35,9                | 33,6    | 35,2    | 34,9       | 30,1           | 30,2           | 29,6    | 30,6    |
| 13,5                                                                   | 38,3                | 35,7    | 38,1    | 37,3       | 30,2           | 30,3           | 29,7    | 30,5    |
| 14                                                                     | 39,8                | 38,7    | 39,4    | 39,2       | 30,1           | 30,2           | 29,6    | 30,6    |
| 14,5                                                                   | 41,8                | 40,7    | 42,1    | 41,5       | 30,3           | 30,4           | 29,8    | 30,7    |
| 15                                                                     | 42,1                | 42,9    | 43,4    | 42,8       | 30,1           | 30,2           | 29,6    | 30,6    |
| Micrometros                                                            | 26,19               | 28,61   | 14,92   | 23,24      | 24,3           | 18,74          | 31,75   | 22,46   |
| <i>Diâmetro mediano dos grãos dos carbonatos - D 50% - Micrometros</i> |                     |         |         |            |                |                |         |         |

Embora o objetivo principal seja a reatividade inicial em três minutos, foram registrados os valores das temperaturas alcançados em 15 minutos de teste, para mostrar o ponto de encontro das duas curvas, que assinala a mesma liberação de energia, pelas amostras dos dois lotes nas reações com água destilada, na mesma faixa de aumentos de temperaturas, entre  $(30 - 31)^{\circ}\text{C}$  ocorrido no mesmo intervalo de tempo (11,5 minutos).

São destacados os aumentos de temperaturas, obtidas com 3 minutos, com o pico inicial da média das amostras:  $5,7^{\circ}\text{C}$  – calcíticas contra  $15,9^{\circ}\text{C}$  – cal magnesiana.

A longo prazo, em 15 minutos, a média de aumento de temperaturas para as três amostras calcíticas atingiu  $44,7^{\circ}\text{C}$ , ultrapassando a média de aumento de temperatura das três amostras de cal magnesiana, estabilizada no patamar de  $30,1^{\circ}\text{C}$ . A liberação mais rápida da energia pela cal magnesiana, no início da hidratação, é comentada a seguir.

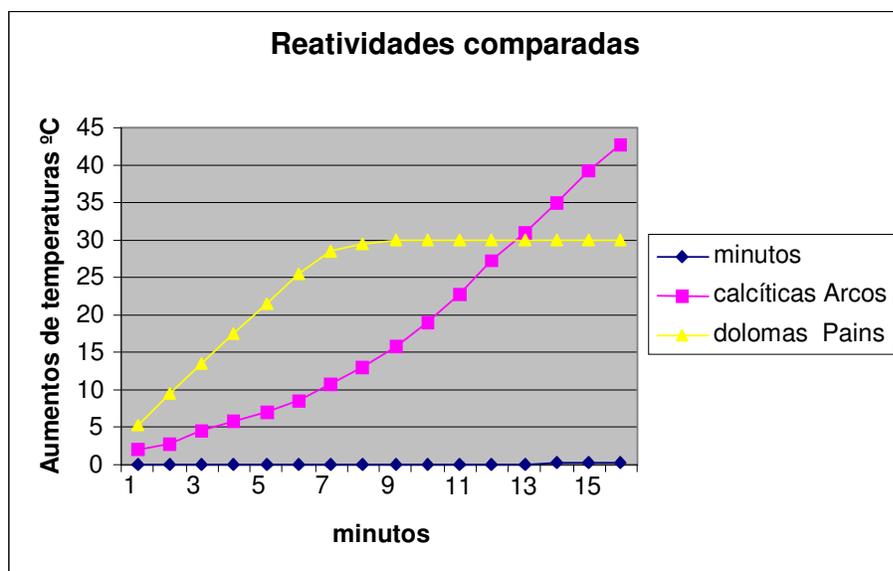


FIGURA 5.30 – Comparação de reatividades de amostras de cal magnesiana e calcítica.

### 5.9.2 – Interpretação do ponto de encontro de duas curvas

Os trabalhos publicados, como a tese da professora CINCOTTO (1990) mostram que a hidratação da cal dolomítica provoca um aumento rápido de temperatura inicial, crescendo e superando a cal calcítica, mais ou menos por 5 minutos. Depois cresce lentamente ou então estabiliza, entre 60, 70 ou até 80°C. As curvas representativas (temperatura versus minutos) então apresentam um ponto de encontro, com a mesma temperatura, no mesmo intervalo de tempo. Significa que as duas amostras liberaram a mesma quantidade de energia no mesmo intervalo de tempo. O exercício de construção das duas curvas médias de hidratação para as amostras de Arcos e Pains, permite concluir que apresentaram a mesma reatividade ASTM, no tempo de 12 minutos, encontrando a Curva das Médias com o aumento de temperatura na faixa de 30 – 31°C. Depois, a temperatura cresce pouco ou estabiliza, para a cal magnesiana e continua crescendo para a cal calcítica. O ponto de encontro fica sendo então o ponto de equivalência de temperatura ou melhor, ponto de equivalência de energia liberada, entre dois tipos de cal ou equivalência com a Curva Média de amostras comerciais. O ponto de equivalência mostra a cal calcítica que tem a mesma reatividade, no mesmo intervalo de tempo, que a amostra de cal magnesiana desconhecida. As amostras de cal dolomítica de Pains apresentaram aumentos de temperaturas maiores até os primeiros 10 minutos, estabilizando-se em seguida no valor de 30,1°C.

O trabalho de BOYNTON (1990), referência mundial sobre assuntos da cal, dedica apenas um parágrafo e uma figura para descrever esta importante diferença entre a cal magnesiana e a cal calcítica, durante a hidratação, sem explicações mais detalhadas. A professora CINCOTTO cuja tese e trabalhos (1990) são citados e consultados obrigatoriamente em congressos e artigos, referência constante e permanente nos trabalhos publicados sobre cal, realizou numerosas medições desse fenômeno, aparentemente contraditório, de que a hidratação da cal magnesiana é rápida e violenta, nos minutos iniciais e praticamente se extinguindo antes de dez minutos de reação, em patamar de temperatura fixo, muito abaixo das amostras de cal calcítica, sem contudo explicar este paradoxo, de que a cal magnesiana alcança maiores temperaturas nos minutos iniciais, do que a cal calcítica. A curto prazo, nos minutos iniciais, a cal

magnesiana é mais reativa. A longo prazo, dez minutos, a cal magnesiana estabiliza em temperaturas menores do que a cal calcítica.

### **5.9.3 – Explicação do pico inicial na hidratação da cal magnesiana**

O fato pode ser explicado pela desintegração das partículas de cal magnesiana. Toda a energia acumulada em milhares de anos, nos processos geológicos de substituição do cálcio pelo magnésio, (HUME- ROTHERY, KINGERY, 1990) é liberada pela hidratação do cálcio, fragmentando as partículas, aumentando a área para continuar favorecendo o contato da água destilada com partículas muito menores de óxido de cálcio, prosseguindo as reações até reagir todo CaO, em torno de 3 minutos.

As medidas de áreas superficiais, diâmetro de poros e outras determinações geométricas de microestrutura de cal magnesiana ficam muito prejudicadas pela crepitação da cal magnesiana nos instantes iniciais, destruindo as microestruturas originais nos primeiros instantes das reações e aumentando as áreas superficiais de contato com o reagente, ácido clorídrico ou água destilada. Com amostras de cal calcítica, ocorre exatamente o efeito contrário sobre as microestruturas, porque são formadas películas de hidróxido de cálcio entre os poros, que precisam ser quebradas pelo agitador, para continuarem as reações. As microestruturas originais ficam alteradas nos instantes iniciais das reações.

A cal dolomítica ou cal magnesiana é mais reativa com água, nos três minutos iniciais e alcança temperaturas maiores, exatamente por causa do óxido de cálcio liberado na desintegração da cal magnesiana, como foi mostrado nos ensaios com ácido clorídrico, nos laboratórios de São José da Lapa, nas reações interrompidas com 3 minutos de ataque. A tendência é estabilizar nos minutos seguintes. A cal calcítica não tem esta energia extra da cal magnesiana, acumulada em milhares de anos pelo processo geológico de substituição do cálcio pelo magnésio. A crepitação da cal magnesiana libera a energia de formação do cristal, enquanto a cal calcítica, na água, forma um filme de hidróxido de cálcio, *leite de cal*, que envolve e adere sobre outras partículas de CaO. O leite de cal tem de ser dissolvido para continuar a hidratação. As medidas de reatividade da cal magnesiana não precisam de agitador, a crepitação é bastante. Mesmo

em laboratório são notadas explosões de amostras, durante a crepitação da cal magnésiana. Em muitos processos de oxidação o magnésio metálico é extremamente reativo, como nos explosivos e lâmpadas de fotografias.

#### **5.9.4 – Comentários sobre a hidratação da cal calcítica**

A hidratação da cal calcítica ocorre com maior lentidão inicial, por causa da formação de uma película insolúvel de hidróxido de cálcio sobre as camadas internas da cal, impedindo ou diminuindo o contato da água com as outras partículas de óxido de cálcio. A agitação é indispensável na hidratação, rompendo as camadas de hidróxido. A água entra em contato com a cal, prosseguindo a reação, com liberação de calor.

O teste ASTM é importante também para verificar as condições de recebimento da cal virgem. Neste país de dimensões continentais, com poucas ferrovias eficientes e as rodovias em precárias condições, o transporte de cal virgem pode sofrer todo tipo de atrasos e problemas, inclusive início de hidratação, com chuvas ou pela própria umidade do ar, provocando acidentes graves, incêndios de lonas, plásticos e carrocerias de madeira, causados pela hidratação da cal virgem. Depois de abertas as embalagens, a cal virgem reativa deve ser consumida em menos de uma hora, sob risco de perder a reatividade em contato com a umidade do ar.

De acordo com a tabela anterior, em contato com a água, a temperatura da cal começa a subir, além de aparecerem trincas na superfície, aumentando a área de hidratação. Para a cal magnésiana, o efeito é pior, devido à rápida liberação de energia nos minutos iniciais. Para os consumidores situados no litoral, ainda existe o efeito dos ventos do mar, carregando umidade sobre as embalagens abertas. Estes consumidores devem manter a cal virgem estocada em silos fechados ou dentro das embalagens das fábricas, latas, silos ou containers.

Anualmente, nos Estados Unidos são hidratados 6 milhões de toneladas de cal, liberando  $378 \times 10^{10}$  calorias/kg, equivalente à energia liberada na combustão de 550.000 toneladas de carvão betuminoso, de alta qualidade. Por este cálculo, a

hidratação de 10 a 12 quilos de cal libera energia equivalente àquela contida em 1 quilo de carvão betuminoso (BOYNTON, 1990). A relação água / cal varia de 3/1 (calcítica) ou 2/1 (dolomítica), conforme o mesmo autor, dependendo da pureza da cal.

### **5.9.5 – Reatividade da cal magnesiana correlacionadas pelo aumento das temperaturas finais de hidratação e pelas microestruturas dos grãos**

O critério para classificar as amostras de cal magnesiana conforme a reatividade foi estabelecido pelas curvas de reatividade, depois de 15 minutos do teste ASTM.

A prática usual com cal dolomítica ou cal magnesiana demonstrou que os aumentos de temperatura depois dos 15 minutos, são desprezíveis para a cal dolomítica.

Para detalhar melhor as medições foi considerado o intervalo de meio minuto. As tabelas seguintes mostram os valores dos aumentos de temperaturas obtidas no teste ASTM até os 15 minutos.

As colunas Médias apresentam os valores médios das temperaturas obtidas nos testes ASTM de cada seis amostras de cal magnesiana, produzidas com cdomitas do Quadrilátero Ferrífero, MG, para elaboração das curvas representativas de cada seis amostras, classificadas em três lotes, conforme as temperaturas após 15 minutos no teste ASTM.

Considerando a temperatura inicial como 25<sup>o</sup>C, os lotes de amostras correspondem aos aumentos de temperatura na hidratação, respectivamente, de 35<sup>o</sup>C e 30<sup>o</sup>C:

Reatividade alta = 35<sup>o</sup>C + 25<sup>o</sup>C = 60<sup>o</sup>C (grãos finos ou micrita)

Reatividade média = 30<sup>o</sup>C + 25<sup>o</sup>C = 55<sup>o</sup>C (grãos médios)

Reatividade baixa , menos de 30<sup>o</sup>C de aumento de temperatura (grãos grossos)

TAB. V.28 (FIG. 5.31) reatividade alta, grãos finos ou micrita. TAB. V.29 (FIG. 5.32) reatividade media, grãos médios. TAB. V.30 (FIG. 5.33) reatividade baixa, grãos grossos.

TABELA V.28  
Amostras de Alta Reatividade – ASTM – Grãos finos.

| Tempo                                                                                 | Teste ASTM - Aumentos de Temperaturas °C |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Minutos                                                                               | Médias °C                                | A     | F     | G     | I     | B     | Y     |
| 0,5                                                                                   | 6,5                                      | 7,8   | 5,8   | 7,4   | 6,3   | 5,2   | 6,3   |
| 1,0                                                                                   | 11,4                                     | 12,7  | 11,5  | 12,3  | 11,2  | 10,1  | 11,2  |
| 1,5                                                                                   | 14,2                                     | 14,8  | 13,7  | 14,9  | 12,9  | 15,6  | 13,7  |
| 2,0                                                                                   | 16,6                                     | 17,9  | 15,9  | 17,5  | 16,4  | 18,2  | 16,4  |
| 2,5                                                                                   | 19,4                                     | 19,1  | 17,3  | 20,2  | 21,1  | 19,9  | 18,9  |
| 3,0                                                                                   | 21,7                                     | 21,8  | 20,2  | 22,1  | 24,1  | 21,8  | 20,4  |
| 3,5                                                                                   | 24,3                                     | 25,7  | 23,8  | 24,5  | 26,2  | 23,1  | 22,9  |
| 4,0                                                                                   | 26,5                                     | 28,1  | 26,8  | 27,1  | 25,9  | 26,5  | 24,8  |
| 4,5                                                                                   | 28,8                                     | 30,8  | 29,7  | 28,9  | 27,2  | 29,1  | 26,8  |
| 5,0                                                                                   | 30,8                                     | 32,4  | 31,1  | 31,3  | 30,2  | 30,8  | 29,1  |
| 5,5                                                                                   | 33,4                                     | 34,8  | 33,9  | 34,1  | 32,7  | 33,6  | 32,8  |
| 6,0                                                                                   | 34,9                                     | 36,5  | 35,2  | 35,4  | 34,3  | 34,9  | 33,2  |
| 6,5                                                                                   | 36,4                                     | 37,2  | 36,9  | 37,5  | 36,3  | 35,8  | 34,9  |
| 7,0                                                                                   | 38,2                                     | 39,8  | 38,5  | 38,7  | 37,6  | 38,2  | 36,5  |
| 7,5                                                                                   | 38,7                                     | 40,3  | 38,1  | 38,5  | 39,4  | 38,9  | 37,2  |
| 8,0                                                                                   | 39,4                                     | 41,9  | 39,6  | 38,2  | 40,5  | 39,1  | 37,5  |
| 8,5                                                                                   | 39,5                                     | 41,8  | 39,7  | 38,4  | 40,6  | 39,2  | 37,4  |
| 9                                                                                     | 39,5                                     | 41,7  | 39,8  | 38,3  | 40,5  | 39,3  | 37,5  |
| 9,5                                                                                   | 39,5                                     | 41,6  | 39,9  | 38,2  | 40,4  | 39,5  | 37,6  |
| 10                                                                                    | 39,4                                     | 41,4  | 39,7  | 38,1  | 40,3  | 39,2  | 37,8  |
| 10,5                                                                                  | 39,3                                     | 41,8  | 39,6  | 37,9  | 40,2  | 39,3  | 37,4  |
| 11                                                                                    | 39,2                                     | 41,6  | 39,7  | 37,8  | 40,4  | 39,1  | 37,1  |
| 11,5                                                                                  | 39,4                                     | 41,7  | 39,7  | 37,9  | 40,5  | 39,2  | 37,2  |
| 12                                                                                    | 39,4                                     | 41,7  | 39,7  | 38,1  | 40,4  | 39,3  | 37,3  |
| 12,5                                                                                  | 39,4                                     | 41,7  | 39,7  | 38,1  | 40,5  | 39,3  | 37,2  |
| 13                                                                                    | 39,4                                     | 41,8  | 39,6  | 38,3  | 40,2  | 39,1  | 37,4  |
| 13,5                                                                                  | 39,5                                     | 41,9  | 39,6  | 38,5  | 40,4  | 39,3  | 37,5  |
| 14                                                                                    | 39,4                                     | 41,7  | 39,6  | 38,2  | 40,5  | 39,3  | 37,5  |
| 14,5                                                                                  | 39,4                                     | 41,7  | 39,6  | 38,2  | 40,5  | 39,3  | 37,5  |
| 15,0                                                                                  | 39,4                                     | 41,9  | 39,6  | 38,2  | 40,5  | 39,1  | 37,5  |
| D50%                                                                                  | Micrometros                              | 15,97 | 16,76 | 18,96 | 19,44 | 19,86 | 31,85 |
| <i>Microestrutura - Diâmetro Mediano dos Grãos dos Calcários - D50% - Micrometros</i> |                                          |       |       |       |       |       |       |

A FIG. 5.31 mostra a comparação entre as curvas médias de aumento de temperaturas das três amostras calcíticas de Arcos com a mesma curva das amostras de grãos finos, do Quadrilátero Ferrífero, que apresentaram alta reatividade. Na comparação entre as duas curvas, o ponto de encontro ou ponto de equivalência de mesma liberação de energia, foi no aumento de temperatura de  $39,4^{\circ}\text{C}$ , alcançado com 8 minutos para a cal magnesiânica do Quadrilátero Ferrífero.

A interpretação do ponto de encontro de energia permite concluir que as amostras de cal calcítica de Arcos, aprovadas comercialmente pelos consumidores, gastaram 13 minutos para liberar a mesma energia na reação com água destilada, enquanto as amostras de cal magnesiânica de microestruturas, de grãos finos, ou micritas, gastaram 8 minutos para alcançar a mesma temperatura, isto é, liberar a mesma energia.

Até os 15 minutos, a cal magnesiânica de alta reatividade estabilizaram os aumentos de temperatura em  $39,4^{\circ}\text{C}$  e as amostras calcíticas liberaram energia até  $44,8^{\circ}\text{C}$ . Com 3 minutos, as amostras de cal magnesiânica de alta reatividade ultrapassaram a média de  $20^{\circ}\text{C}$  de aumento de temperatura na hidratação.

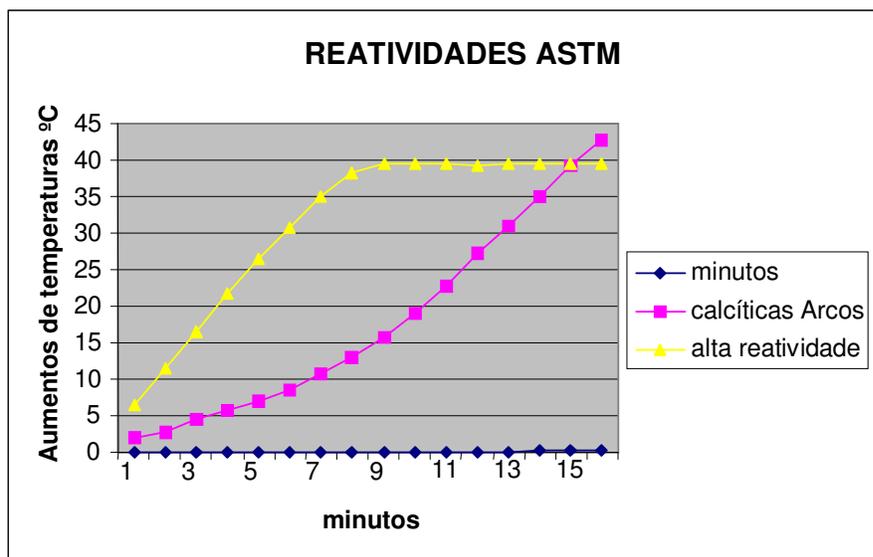


FIGURA 5.31 – Comparação entre as curvas de reatividade ASTM das amostras *calcíticas* de Arcos com a cal magnesiânica do Quadrilátero Ferrífero de microestruturas de micrita ou de grãos finos, diâmetros medianos D50% abaixo de 40 micrometros.

A FIG. 5.32 mostra a comparação entre as curvas médias de aumento de temperaturas das três amostras de cal magnésiana de Pains com a mesma curva das amostras de grãos do Quadrilátero Ferrífero, que apresentaram alta reatividade. Para os mesmos intervalos de tempos, a cal magnésiana de Pains apresentaram aumentos de temperatura menores do que a cal magnésiana do Quadrilátero Ferrífero de microestruturas de grãos finos.

As amostras de Pains são consideradas de média reatividade, para aplicações mais simplificadas, como na construção civil, onde não são exigidas altas reatividades. As amostras de microestruturas de grãos finos do Quadrilátero Ferrífero apresentaram reatividades superiores, ultrapassando  $20^{\circ}\text{C}$  de aumento de temperatura de hidratação, com 3 minutos, enquanto a cal magnésiana de Pains alcança  $17,6^{\circ}\text{C}$  em média.

Os aumentos das temperaturas de hidratação estabilizaram em  $39,4^{\circ}\text{C}$  para a cal magnésiana de grãos finos do Quadrilátero Ferrífero e  $30,1^{\circ}\text{C}$  para a cal magnésiana de Pains, em média, com 7 minutos.

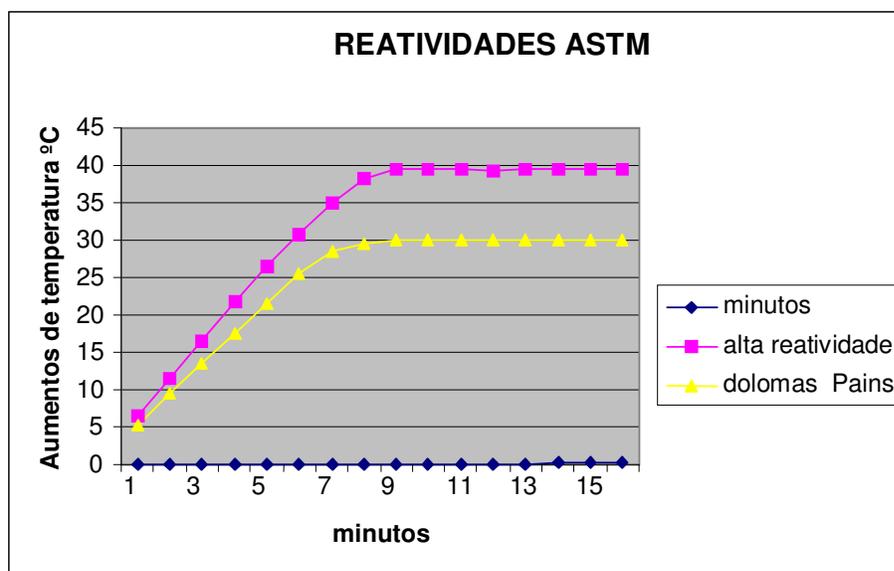


FIGURA 5.32 – Comparação entre as curvas de reatividade da cal magnésiana de microestruturas de grãos finos do Quadrilátero Ferrífero e a cal magnésiana de Pains.

A TAB. V.29 apresenta as medidas de reatividade médias, grãos médios, com diâmetros medianos entre 40 e 80 micrometros.

TABELA V.29  
Amostras de Média Reatividade – ASTM - Grãos médios.

| Tempo                                                                                | Aumento de Temperaturas °C |       |       |       |       |       |       |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Minutos                                                                              | Médias °C                  | V     | C     | W     | H     | U     | T     |
| 0,5                                                                                  | 5,2                        | 6,4   | 6,6   | 6,1   | 5,3   | 3,9   | 3,2   |
| 1,0                                                                                  | 8,4                        | 9,6   | 9,8   | 9,2   | 8,5   | 7,1   | 6,4   |
| 1,5                                                                                  | 10,2                       | 10,9  | 11,1  | 10,8  | 10,7  | 9,9   | 8,3   |
| 2,0                                                                                  | 11,5                       | 12,7  | 12,9  | 12,3  | 11,6  | 10,2  | 9,5   |
| 2,5                                                                                  | 14,7                       | 15,9  | 14,3  | 16,2  | 13,8  | 14,5  | 13,2  |
| 3,0                                                                                  | 17,6                       | 19,2  | 17,9  | 19,1  | 16,3  | 17,5  | 15,3  |
| 3,5                                                                                  | 19,8                       | 21,8  | 19,7  | 21,5  | 19,3  | 19,2  | 17,4  |
| 4,0                                                                                  | 21,5                       | 22,7  | 22,9  | 22,3  | 24,8  | 20,2  | 19,5  |
| 4,5                                                                                  | 24,5                       | 25,9  | 24,6  | 25,2  | 24,8  | 23,9  | 22,8  |
| 5,0                                                                                  | 27,2                       | 28,4  | 28,6  | 28,1  | 27,3  | 26,1  | 25,2  |
| 5,5                                                                                  | 28,7                       | 29,8  | 30,9  | 27,4  | 29,6  | 27,8  | 26,9  |
| 6,0                                                                                  | 30,6                       | 31,8  | 32,1  | 31,5  | 30,7  | 29,5  | 28,6  |
| 6,5                                                                                  | 31,6                       | 32,3  | 33,1  | 32,5  | 31,9  | 30,4  | 29,9  |
| 7,0                                                                                  | 32,9                       | 34,1  | 34,3  | 33,7  | 32,9  | 31,7  | 30,8  |
| 7,5                                                                                  | 33,9                       | 34,9  | 35,5  | 35,8  | 33,7  | 32,4  | 31,1  |
| 8,0                                                                                  | 34,1                       | 35,2  | 33,1  | 36,1  | 34,5  | 33,9  | 31,3  |
| 8,5                                                                                  | 33,9                       | 35,3  | 33,4  | 35,9  | 34,1  | 33,8  | 31,2  |
| 9                                                                                    | 34,1                       | 35,4  | 33,6  | 35,7  | 34,4  | 33,5  | 31,6  |
| 9,5                                                                                  | 34,1                       | 35,5  | 33,8  | 35,9  | 34,2  | 33,9  | 31,1  |
| 10                                                                                   | 33,8                       | 35,2  | 33,4  | 35,1  | 34,9  | 33,8  | 31,9  |
| 10,5                                                                                 | 34,3                       | 35,8  | 33,7  | 35,8  | 34,9  | 33,8  | 31,7  |
| 11                                                                                   | 34,2                       | 35,8  | 33,7  | 35,8  | 34,9  | 33,8  | 31,7  |
| 11,5                                                                                 | 34,1                       | 35,6  | 33,7  | 35,9  | 34,1  | 33,6  | 31,7  |
| 12                                                                                   | 34,2                       | 35,4  | 33,9  | 36,7  | 34,8  | 33,9  | 31,8  |
| 12,5                                                                                 | 34,2                       | 35,2  | 33,8  | 36,9  | 34,5  | 33,6  | 31,7  |
| 13                                                                                   | 34,4                       | 35,5  | 33,9  | 36,8  | 34,7  | 33,9  | 31,8  |
| 13,5                                                                                 | 34,6                       | 35,7  | 33,5  | 36,8  | 34,7  | 33,7  | 31,4  |
| 14                                                                                   | 34,4                       | 35,2  | 33,3  | 36,5  | 34,4  | 33,7  | 31,5  |
| 14,5                                                                                 | 34,2                       | 35,2  | 33,3  | 36,3  | 34,4  | 33,8  | 31,4  |
| 15,0                                                                                 | 34,1                       | 35,2  | 33,1  | 36,1  | 34,5  | 33,9  | 31,3  |
| D50%                                                                                 | Micrometros                | 42,36 | 44,25 | 46,57 | 46,73 | 55,79 | 67,95 |
| <i>Microestrutura - Diâmetro Mediano dos Grãos de Dolomitas - D50% - Micrometros</i> |                            |       |       |       |       |       |       |

A FIG. 5.33 mostra a comparação entre as curvas médias de aumento de temperaturas das três amostras calcíticas de Arcos com a mesma curva das amostras de grãos médios do Quadrilátero Ferrífero, que apresentaram *média* reatividade. Comparando as duas curvas, o ponto de encontro ou ponto de liberação de energia foi no aumento de temperatura de  $34,1^{\circ}\text{C}$  com 8 minutos para a cal magnesiana do Quadrilátero Ferrífero de média reatividade.

A interpretação do ponto de encontro permite concluir que as amostras de cal calcítica de Arcos, aprovadas comercialmente pelos consumidores, gastaram 12 minutos para liberar a mesma energia na reação com água destilada, enquanto as amostras de cal magnesiana das amostras do Quadrilátero Ferrífero de média reatividade gastaram 8 minutos para liberar a mesma energia. Até os 15 minutos a cal magnesiana de média reatividade do Quadrilátero Ferrífero estabilizaram os aumentos de temperatura em  $34,1^{\circ}\text{C}$  e as amostras calcíticas de Arcos até  $44,8^{\circ}\text{C}$ .

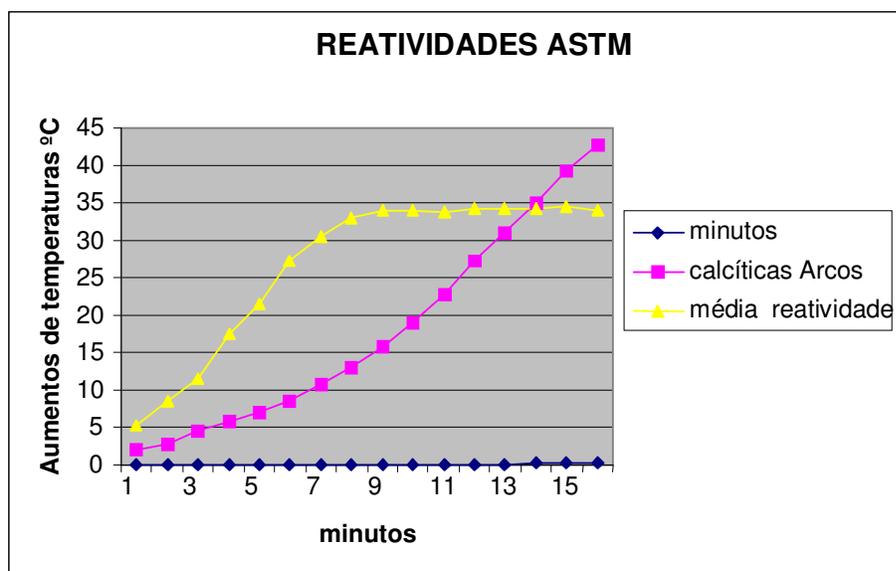


FIGURA 5.33 – Comparação entre as curvas de reatividade ASTM das amostras calcíticas de Arcos com a cal magnesiana de média reatividade do Quadrilátero Ferrífero, de microestruturas de grãos médios, diâmetros medianos D50% entre 40-80 micrometros.

A FIG. 5.34 mostra a comparação entre as curvas de aumento de temperaturas das três amostras de cal magnesiana de Pains com a mesma curva das amostras de grãos médios do Quadrilátero Ferrífero, que apresentaram média reatividade.

Até os 5 minutos de hidratação os aumentos de temperaturas são praticamente iguais para os dois lotes de amostras, que estão nas mesmas faixas de microestruturas ou diâmetros medianos entre 40 – 80 micrometros.

Com 3 minutos de hidratação os dois lotes de cal magnesiana alcançaram entre 15,9°C (Pains) e 17,6°C (Quadrilátero Ferrífero). As temperaturas de estabilização da cal magnesiana foram: 30,1°C (Pains) e 34,1°C (Quadrilátero Ferrífero).

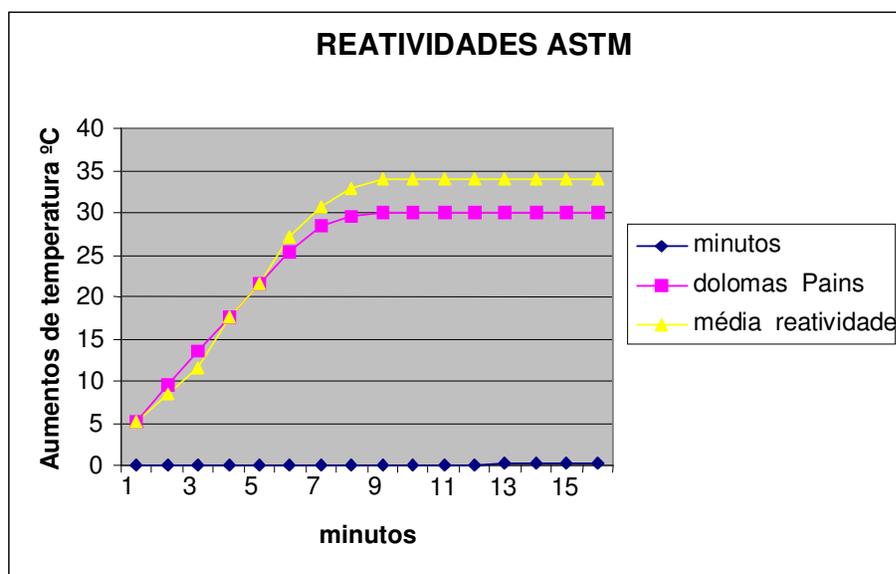


FIGURA 5.34 – Comparação entre as curvas de reatividade da cal magnesiana de microestruturas de grãos médios do Quadrilátero Ferrífero e a cal magnesiana de Pains.

A TAB. V.30 apresenta os aumentos de temperaturas das amostras de baixa reatividade, microestruturas de grãos grossos, acima de 80 micrometros de diâmetros medianos.

TABELA V.30  
Amostras de Baixa Reatividade – Grãos grossos.

| Tempo                                                                                    | Aumentos de Temperaturas °C |       |       |        |        |        |        |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|
| Minutos                                                                                  | Médias                      | L     | M     | N      | Q      | S      | R      |
| 0,5                                                                                      | 4,6                         | 5,8   | 7,3   | 6,1    | 3,5    | 2,5    | 2,9    |
| 1,0                                                                                      | 6,3                         | 7,8   | 9,3   | 8,1    | 5,1    | 3,8    | 3,7    |
| 1,5                                                                                      | 7,2                         | 8,4   | 10,7  | 9,4    | 6,3    | 4,9    | 3,5    |
| 2,0                                                                                      | 8,1                         | 9,8   | 11,3  | 10,1   | 7,1    | 5,8    | 4,7    |
| 2,5                                                                                      | 8,8                         | 10,3  | 11,9  | 10,7   | 7,9    | 6,4    | 5,3    |
| 3,0                                                                                      | 9,5                         | 11,2  | 12,7  | 11,5   | 8,5    | 7,2    | 6,1    |
| 3,5                                                                                      | 10,8                        | 12,8  | 13,9  | 12,7   | 9,9    | 8,4    | 7,3    |
| 4,0                                                                                      | 11,5                        | 13,2  | 14,7  | 13,5   | 10,5   | 9,2    | 8,1    |
| 4,5                                                                                      | 12,7                        | 14,7  | 15,3  | 14,8   | 11,8   | 10,3   | 9,4    |
| 5,0                                                                                      | 13,5                        | 15,2  | 16,7  | 15,5   | 12,5   | 11,2   | 10,1   |
| 5,5                                                                                      | 14,9                        | 16,8  | 17,9  | 16,4   | 13,9   | 12,9   | 11,8   |
| 6,0                                                                                      | 15,8                        | 17,5  | 19,1  | 17,8   | 14,8   | 13,5   | 12,4   |
| 6,5                                                                                      | 16,9                        | 18,2  | 20,4  | 18,6   | 15,8   | 14,9   | 13,5   |
| 7,0                                                                                      | 18,1                        | 20,1  | 21,6  | 20,3   | 17,3   | 16,1   | 14,9   |
| 7,5                                                                                      | 19,4                        | 21,5  | 22,8  | 21,9   | 18,7   | 16,5   | 14,9   |
| 8,0                                                                                      | 20,3                        | 22,9  | 23,9  | 24,1   | 19,3   | 16,8   | 14,8   |
| 8,5                                                                                      | 21,1                        | 24,9  | 24,1  | 25,2   | 20,5   | 17,3   | 14,7   |
| 9,0                                                                                      | 21,9                        | 26,6  | 24,8  | 26,4   | 20,8   | 17,8   | 14,7   |
| 9,5                                                                                      | 21,9                        | 26,7  | 24,9  | 26,4   | 20,9   | 17,9   | 14,8   |
| 10                                                                                       | 21,8                        | 26,6  | 24,7  | 26,5   | 20,8   | 17,8   | 14,5   |
| 10,5                                                                                     | 21,8                        | 26,8  | 24,8  | 26,6   | 20,9   | 17,7   | 14,6   |
| 11                                                                                       | 21,8                        | 26,5  | 24,7  | 26,5   | 20,7   | 17,9   | 14,9   |
| 11,5                                                                                     | 21,9                        | 26,6  | 24,7  | 26,4   | 20,6   | 17,6   | 14,7   |
| 12                                                                                       | 21,8                        | 26,5  | 24,6  | 26,5   | 20,8   | 17,8   | 14,6   |
| 12,5                                                                                     | 21,8                        | 26,7  | 24,7  | 26,4   | 20,9   | 17,8   | 14,6   |
| 13                                                                                       | 21,8                        | 26,8  | 24,8  | 26,5   | 20,5   | 17,7   | 14,7   |
| 13,5                                                                                     | 21,9                        | 26,5  | 24,7  | 26,4   | 20,6   | 17,9   | 14,8   |
| 14                                                                                       | 21,8                        | 26,8  | 24,8  | 26,4   | 20,7   | 17,8   | 14,9   |
| 14,5                                                                                     | 21,9                        | 26,6  | 24,8  | 26,4   | 20,8   | 17,9   | 14,7   |
| 15,0                                                                                     | 21,9                        | 26,6  | 24,8  | 26,4   | 20,8   | 17,8   | 14,7   |
| D50%                                                                                     | Micrometros                 | 95,64 | 96,85 | 112,48 | 127,65 | 141,31 | 158,01 |
| <i>Microestruturas - Diâmetros Medianos dos Grãos de Dolomitas - D 50% - Micrometros</i> |                             |       |       |        |        |        |        |

A FIG. 5.35 mostra a comparação entre as curvas médias de aumento das temperaturas das três amostras calcíticas de arcos com a mesma curva das amostras de grãos grossos do Quadrilátero Ferrífero, que apresentaram baixa reatividade. Com 3 minutos os aumentos de temperatura foram  $9,5^{\circ}\text{C}$  para a cal magnésiana de baixa reatividade do Quadrilátero Ferrífero e  $5,5^{\circ}\text{C}$  para as amostras calcíticas de Arcos.

Comparando as duas curvas, o ponto de encontro ou ponto de mesma liberação de energia foi com 10 minutos, com os aumentos de temperaturas em:  $19,8^{\circ}\text{C}$  (calcíticas Arcos) e  $21,9^{\circ}\text{C}$  (cal magnésiana Quadrilátero Ferrífero). A estabilização foi em  $21,9^{\circ}\text{C}$  (cal magnésiana Quadrilátero Ferrífero) enquanto as amostras calcíticas de Arcos continuaram com aumentos de temperaturas até  $44,7^{\circ}\text{C}$ .

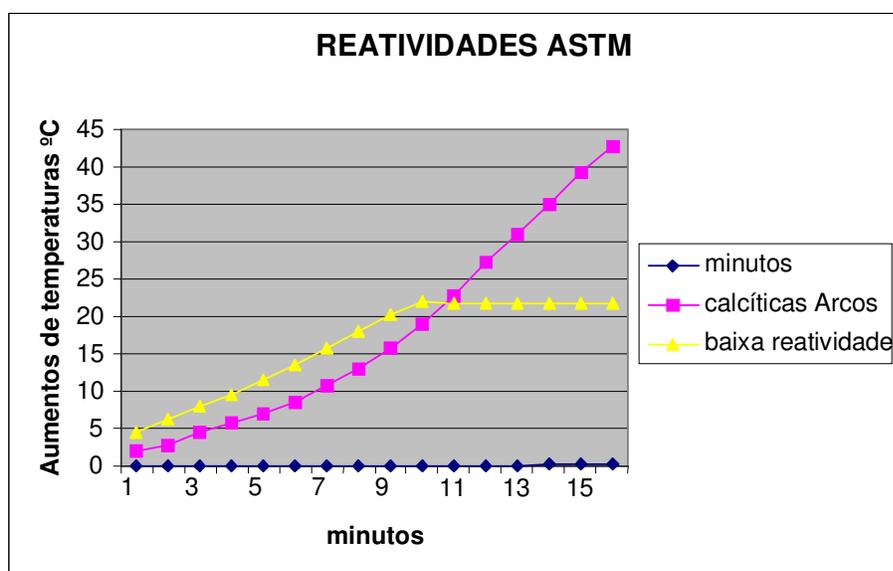


FIGURA 5.35 – Comparação entre as curvas de reatividade ASTM das amostras calcíticas de Arcos com a cal magnésiana do Quadrilátero Ferrífero, baixas reatividades, de microestruturas de grãos grossos, diâmetros medianos D50% acima de 80 micrometros.

A FIG. 5.36 mostra a comparação entre as curvas médias de aumento das amostras de cal magnésiana de Pains com a mesma curva das amostras de grãos grossos do Quadrilátero Ferrífero, que apresentaram baixa reatividade.

Com 3 minutos, a cal magnésiana Pains alcançaram 15,9°C de aumento de temperatura enquanto as amostras de baixa reatividade, microestrutura de grãos grossos do Quadrilátero Ferrífero alcançaram 9,5°C de aumento de temperatura. As estabilizações dos aumentos de temperatura foram: 30,1°C - cal magnésiana Pains e 21,9°C - cal magnésiana de grãos grossos.

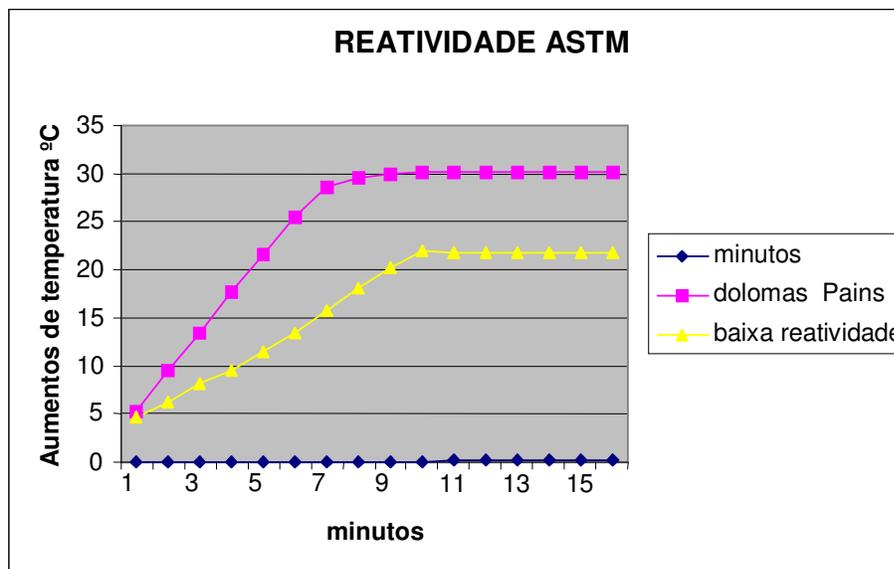


FIGURA 5.36 – Comparação entre as curvas de reatividade da cal magnésiana de microestruturas de grãos grossos do Quadrilátero Ferrífero, baixas reatividades, e a cal magnésiana de Pains.

A FIG. 5.37 apresenta as comparação entre as três curvas anteriores, amostras de alta, média e baixa reatividade. No primeiro minuto de hidratação, poucas partículas crepitaram e as diferenças de temperaturas são pequenas. A partir do terceiro minuto, as diferenças aparecem e os grãos finos liberam muito mais energia, conforme foi explicado pela lei de Hume – Rothery, na substituição do cálcio pelo magnésio.

Com três minutos, as amostras de micrita ou de grãos finos liberam muito mais óxido de cálcio de suas ligações com o óxido de magnésio do que as partículas de grãos médios ou grossos. A rápida liberação de energia inicial e a pulverização das amostras impedem encontrar relações entre as variáveis da microestrutura da cal e a reatividade da cal,

magnesiana ou calcítica. A prática usual é qualificar as amostras pela microestrutura da matéria prima, calcário ou dolomita, usando de preferência os materiais de grãos finos e recusando os materiais de grãos grossos.

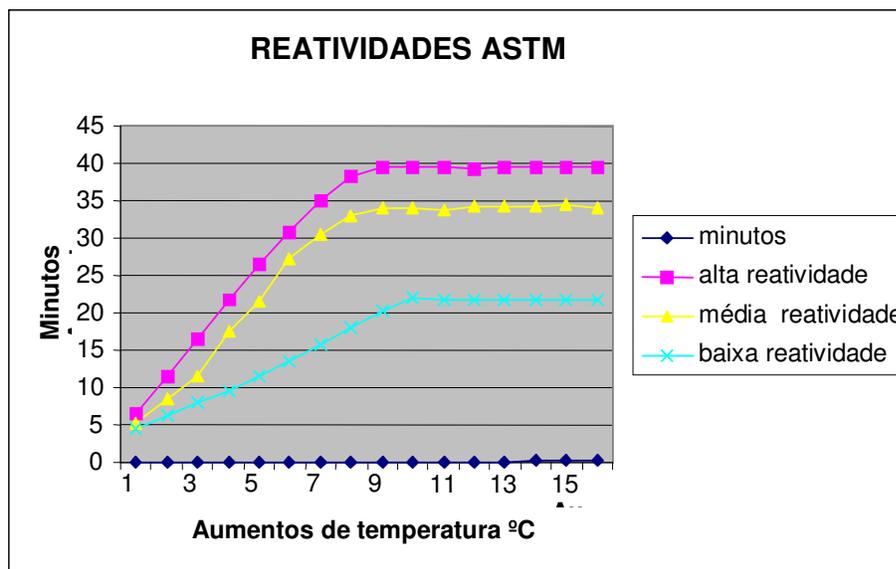


FIGURA 5.37 – Comparação entre as curvas de reatividade das amostras de cal magnesiana do Quadrilátero Ferrífero, com microestruturas de grãos finos (alta reatividade), grãos médios (média reatividade) e grãos grossos (baixa reatividade).

A TAB. V.31 mostra a comparação dos valores de reatividade ASTM das amostras do Quadrilátero Ferrífero de grãos grossos (baixa reatividade), grãos médios (média reatividade) e de grãos finos (alta reatividade) com os valores de reatividade ASTM das amostras calcíticas de Arcos e cal magnesiana de Pains.

A FIG. 5.38 mostra a comparação entre as curvas de reatividade ASTM das amostras calcíticas de Arcos com as curvas de reatividade ASTM das amostras de baixa (grãos grossos), média (grãos médios) e alta reatividade (grãos finos) do Quadrilátero Ferrífero. As curvas de reatividade foram construídas a partir da TAB. V.31.

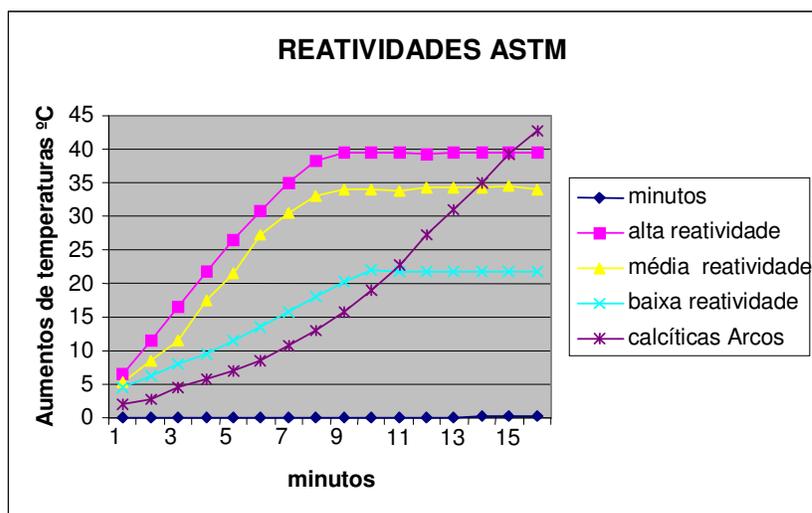


FIGURA 5.38 – Comparação entre as curvas de reatividade ASTM das amostras calcíticas de Arcos com as curvas de reatividade ASTM da cal magnésiana do Quadrilátero Ferrífero de baixa (grãos grossos), média (grãos médios) e alta (grãos finos) reatividade.

A FIG. 5.39, construída a partir da TAB. V.31, é a mesma FIG. 5.38 onde foi acrescentada a curva de reatividade ASTM das amostras de cal magnésiana Pains, consideradas de média reatividade.

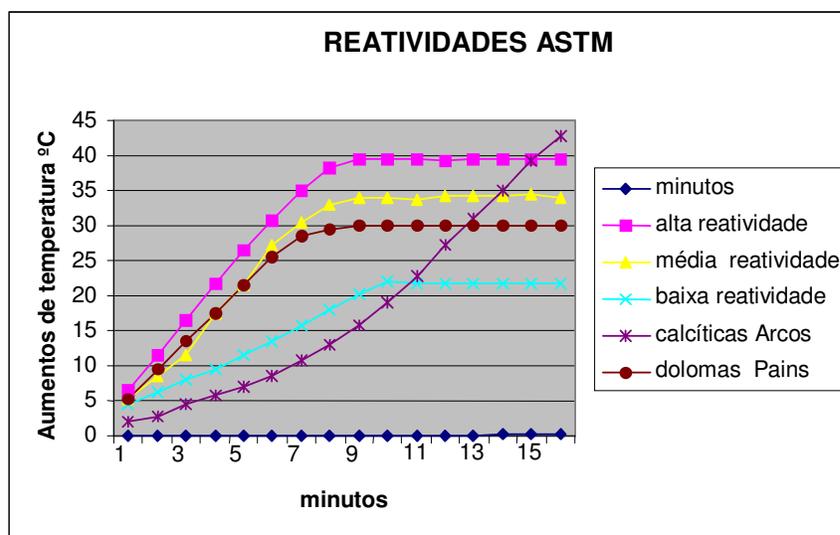


FIGURA 5.39 – Comparação entre as curvas de reatividade ASTM das amostras calcíticas de Arcos e das amostras de cal magnésiana de Pains com as curvas de reatividade ASTM da cal magnésiana do Quadrilátero Ferrífero de Baixa (grãos grossos), média (grãos médios) e alta reatividade (grãos finos).

### 5.9.6 – Reatividade correlacionada com a microestrutura dos grãos

Para dimensionar os conceitos de avaliação visual de grãos finos, médios e grossos, foram efetuadas as medidas por difração de raios laser no granulômetro CILAS do LMC–Laboratório de Materiais Cerâmicos da UFMG, para pesquisar correlações entre diâmetros medianos dos grãos e temperaturas obtidas nos testes ASTM.

A TAB. V.32 mostra a divisão das 18 amostras em três lotes de 6 amostras, agrupados conforme as microestruturas em grãos finos, grãos médios e grãos grossos.

TABELA V.31  
Reatividade correlacionada com a microestrutura dos grãos.

|                | D50%        | Reatividade | Microestrutura |
|----------------|-------------|-------------|----------------|
| Amostras       | micrometros | ASTM        | dos Grãos      |
| A- Burnier 1   | 15,97       | Alta        | Finos          |
| F- Burnier 4   | 16,76       | Alta        | Finos          |
| G-Burnier 8    | 18,96       | Alta        | Finos          |
| I- Belvedere   | 19,44       | Alta        | Finos          |
| B – Wigg       | 19,86       | Alta        | Finos          |
| Y- Bocaina     | 31,85       | Alta        | Finos          |
|                |             |             |                |
| V – Caieira    | 42,36       | Média       | Médios         |
| C- Gandarela   | 44,25       | Média       | Médios         |
| W- Burnier 6   | 46,57       | Média       | Médios         |
| H- Funil       | 46,73       | Média       | Médios         |
| U- Burnier 7   | 55,79       | Média       | Médios         |
| T- Burnier 3   | 67,95       | Média       | Médios         |
|                |             |             |                |
| L –Burnier 5   | 95,64       | Baixa       | Grossos        |
| M- Dom Bosco   | 96,85       | Baixa       | Grossos        |
| N- Bicas Cinza | 112,48      | Baixa       | Grossos        |
| Q- Bicas Rosa  | 127,65      | Baixa       | Grossos        |
| S- Burnier 2   | 141,31      | Baixa       | Grossos        |
| R – Hargreaves | 158,01      | Baixa       | Grossos        |

Para correlacionar as microestruturas pelos diâmetros medianos dos grãos das dolomitas com as reatividades iniciais das respectivas cal magnesiana, foi montada a TAB. V.32 correlacionando os diâmetros medianos dos grãos, em micrometros, D50%, com os aumentos de temperaturas de hidratação alcançadas pelas amostras de cal magnesiana, em intervalos de tempos de 30 segundos, até 3,5 minutos. O tempo de 15 minutos foi considerado como tempo final das reações, visando atender os curtos prazos de elaboração das corridas de aço, hoje em dia.

TABELA V.32  
Correlações entre as microestruturas e os aumentos de temperaturas.

| Microestruturas  |                     | Cal magnesiana - Testes Reatividade ASTM - Aumentos de temperaturas °C |                |              |                |              |                |              |                |
|------------------|---------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|
| Amostra dolomita | D50%<br>Micrometros | 15,0<br>minutos                                                        | 3,5<br>minutos | 3<br>minutos | 2,5<br>minutos | 2<br>minutos | 1,5<br>minutos | 1<br>minutos | 0,5<br>minutos |
| A                | 15,97               | 41,9                                                                   | 25,7           | 21,8         | 19,1           | 17,9         | 14,8           | 12,7         | 7,8            |
| F                | 16,76               | 39,6                                                                   | 23,8           | 20,2         | 17,3           | 15,9         | 13,7           | 11,5         | 5,8            |
| G                | 18,96               | 38,2                                                                   | 24,5           | 22,1         | 20,2           | 17,5         | 14,9           | 12,3         | 7,4            |
| B                | 19,44               | 40,5                                                                   | 26,2           | 24,1         | 21,1           | 16,4         | 12,9           | 11,2         | 6,3            |
| I                | 19,86               | 39,1                                                                   | 23,1           | 21,8         | 19,9           | 18,2         | 15,6           | 10,1         | 5,2            |
| Y                | 31,85               | 37,5                                                                   | 22,9           | 20,4         | 18,9           | 16,4         | 13,7           | 11,2         | 6,3            |
| C                | 42,36               | 35,2                                                                   | 21,8           | 19,2         | 15,9           | 12,7         | 100,9          | 9,6          | 6,4            |
| V                | 44,25               | 33,1                                                                   | 19,7           | 17,9         | 14,3           | 12,9         | 11,1           | 9,8          | 6,6            |
| W                | 46,57               | 36,1                                                                   | 21,5           | 19,1         | 16,2           | 12,3         | 10,8           | 9,2          | 6,1            |
| H                | 46,73               | 34,5                                                                   | 19,3           | 16,3         | 13,8           | 11,6         | 10,7           | 8,5          | 5,3            |
| U                | 55,79               | 33,9                                                                   | 19,2           | 17,5         | 14,5           | 10,2         | 9,9            | 7,1          | 3,9            |
| T                | 67,95               | 31,3                                                                   | 17,4           | 15,3         | 13,2           | 9,5          | 8,3            | 6,4          | 3,2            |
| L                | 95,64               | 26,6                                                                   | 12,8           | 11,2         | 10,3           | 9,8          | 8,4            | 7,8          | 5,8            |
| M                | 96,85               | 24,8                                                                   | 13,9           | 12,7         | 11,9           | 11,3         | 10,7           | 9,3          | 7,3            |
| N                | 112,48              | 26,4                                                                   | 12,7           | 11,5         | 10,7           | 10,1         | 9,4            | 8,1          | 6,1            |
| Q                | 127,65              | 20,8                                                                   | 9,9            | 8,5          | 7,9            | 7,1          | 6,3            | 5,1          | 3,5            |
| S                | 141,31              | 17,8                                                                   | 8,4            | 7,2          | 6,4            | 5,8          | 4,9            | 3,8          | 2,5            |
| R                | 158,01              | 14,7                                                                   | 7,3            | 6,1          | 5,3            | 4,7          | 3,5            | 3,7          | 2,9            |

As FIG. 5.40 até 5.43 apresentam as correlações gráficas entre as reatividade ASTM ou os aumentos iniciais de temperaturas na hidratação da cal magnesiana com as microestruturas das dolomitas originais, correlacionadas com os diâmetros medianos dos grãos (D50%) medidos no granulômetro CILAS.

As curvas de correlações foram construídas a partir das TAB. V.31 e V.32 anteriores. Nos eixos horizontais estão representados os diâmetros medianos das dolomitas em micrometros e nos eixos verticais estão representados os aumentos de temperaturas obtidos em cada amostra de cal magnesiana durante a hidratação, anotadas de 30 em 30 segundos.

Como referência de comparação, em todas as figuras foi apresentado o gráfico de 15 minutos de hidratação, com os patamares de estabilização de temperaturas de hidratação.

Em todas as figuras, a linha superior corresponde ao tempo final de hidratação de 15 minutos.

A pesquisa foi limitada até 3,5 minutos de hidratação da cal magnesiana, em coerência pelas aspirações dos consumidores para o uso de cal de alta reatividade inicial nos processos industriais, especialmente na oxidação do fósforo na siderurgia.

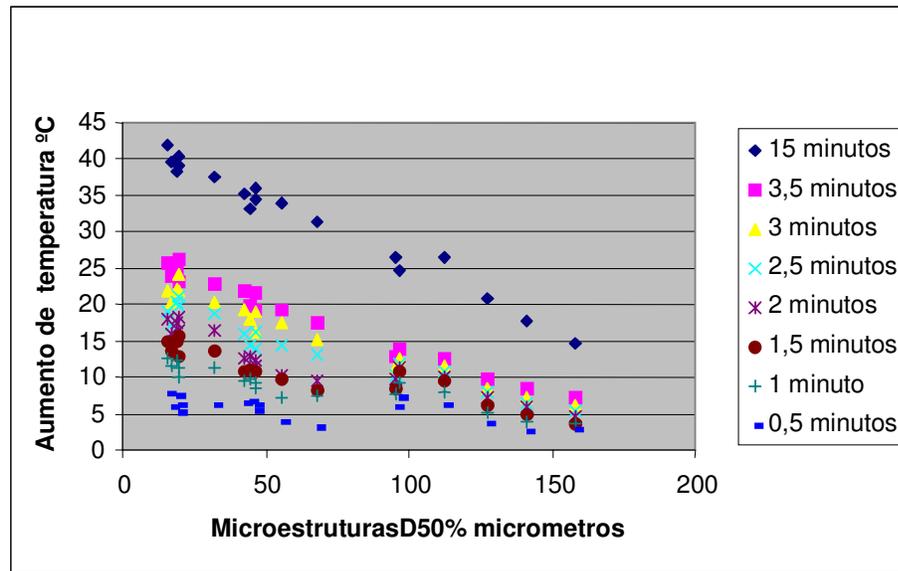


FIGURA 5.40 – Correlação geral com 15 minutos de hidratação.

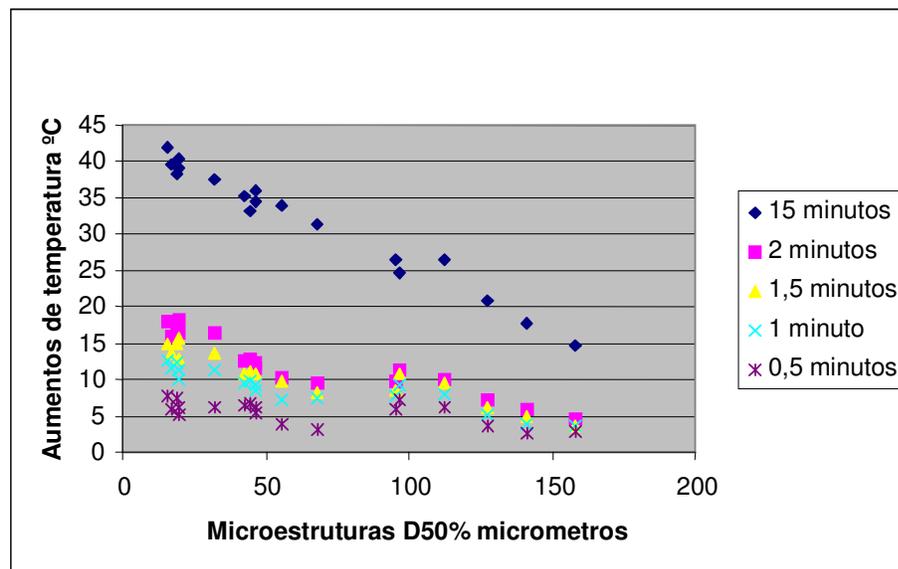


FIGURA 5.41 – Correlação até 2 minutos com 15 minutos de hidratação.

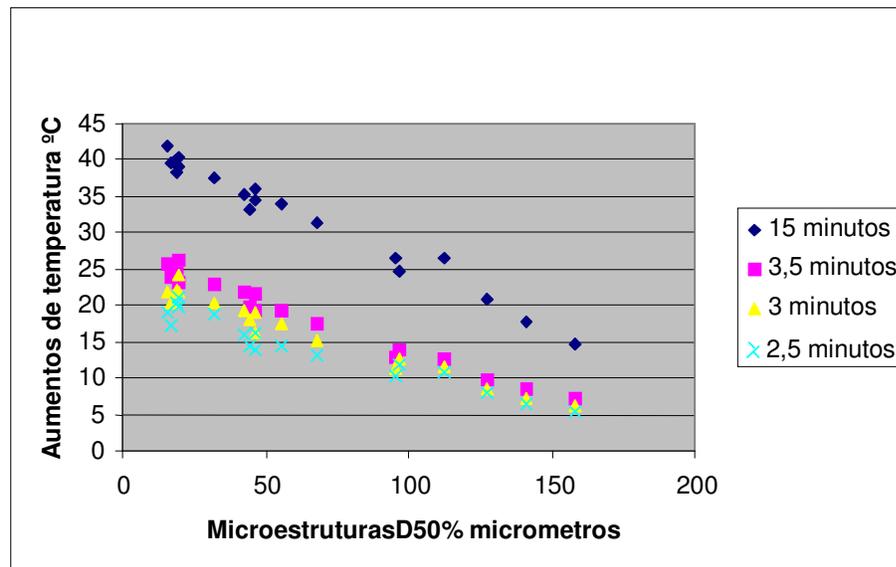


FIGURA 5.42 – Correlação até 3,5 minutos com 15 minutos de hidratação.

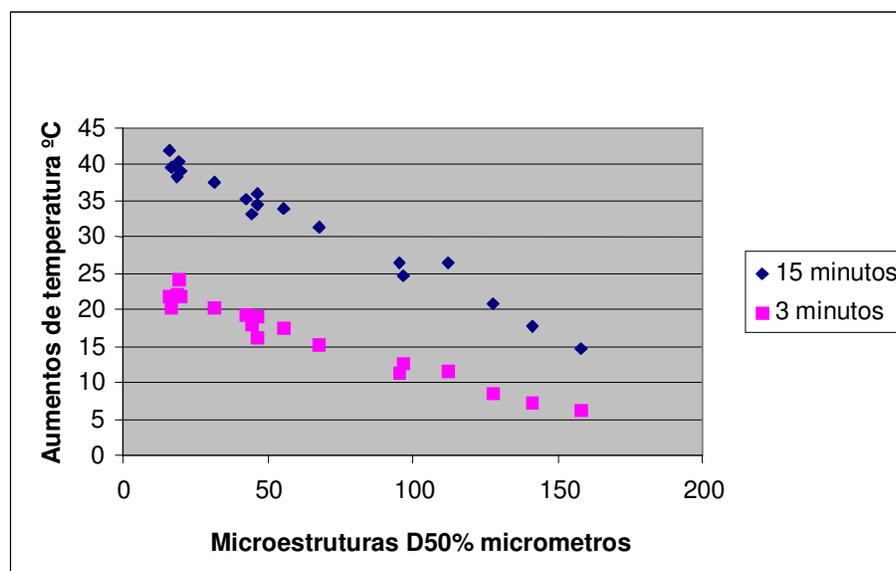


FIGURA 5.43 – Correlação até 3 minutos com 15 minutos de hidratação.

TABELA V.33  
Parâmetros das regressões lineares pelo método dos mínimos quadrados.

| Quadrado            | d50% x      | y15min          | calculado           | xy15min           | y 3min           | calculado           | xy 3min          | y2min            | calculado           | xy2min           | y 1min          | calculado           | xy1min           |
|---------------------|-------------|-----------------|---------------------|-------------------|------------------|---------------------|------------------|------------------|---------------------|------------------|-----------------|---------------------|------------------|
| 253                 | 15,92       | 41,9            | 40,21               | 667               | 21,8             | 21,95               | 347,056          | 17,9             | 16,26               | 284,968          | 12,7            | 11,33               | 202,184          |
| 281                 | 16,76       | 39,6            | 40,05               | 664               | 20,2             | 21,85               | 338,552          | 15,9             | 16,19               | 266,484          | 11,5            | 11,28               | 192,741          |
| 369                 | 18,96       | 38,2            | 39,67               | 724               | 22,1             | 21,61               | 419,016          | 17,5             | 16,01               | 331,801          | 12,3            | 11,16               | 233,208          |
| 378                 | 19,44       | 40,5            | 39,59               | 787               | 24,1             | 21,54               | 468,504          | 16,4             | 15,97               | 318,816          | 11,2            | 11,13               | 217,728          |
| 394                 | 19,86       | 39,1            | 39,52               | 777               | 21,8             | 21,51               | 432,948          | 18,2             | 15,93               | 361,452          | 10,1            | 11,11               | 200,586          |
| 1014                | 31,85       | 37,5            | 37,44               | 1194              | 20,4             | 20,08               | 649,741          | 16,4             | 14,94               | 522,341          | 11,2            | 10,47               | 356,721          |
| 1794                | 42,36       | 35,2            | 35,62               | 1491              | 19,2             | 18,85               | 813,312          | 12,7             | 14,06               | 537,972          | 9,6             | 9,92                | 406,656          |
| 1958                | 44,25       | 33,1            | 35,29               | 1464              | 17,9             | 18,63               | 792,075          | 12,9             | 13,91               | 570,825          | 9,8             | 9,81                | 433,651          |
| 2169                | 46,57       | 36,1            | 34,89               | 1681              | 19,1             | 18,36               | 889,487          | 12,3             | 13,71               | 572,811          | 9,2             | 9,69                | 428,444          |
| 2184                | 46,73       | 34,5            | 34,86               | 1612              | 16,3             | 18,34               | 761,699          | 11,6             | 13,71               | 542,068          | 8,5             | 9,68                | 397,205          |
| 3112                | 55,79       | 33,9            | 33,29               | 1891              | 17,5             | 17,28               | 976,325          | 10,2             | 12,95               | 569,058          | 7,1             | 9,21                | 396,109          |
| 4617                | 67,95       | 31,3            | 31,19               | 2127              | 15,3             | 15,85               | 1039,635         | 9,5              | 11,94               | 645,525          | 6,4             | 8,56                | 434,881          |
| 9147                | 95,64       | 26,6            | 26,39               | 2544              | 11,2             | 12,61               | 1071,168         | 9,8              | 9,65                | 937,272          | 7,8             | 7,08                | 745,992          |
| 9379                | 96,85       | 24,8            | 26,18               | 2401              | 12,7             | 12,46               | 1222,375         | 11,3             | 9,55                | 1094,405         | 9,3             | 7,02                | 900,705          |
| 12651               | 112,48      | 26,4            | 23,47               | 2969              | 11,5             | 10,63               | 1293,521         | 10,1             | 9,33                | 1136,048         | 8,1             | 6,18                | 911,088          |
| 16294               | 127,65      | 20,8            | 20,84               | 2655              | 8,5              | 8,85                | 1085,025         | 7,1              | 6,99                | 906,315          | 5,1             | 5,37                | 651,015          |
| 19968               | 141,1       | 17,8            | 18,47               | 2515              | 7,2              | 7,24                | 1017,432         | 5,8              | 5,87                | 819,598          | 3,8             | 4,65                | 536,978          |
| 24697               | 158,01      | 14,7            | 15,57               | 2323              | 6,1              | 5,29                | 963,861          | 4,7              | 4,48                | 742,647          | 3,7             | 3,76                | 584,637          |
| soma x2<br>Z        | soma x<br>X | soma y<br>Yreal | soma y<br>calculado | soma xy<br>W15min | soma y<br>Y real | soma y<br>calculado | soma xy<br>W3min | soma y<br>Y real | soma y<br>calculado | soma xy<br>W2min | soma y<br>Yreal | soma y<br>calculado | soma xy<br>W1min |
| 110929              | 1158,38     | 571,82          | 572,73              | 30486             | 292,9            | 292,9               | 14581,73         | 220,3            | 221,4               | 11160,4          | 157,4           | 157,4               | 8230,525         |
| Microestrutura d50% |             | grau C          | grau C              |                   | grau C           | grau C              |                  | grau C           | grau C              |                  | grau C          | grau C              |                  |

Regressão linear  $y = a + bx$

|                     | VALORES 15 MINUTOS | VALORES 3 MINUTOS | VALORES 2 MINUTOS | VALORES 1 MINUTO  |
|---------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Constante/ grauC    | a=42,96 grauC      | a = 23,82 graus C | a = 17,58 graus C | a = 12,17 graus C |
| Inclinação/tangente | b=-0,173291        | b= - 0,1173018    | b = - 0,0829221   | b = - 0,0532433   |

Fonte: CARVALHO, 1980

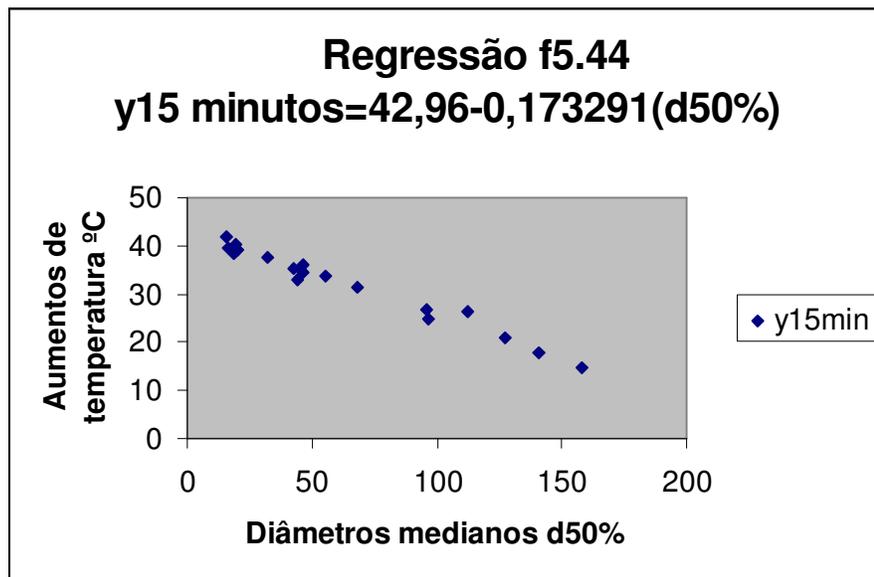


FIGURA 5.44 – Regressão linear com 15 minutos de hidratação.

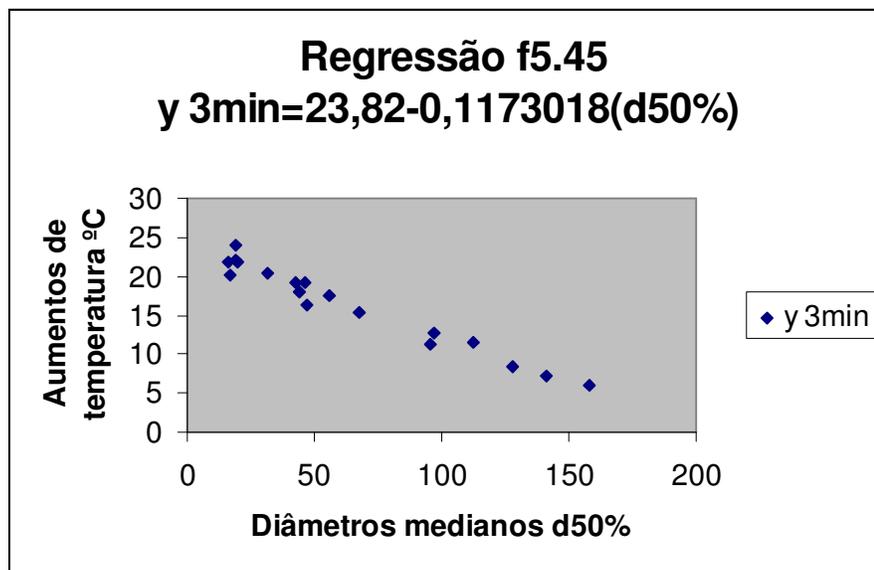


FIGURA 5.45 – Regressão linear com 3 minutos de hidratação.

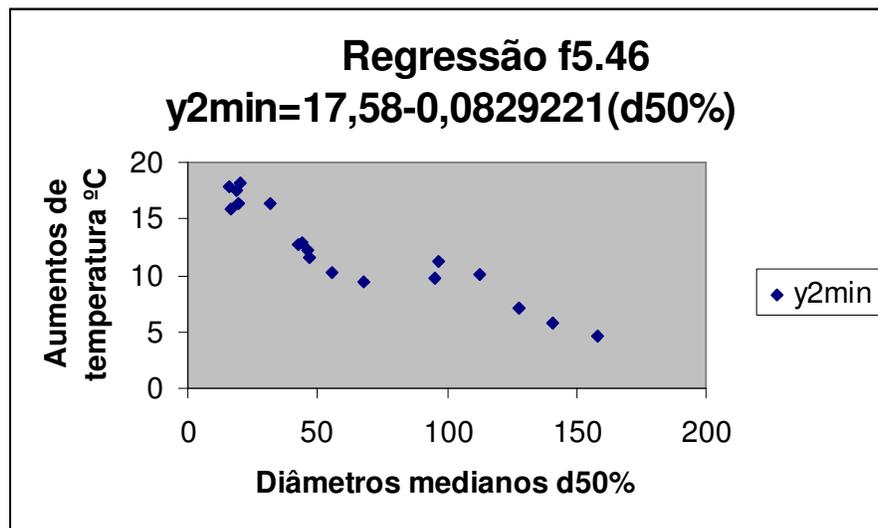


FIGURA 5.46 – Regressão linear com 2 minutos de hidratação.

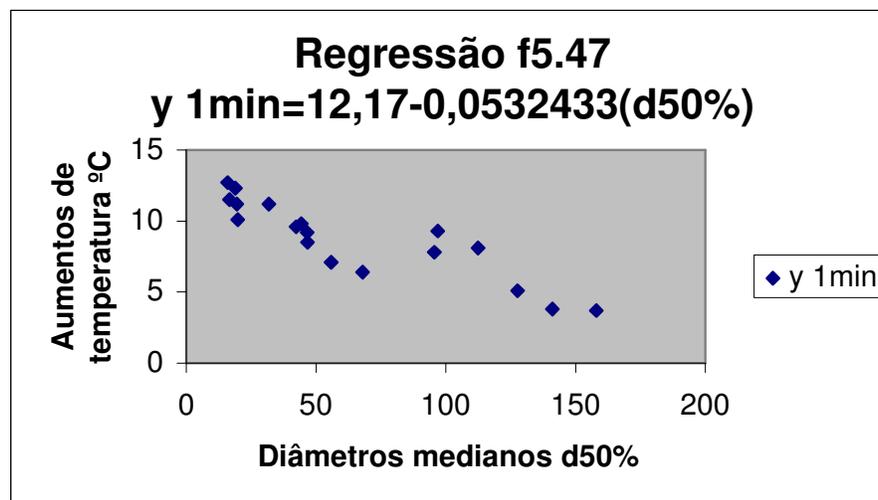


FIGURA 5.47 – Regressão linear com 1 minuto de hidratação.

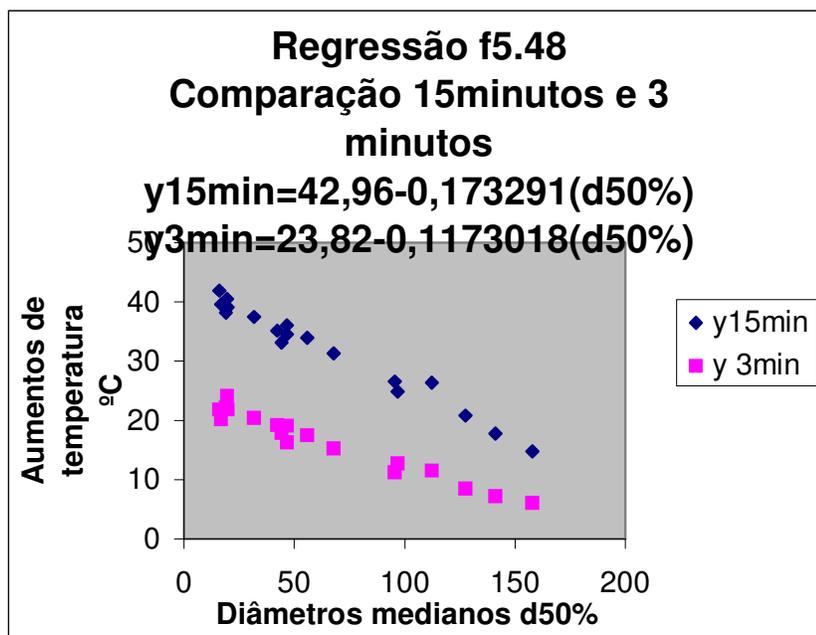


FIGURA 5.48 – Comparação das regressões lineares com 15 e 3 minutos de hidratação.

A comparação das regressões lineares mostra que os valores obtidos com 1 e 2 minutos de hidratação não são reproduzidos com 15 minutos de hidratação. Com 3 minutos de hidratação os aumentos de temperatura obtidos são reproduzidos na curva de regressão com 15 minutos de hidratação.

### 5.10 – Previsão da Reatividade da Cal Magnésiana pela Microestrutura da Dolomita

A previsão da qualidade da cal ou cal magnésiana, que pode ser obtida a partir de amostra de calcários, magnesianos ou calcíticos, atualmente é feita por critérios de observações visuais, ao microscópio, em procura das microestruturas de grãos muito finos, microestruturas *euédricas*, onde os intervalos são ocupados por lamelas de calcário, *micritas*, ou impurezas como argilas e materiais orgânicos. As amostras com menos grãos visíveis no microscópio são submetidas a teste de calcinação em mufla por 2 horas a 1100°C em teste de crepitação, para conferir se as amostras não são fragmentadas pela calcinação. As amostras aprovadas, sem crepitação, são submetidas

aos atuais testes de reatividade final, com 10 minutos de ataque pelo ácido clorídrico ou ao teste de hidratação com água destilada, que pode durar até atingir 30 minutos para estabilizar na temperatura final de hidratação completa da amostra.

O ensaio com ácido clorídrico é muito bom para cal branca, de alta pureza e melhores preços. Neste teste, porém, a observação visual da mudança de cor da fenolftaleína, para definir a mudança de meio ácido para meio básico, fica muito prejudicada para a cal escura ou cinzenta, exatamente para os tipos de cal mais importantes para a siderurgia, porque as impurezas, como ferro e manganês, aceleram a formação das escórias. As aciarias precisam de menores tempos de formação das escórias, porque diminuíram os tempos de processo para menos de 20 minutos. A cal escura também melhora as condições de lavra das minas de calcário, usando calcários considerados impuros, que seriam recusados para as aplicações mais nobres e consumidores mais exigentes com a pureza e alvura da cal. Em sua tese (1990), a professora Cincotto pesquisou intensamente alguma correlação entre a área superficial da cal, e os testes de reatividade final, que podem durar de 10 minutos (ácido clorídrico) a 30 minutos (água destilada), sem uma conclusão definitiva. Bointon (1990) dedica uma página para cal hidratada, na fabricação de leite de cal, hidróxido de cálcio. A dificuldade em identificar alguma correlação é porque nos dois testes existe uma rápida liberação inicial de energia, como foi explicado pelas regras de Hume–Rothery na página 191 desta tese, especialmente para a cal magnésiana onde o pico inicial de aumento de temperatura é mais sensível. As medidas de área específica, microporosidade ficam impraticáveis para estudar as reações da cal com água ou ácido clorídrico, porque as amostras se desagregam inicialmente, perdendo a microestrutura original, logo no início das reações. Os agitadores das soluções nos dois testes, logo nos primeiros instantes, antes de 30 segundos, pelas altas rotações (300rpm – água destilada / 400rpm ácido clorídrico), destroem as microestruturas iniciais. Como são testes dinâmicos, de controle de qualidade industrial, com o movimento dos agitadores ficam alteradas as condições das microestruturas originais das amostras, com a maior parte pulverizadas nos instantes iniciais, reduzidas a pó fino, ficando em suspensão na solução.

A área superficial depende muito mais das condições dos fornos, temperaturas, patamares de aquecimento, calcinação e durante o resfriamento. A calcinação em forno de mufla de laboratório reduz o mínimo da interferência destas variáveis, fixando as mesmas condições para todas as amostras examinadas. Nesta tese foi pesquisado somente a influência da microestrutura na reatividade inicial, até de 3 minutos, pelo tamanho das partículas, através das medidas dos diâmetros medianos dos grãos, detalhando melhor a divisão atual de grãos finos, médios e grossos. As condições dos testes foram fixadas em 3 minutos, para todas as amostras, quando as partículas já pulverizaram, aparecendo com áreas específicas muito maiores, em contato com a água destilada ou ácido clorídrico, do que as amostras iniciais.

Os testes com ácido clorídrico não permitem construir gráficos precisos, porque os resultados dependem muito mais da experiência e percepção do químico analista, do que da precisão dos aparelhos e medidas. Existem variações muito súbitas da acidez ou basicidade, variando de pH-12 para pH-3 em questões de segundos, conforme a velocidade de adição de ácido clorídrico 4N. Amostras colhidas de mesmos lotes podem não apresentar os mesmos consumos de ácido clorídrico ao fim de 10 minutos, quando os testes forem realizados por técnicos ou laboratórios diferentes. Os testes com ácido clorídrico não fornecem dados precisos sobre os minutos iniciais das reações. As reações iniciais são violentas e somente ao fim de 10 minutos aparecem as conclusões finais. A cal será considerada de alta reatividade se o consumo de ácido clorídrico 4N atingir 300 mililitros em 10 minutos.

### **5.11 – Dois Pedidos de Patentes**

Antes da publicação deste trabalho, conforme artigo da Lei da Propriedade Industrial – LPI, Lei 9279/96, foram depositados dois pedidos de privilégio de invenção no INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial, relacionados com as pesquisas e projetos efetuados no período. No período de exame, cerca de 4-5 anos, poderão ser introduzidas novas modificações e desenvolvimentos. Estes dois pedidos têm prioridade internacional de um ano.

Primeiro pedido: CAL MAGNESIANA REATIVA COM FOSFATOS E SULFATOS  
DEPÓSITO: 25 MARÇO 2004 PROTOCOLO 627 DEINPI/MG

*Resumo:* “Destina-se a presente invenção a apresentar um processo de fabricação de cal magnesiana reativa, usando o calor perdido nas escórias metalúrgicas, para calcinar dolomita e resíduos magnesianos, misturada com finos de carvão e outros combustíveis sólidos, dentro dos fornos metalúrgicos na primeira fase. Na segunda fase, fora dos fornos metalúrgicos, nos pátios de deposição de escória, ainda líquida e quente, a escória é reativada e enriquecida com resíduos e finos de apatita, fosfato e sulfato das minerações e fábricas de fertilizantes, indústrias químicas, estações de tratamento de águas e esgotos, aproveitando o calor perdido no resfriamento das escórias, cobertas por resíduos de combustíveis.”

Este pedido resultou da comprovação, através das análises térmicas TGA (termogravimétrica) e DTA (termo- diferencial) das amostras de dolomitas do Quadrilátero Ferrífero, de que as temperaturas de transformação e calcinação, entre 800 e 1000°C são muito menores do que as temperaturas com que as escórias metalúrgicas são derramadas nos pátios das usinas, entre 1400°C a 1600°C.

Nestas condições, as escórias ficam resfriando naturalmente por mais de 12 horas, tempo mais do que suficiente para efetuar a calcinação das dolomitas incorporadas no resfriamento, bem misturadas com resíduos de combustíveis de baixos custos. Será então aproveitado a energia, atualmente perdida na atmosfera, pelo calor de resfriamento das escórias para produzir cal magnesiana, imprópria para construção porque é expansiva, mas excelente para fertilizantes.

Os testes de DRX- difração de raios X confirmaram a calcinação em baixas temperaturas das amostras de dolomitas do Quadrilátero Ferrífero. Depois da hidratação, novamente os ensaios de DRX acusaram a presença dos hidróxidos de cálcio (portlandita) e magnésio (brucita). Para finalidades como fertilizantes, estes ensaios devem ser detalhados em firma especializada, como EMBRAPA, em testes agrícolas específicos de fertilizantes, como PRNT- Poder Relativo de Neutralização Total.

Segundo pedido: APARELHO AUTOMATIZADO PARA MEDIÇÃO DA REATIVIDADE INICIAL DE CAL MAGNESIANA E CALCÍTICA  
DEPÓSITO: 18 AGOSTO 2004 PROTOCOLO 1936- DEINPI/ MG

*Resumo:* “Aparelho automatizado para medição inicial da cal magnésiana ou calcítica, constituído de um frasco calorimétrico de duas tampas e dois orifícios, por onde passam o agitador de água destilada e os dois medidores, de temperatura e de milivolts, ligados a transdutores, permitindo reproduzir, em computador, as curvas e tabelas de variação de energia das amostras durante as reações, bem como as curvas temperatura x tempo, milivolts x tempo, assinalando pelos programas de derivadas destas variáveis os pontos máximo de liberação de energia, especialmente nos minutos iniciais das reações, em forma de gráficos contínuos, independentes da observação visual dos operadores.”

Conforme citado na introdução, muitas patentes estão sendo depositadas nos Estados Unidos, sobre processos e procedimentos para aumentarem a duração dos revestimentos magnésianos dos fornos de aço. Tais patentes exigem cal e alta reatividade, sem definir valores . Para melhorar as condições de realização dos testes de reatividade pela hidratação com água destilada, é que foi depositado no INPI- Instituto Nacional da Propriedade Industrial este pedido de Privilégio de Invenção.

Na Busca de anterioridade no United States Bureau of Patents (Estados Unidos), foram estudadas 484 patentes americanas, programa *uspto.gov* nas palavras-chave LIME+CALCIUM HIDROXIDE+CALORIMETER + DEWAR + ASTM C110-76, sem encontrar reivindicações semelhantes a este pedido brasileiro. Entre as patentes americanas, foram investigadas, com mais argúcia, as seguintes patentes, com as respectivas datas de publicação:

26 outubro 2004: Polímero de dispersão como aditivo (USPTO 6,809,148);

6 julho 2004: Controle térmico de compósito flexível (USPTO 6,759,476);

6 julho 2004: Artigo moldado e material de revestimento (USPTO 6,759,473);

6 julho 2004: Composição de adesivo dental (USPTO 6,759,449);

11 maio 2004: Aparelho e método de medir o campo biomagnético (USPTO 6,735,460);

3 junho 2003: Calorímetro de respiração(USPTO 6,572,561);

21 novembro 2000: Transformação de esterco em combustível (USPTO 6,149,694);

11 janeiro 2000: Composição de ligantes de briquetes (USPTO 6,013,116);

28 dezembro 1999: Fabricação de cimento branco (USPTO 6,007,620).

Merece um registro especial a patente USPTO 6,572,561 – Calorímetro de respiração, publicada em 3 junho 2003, que descreve o equipamento médico de avaliação simultânea do coração e da respiração dos pacientes, substituindo os atuais testes ergométricos, perigosos e cansativos, por medições da umidade expelida na respiração, que vai hidratar e aumentar a temperatura da “*Cal de Alta Reatividade*” no calorímetro. Não forneceram informações sobre a cal, nem análises, nem reatividade.

### **5.12 – Reatividade com Ácido Clorídrico (Wuhrer)**

As medidas de reatividade com ácido clorídrico não são muito precisas para amostras de cal escura pela dificuldade de perceber os pontos de transição da fenolftaleína, de rosado para branco. Entretanto, com os mesmos recursos deste teste foi possível quantificar para quatro amostras de cal magnesiana as diferenças de solubilidade entre os óxidos de cálcio e magnésio, criando um campo de pesquisas, trabalhos e publicações, sobre um assunto bem conhecido na prática industrial pelos metalurgistas mas sem uma abordagem científica mais profunda. O conhecimento destas diferenças de solubilidade é indispensável para estabelecer as condições e tempos de formação das escórias onde são exigidos tempos cada vez mais reduzidos mais reduzidos. Segundo a lei de Hume – Rothery, as maiores solubilidades do cálcio do que o magnésio, como foi provado e medido em quatro análises químicas e seus respectivos balanços de massa, favorecem os aumentos iniciais de temperaturas de hidratação da cal magnesiana, maiores que os aumentos de temperaturas das amostras de cal calcítica. O teste Wuhrer, com ácido clorídrico, não permite verificar, com segurança, a reatividade da cal escura, magnesiana ou calcítica, produzida a partir de calcários contendo alto ferro e manganês, porque a solução fica turva, escura e cinzenta, impedindo verificar a cor rosada da fenolftaleína. O teste Wuhrer é importantíssimo para as aplicações de cal onde pureza e alvura são prioridades, tintas, cosméticos, indústrias de papel, alimentos, química geral, remédios, tratamento de água, etc.

Fica registrada a falta de controle de alvura da cal na obra de preservação de monumentos e igrejas, como na Igreja São Francisco de Paula, bem defronte da Estação Rodoviária de Ouro Preto, onde apareceram grandes faixas negras, poluindo a paisagem e as paredes daquele importante templo, cartão postal da cidade. Por insistência do autor, a exigência de alvura da cal, pelo teste Wuhrer, foi cumprida nas obras de pinturas da UFOP - Universidade Federal de Ouro Preto, como no moderno Centro de Convenções, bem como na velha Escola de Minas e Palácio dos Governadores na Praça Tiradentes.

Entretanto, a cal escura é a preferida na siderurgia, exatamente pela presença de ferro e manganês, que abaixam os pontos de fusão ou amolecimento das escórias, reduzindo os tempos de operação e acelerando a produção. Também são mais baratas, exatamente por serem recusadas nas aplicações mais nobres das indústrias químicas. As exigências de cal muito branca obrigam as minas ou *pedreiras* de calcários a realizarem preparações de bancadas onerosas, desmontando calcários impuros, que ficam disponíveis para as siderúrgicas, em grandes volumes e preços menores do que os calcários mais puros. No Brasil já existem minas subterrâneas de calcário, adotando as melhores tecnologias disponíveis, inclusive nas questões ambientais.

Uma atenção especial deve ser aplicada nas marmorarias e produtores de rochas ornamentais. Por questões de meio ambiente, especialmente escassez de água. Tais atividades estão sendo reduzidas na Europa e Estados Unidos, crescendo a importação de pedras de revestimento do Brasil, especialmente do Estado do Espírito Santo, onde são geradas montanhas de restos de mineração e corte de mármore, sem mercado consumidor significativo. Rejeitos como resíduos, lamas, poeiras, pedaços, pontas e cantos, etc. poderão ser usados nas escória magnesianas das siderúrgicas, desde que apresentem composição química adequada e que depois de calcinadas, tenham reatividade compatível com os padrões das operações metalúrgicas normais. As mesmas considerações também se aplicam aos produtores de outros estados, especialmente aqueles próximos das ferrovias que atendem as siderúrgicas.

A avaliação prévia das microestruturas das amostras pela difração de raios laser, medindo os diâmetros dos grãos permitirá prever o desempenho das amostras depois da calcinação. As microestruturas muito finas, significando diâmetros medianos abaixo de 40 micrometros, sinalizam altas reatividades nas cal magnesianas correspondentes e poderão ser usadas mesmo nas escórias do processo, como na oxidação do fósforo, junto com a cal calcítica, sem atrasar a produção da aciaria.

As amostras de microestruturas médias, diâmetros medianos entre 40- 90 micrometros sinalizam médias reatividades e poderão ser liberadas para uso nas escórias protetoras dos revestimentos magnesianos do processo *slag splashing*. As amostras de microestruturas grandes, acima de 100 micrometros de diâmetros medianos, sinalizam baixas reatividades e são desaconselhadas para processos exigentes de altas velocidades de formação das escórias, como nas aciarias LD. Dependendo das análises, poderão ser usadas em processos de reações mais lentas, como na sinterização.

### **5.13 – Reatividade com Água Destilada (ASTM)**

Para superar as dificuldades do teste com ácido clorídrico, usando recursos baratos, disponíveis em muitos laboratórios de usinas e escolas, a tese apresenta critérios de medição mais reprodutíveis para pesquisar as amostras da cal, seguindo sempre as normas dos dois testes de reatividade, para correlacionar as microestruturas por medidas dos diâmetros dos grãos por raio laser e correlacionar com as medidas de reatividade alta, média e baixa.

As contribuições principais desta tese para a situação atual são de apresentar medidas dos diâmetro dos grãos pela difração de raios laser. Tais medidas são muito mais rigorosas e definidas do que a avaliação visual pelos microscópios, colocando em números precisos os conceitos de grãos finos, grãos médios e grãos grossos, estabelecendo, para as 18 amostras estudadas, os limites de 40 micrometros para diâmetros medianos, para conseguir cal de boa reatividade, comparável com os produtos industriais atualmente fornecidos em escala industrial.

As medidas dos diâmetros dos grãos dos calcários antes da calcinação identificam e permitem organizar as amostras pela ordem crescente dos diâmetros das partículas, para prever a reatividade da cal que será produzida. As curvas de reatividade temperatura x tempo permitem comparar se as amostras desconhecidas são mais ou menos reativas do que as amostras conhecidas, pela comparação com as curvas médias de amostras fornecidas comercialmente.

O método do calorímetro é mais simples, não exige pessoal muito especializado, nem fenolftaleína, nem ácido clorídrico. Pode medir em intervalos de tempos bem curtos, meio minuto ou menos, possibilitando realizar pesquisas, construir gráficos, publicar trabalhos, estabelecer correlações entre resultados industriais e com ensaios de água destilada. A tese apresenta um critério de medição da reatividade com três minutos, para comparar com os resultados industriais. Foi destacada a importância do teste com água destilada para pesquisas, relatórios e publicações de artigos científicos, permitindo construir gráficos contínuos e bem precisos, da investigação dos fenômenos.

Foi possível também medir e apresentar valores comparativos das reações iniciais nas 18 amostras, que na realidade, são reações de liberação de energia, e estabelecer comparações com os diâmetros medianos dos grãos. A tese apresenta o conceito do ponto de equivalência de liberação de energia ou de mesma reatividade entre uma amostra de cal magnesiana escura com outra amostra de cal branca no ponto de encontro das duas curvas de reatividade.

O teste ASTM, com água destilada, é muito mais apropriado para estas medições e controles de qualidade, mesmo por pessoal pouco habituado em laboratórios de química. O teste astm pode ser reduzido para 15 minutos de medições de temperaturas de hidratação e na elaboração de cartas estatísticas de controles de reatividade da cal para aplicações na metalurgia, sem maiores cuidados com a alvura. As instalações e equipamentos são muito mais simples, conforme as figuras e explicações desta tese. Com pequenos investimentos, o teste astm pode ser realizado em muitos laboratórios de escolas, usinas, centros de pesquisa, universidades, já que agitador, medidores de temperaturas, muflas e estufas são equipamentos de rotina.

O único equipamento adicional é a garrafa térmica ou frasco de Dewar, calorímetro, com a tampa adaptada. Depois de construídas as curvas de temperatura e tempo para as amostras desconhecidas, poderão ser comparadas com as curvas de reatividade das amostras conhecidas pelas usinas enquadrando-se nos padrões de reatividades alta, média ou baixa. O maior interesse é na reatividade inicial, com 3 minutos. Podem ser estabelecidos aumentos de temperaturas mínimas na hidratação com 3 minutos em água destilada de 20°C para cal magnesiana e 10°C para cal calcítica.

Os gráficos apresentados nesta tese permitem correlacionar a reatividade de amostras desconhecidas com a reatividade de amostras conhecidas, a partir do ponto de equivalência de energia, onde se encontram as duas curvas de reatividades da cal calcítica e da cal magnesiana. Ficam dispensadas as instalações maiores e bem mais complexas do teste de ácido clorídrico, bem como especialistas ou químicos para executarem os testes Wuhrer.

Para trabalhos mais exigentes, poderão ser feitos os dois testes para o mesmo lote de amostras, seja no IPT, seja nos laboratórios das fábricas de cal. Depois, comparam-se as duas curvas por métodos estatísticos de correlação. Por exemplo, foram fabricadas em mufla, duas amostras de cal com o mesmo calcário. A primeira amostra consumiu 290ml de ácido clorídrico, teste Wuhrer em 10 minutos. A segunda amostra aumentou a temperatura da água destilada em 32,7°C durante 10 minutos, teste ASTM.

Com os métodos de estatística poderão ser construídos gráficos de correlação entre os dois testes, para o mesmo lote. Nestas condições, poderão ser reduzidos os custos de pesquisas da reatividade Wuhrer, correlacionados com os testes ASTM, mais baratos.

#### **5.14 – Microestruturas de Calcários e Dolomitos**

A pesquisa da microestrutura do calcário é fundamental para se prever o desempenho da reatividade da cal resultante. A microestrutura pode ser conhecida pela classificação de Folk, ainda mesmo no campo por geólogos, técnicos e exploradores na procura de formações com micrita, lama de calcário ou com poucos grãos finos, abaixo de 40

micrometros, indício de deposição a longo prazo geológico, em águas tranqüilas, sem cristais macroscópicos, nem grãos médios ou grandes, acima de 40 micrometros.

A reatividade pode ser avaliada ou prevista em reatividade alta, baixa ou média pela observação da microestrutura e tamanho do grão, ainda na fase de pesquisa do campo ou na jazida. As observações podem ser confirmadas pelas medições dos diâmetros medianos das partículas no granulômetro Cilas de raio laser, comparando-se depois as medições dos tamanhos do grãos com as curvas de reatividade ASTM, para identificar as amostras que produziram cal de alta reatividade. O granulômetro de raios laser também é um equipamento eficaz para trabalhos com carbonatos, calcário, cal, com investimento razoável para fabricantes e consumidores de cal.

As outras alternativas, BET, Blaine para medições de microestruturas por superfície específica, microporosidade, são de custos e equipamentos elevados, exigindo pessoal muito especializado. Como no caso do teste de reatividade Wuhrer ou do ácido clorídrico, estes testes são muito importantes no caso de cal de alta qualidade, para indústrias de tintas, eletrodomésticos, automóveis, cosméticos, onde são exigidas aparências de cor e brilho da cal. As matérias-primas devem ser muito puras e de grãos finos, micrita, lamas de calcário. Para calcário e cal, dolomítica ou calcítica, para siderurgia, para fabricação de escória magnésiana, protetora de revestimentos refratários, podem ser dispensados muitas exigências de pureza.

As exigências maiores são relativas aos teores de fósforo e enxofre. Na metalurgia em geral, existem casos em que testes acurados de superfície específica são exigidos para cal e calcários, como nas usinas de pelotização e flotação de minérios, conforme foi bem pesquisado pela professora Cincotto em sua tese (1990) nos laboratórios do IPT. Como conclusão a acrescentar a este e outros trabalhos do IPT seria o uso do granulômetro de raios laser para ensaios de menores custos e aplicações menos exigentes, como no caso atual de calcários para fabricação das escórias magnésianas.

### 5.15 – Curvas de Reatividade

As referências bibliográficas apresentam as curvas de hidratação e reatividade (Teste ASTM- água destilada) diferentes para a cal dolomítica, onde existe um rápido crescimento de temperatura nos primeiros minutos, com um patamar, e a cal calcítica, onde há um crescimento lento e gradual de temperaturas. Na literatura pesquisada, não existe uma explicação para este comportamento diferente dos dois tipos de cal na reatividade. A reatividade da cal dolomítica ou cal magnesiana é maior no início do teste devido á crepitação em água destilada, desagregando a microestrutura dos óxidos de cálcio e magnésio, apresentando muito mais partículas na hidratação. As FIG. 3.8 e 3.9 (HOPKINS, 1954) citadas permitem antecipar os resultados das análises térmicas, com as temperaturas diferenciadas de calcinação, colocando o óxido de cálcio em posição de energia superior ao óxido de magnésio. Os valores são novamente detalhados na TAB. 3.8 (PERRY, 1995). Em todas as reações, como na hidratação, o óxido de cálcio libera mais energia do que o óxido de magnésio. O equilíbrio que existia há milhares de anos pela substituição geológica do cálcio pelo magnésio (diagênese) é rompido violentamente, estilhaçando as partículas da cal magnesiana e oferecendo novas e menores partículas de óxido de cálcio para hidratação, sem tempo de formar as camadas impermeáveis de hidróxido, que impediriam o prosseguimento da hidratação. Fica explicada a posição de que a cal dolomítica ou as dolomitas naturais, de baixo teor de MgO, menos de 10% MgO, devem ser carregadas no início das operações, com ligeiro excesso, deixar crepitar, reagir e formar escória antes dos três minutos, ajudando a cal calcítica com o aumento da área de contato. Dolomita de teor acima de 10% MgO deve ser carregada no final, para aumentar o MgO das escórias e proteger os revestimentos refratários. Os calcários dolomíticos da região de Gandarela, que estão sendo usados no processo *slag splashing*, de proteção dos revestimentos refratários com escória magnesiana, são de cor escura ou cinzenta, devido às impurezas, principalmente ferro, produzindo cal magnesiana para as quais o teste de reatividade com ácido clorídrico e fenolftaleína não é eficaz. Pode então ser usado o teste ASTM, nas próprias jazidas, para verificação da uniformidade e regularidade dos fornecimentos, e conhecer as correlações entre as amostras das sondagens, pela pesquisa da microestrutura e tamanho dos grãos, com a reatividade das cal magnesiana produzidas.

As curvas representativas das reatividades ASTM durante os fornecimentos permitem classificar os consumidores conforme seus objetivos de reatividades alta, média ou baixa.

### **5.16 – Forno Misto de Calcinação**

As medições da reatividade inicial das amostras dos calcários e dolomitas servirão também para esclarecer as opiniões, discussões e estudos que sempre aparecem por ocasião de novos projetos de fornos de calcinação. Forno vertical ou forno rotativo? A tendência hoje, nas novas usinas como Açominas e CST é pelo forno misto de calcinação, tipo KVS (Kennedy Van Saun) que combina as vantagens dos dois fornos: calcinação lenta ou pré-calcinação em pré-aquecedor vertical, aproveitando a energia das fumaças e gases quentes, em temperaturas inferiores do que 1000<sup>o</sup>C; calcinação final rápida, em forno rotativo logo abaixo, temperaturas superiores de 1000<sup>o</sup>C, mas sem a super calcinação, nem formação de fases refratárias.

O combustível será lenha, carvão, óleo ou gás? Como serão os resfriadores? Sola caminhante, rotativos, grelhas móveis? As usinas brasileiras mais novas escolheram esta solução, conservando o resfriamento convencional em contra corrente, aproveitando a energia de resfriamento para aquecer o ar secundário de combustão.

O plano de análises das matérias primas, calcários e dolomitas, como foi apresentado neste trabalho serve para subsídio de esclarecimento destas e outras questões nos estudos de viabilidade de novos projetos: análises químicas, difração de raios X (DRX), análises termogravimétricas (TGA), análises termodiferenciais (DTA), granulômetro raios laser (CILAS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), reatividade com água destilada (ASTM) e ácido clorídrico (WUHRER) para as amostras brancas. A reatividade das amostras de cal, quente ou fria, ou melhor, acima e abaixo de 110<sup>o</sup>C (antes e depois do resfriamento) deve ser pesquisada, especialmente em locais de grande umidade do ar ou no litoral, para conhecer as perdas de reatividade, por hidratação, no resfriamento. Em alguns casos, justificam-se transportadores de arraste, ou transportadores de canecas, de aços refratários inoxidáveis, para impedir o resfriamento

da cal durante o transporte até os silos de armazenagem, que também devem ser revestidos de refratários isolantes.

Todas estas análises podem e devem ser efetuadas em laboratórios das universidades e centros de pesquisas, especialmente por pequenos empresários e principiantes nas indústrias de cal, magnésiana ou calcítica, para não sofrerem decepções e amarguras financeiras se implantarem projetos industriais (geralmente com dinheiro do governo), sem conhecimento detalhado das matérias primas disponíveis.

### **5.17 – Calcários de Arcos e do Quadrilátero Ferrífero**

Calcários e carbonatos ainda não são materiais estratégicos, mas em algumas aplicações em outros países, os calcários de Arcos (Série Bambuí) estão sendo consumidos para resolver problemas específicos. Para destacar a importância dos calcários de Arcos no panorama mundial, merece registro que a cal Itaú – Grupo Votorantim exporta cal dolomítica e calcítica, embalada em containers, para o Chile (flotação) e África do Sul (tratamento de água).

Ora, estes dois países estão nas rotas de navegação dos maiores produtores mundiais de cal, exatamente a China e os Estados Unidos. Não são apenas razões econômicas ou menores preços. De Arcos até o Chile são milhares de quilômetros de rodovias precárias, em Minas Gerais, Mato Grosso, Bolívia ou Paraguai. Por ferrovia, de Arcos até Vitória, são 1200 quilômetros. Metade do trajeto é feito pelas velhas linhas da Rede Mineira de Viação, que são projetos antigos, em linhas simples, construídos para a mudança da capital de Ouro Preto para Belo Horizonte, com muitas curvas, rampas e acidentes, em zonas densamente habitadas e favelas, como nas passagens no centro e periferia, sem possibilidade de modernização, a curto prazo, por causa das interferências com as obras do metrô de Belo Horizonte. A partir de Sabará é que começam as linhas modernas e duplicadas da Estrada de Ferro Vitória a Minas da Companhia Vale do Rio Doce, com 660 quilômetros até Vitória, Espírito Santo. Como os navios não podem esperar as cargas ferroviárias, (pagamento de DEMURAGE- estadia) é preciso estocar os carregamentos em containers, no município de Viana, ES, pagando armazenagem e

transporte rodoviário até o porto, quando chegam os navios. De Vitória ao Chile a navegação é caríssima, seja enfrentando a fila do canal do Panamá ou contornando a Argentina em mares agitados, pelo encontro das águas dos dois oceanos, Atlântico e Pacífico. Assim esta cal tipo exportação é um produto nobre, que não é fabricado em outros países. Pode conseguir melhores preços do que na siderurgia. Os argentinos também construíram uma calcinação nos Andes que foi desativada. As pesquisas de microscopia das amostras revelaram as microestruturas anédricas (FURMAN, 1995) que crepitam, formando vidros supercalcificados, cal superqueimada ou refratária, que inibe a reatividade com água destilada ou ácido clorídrico. As distâncias de Arcos ao litoral ou aos consumidores das usinas siderúrgicas são favoráveis para valorizar as ocorrências do Quadrilátero Ferrífero, muito próximas das modernas ferrovias da CVRD e da Ferrovia do Aço, sem as interferências de tráfego da Grande Belo Horizonte.

## 6 CONCLUSÕES

1 - A cal escura, calcítica ou dolomítica, é importante para adiantar a formação das escórias protetoras dos revestimentos refratários, o que é decorrente da presença de ferro e manganês, que abaixam os pontos de fusão e amolecimento.

2 - O teste ASTM com água destilada se mostrou mais adequado que o teste de reatividade Wuhrer para medições de reatividade da cal escura.

3 - A reatividade inicial da cal magnesiana é maior, tanto no ácido clorídrico, como na água destilada, devido à maior desagregação inicial, destruindo as microestruturas combinadas de óxidos de cálcio e magnésio, e apresentando maiores superfícies iniciais nas reações com água destilada ou ácido clorídrico.

4 - A reatividade pode ser avaliada ou prevista ainda na fase de prospecção mineral e pesquisa de campo, em reatividade alta, média ou baixa, pela observação da microestrutura com microscópio ótico ou por medidas no granulômetro de raios laser. As amostras de diâmetros medianos abaixo de 40 micrometros foram mais favoráveis para a fabricação de cal magnesiana de alta reatividade.

5 - Para aplicações da cal dolomítica em Metalurgia, o teste ASTM com água destilada pode ser reduzido para três minutos de medições de aumentos de temperaturas de hidratação, para elaboração de cartas estatísticas de controle de qualidade.

6 - As curvas de hidratação permitem a elaboração de cartas estatísticas de controle de qualidade uniforme na reatividade da cal dolomítica, para aplicações na Metalurgia.

7 - As amostras de grãos finos, com diâmetros medianos abaixo de 40 micrometros procedentes da região de Burnier, depois de calcinadas e submetidas ao teste de hidratação com água destilada alcançaram temperaturas acima de 20°C em três minutos de hidratação.

8 - As cal magnesiana de médias reatividades, calcinadas a partir das dolomitas da região de Gandarela, de grãos com diâmetros medianos entre 40 e 100 micrometros podem ser usados na fabricação das escórias magnesianas de proteção dos revestimentos refratários, usadas no processo *slag splashing*, depois da fabricação do aço. Estas cal magnesiana de médias reatividades não são recomendadas para usar durante o processo, principalmente na oxidação do fósforo.

9 - As amostras de cal magnesiana fabricadas com dolomitas de grãos grossos, diâmetros medianos acima de 100 micrometros, não são recomendadas para uso na aciaria. As amostras destas cal magnesiana com 1 minuto de reação na água destilada ainda não começaram a reagir internamente.

10 - O teste de reatividade Wuhrer com ácido clorídrico não permite verificar a reatividade da cal escura, porque a solução fica turva, impedindo acompanhar as variações da cor rosada da fenolftaleína.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para trabalhos futuros e que poderão dar continuidade ao tópico de pesquisa desenvolvido são apresentados a seguir:

- Metodologia de estudo e conhecimento das jazidas de calcário dolomítico no Quadrilátero Ferrífero, MG visando identificar formações interessantes para o uso em escórias magnesianas de proteção dos revestimentos refratários básicos, com prioridade para os afloramentos e ocorrências nos municípios atravessados pela Estrada de Ferro Vitória a Minas da Companhia Vale do Rio Doce, pelas facilidades e baixos custos dos transportes ferroviários até as usinas siderúrgicas;
- Criação de disciplinas eletivas nos cursos de engenharia de produção, química minas ou metalurgia para as aplicações industriais dos carbonatos naturais, especialmente cal, cimento, pedras de revestimento, mármore, visando abrir novos campos de pesquisa, publicações e oportunidades de trabalhos no Quadrilátero Ferrífero;
- Criar parcerias com as usinas siderúrgicas para estudos e projetos sobre escória magnesiana, com aulas e treinamento de pessoal, visando obter 10.000 corridas por revestimento refratário, equivalentes a um ano de operação;
- Estudos comparativos de microestruturas entre dolomitas brasileiras e de outros países;
- Estudos de reclassificação, identificação e inclusão para divulgação na Internet dos velhos artigos, anteriores a 1970, sobre a formação de escórias em fornos de revérbero ou fornos Siemens Martin, disponíveis nas bibliotecas das universidades;
- Estudos das microestruturas formadas nas interfaces escória-refratário pelo uso prolongado de escórias magnesianas;
- Estudos sobre a viabilidade de criação, pelas associações científicas, do prêmio anual Sidney G. Thomas, para os trabalhos publicados sobre o aumento da duração dos revestimentos básicos;
- Estudos dirigidos da Ciência dos Materiais e Microestruturas nas teorias geológicas de formação das rochas carbonáticas;

- Parcerias com as usinas de estudos de injeção de dolomitas naturais ou calcinadas (cal magnesiana), por meio de outra lança, desde o início do sopro;
- Estudos de viabilidade de bolsas ou mesmo uma fundação, mantida por doações das usinas, para pesquisas de microestruturas de refratários, visando obter 10.000 corridas por revestimento;
- Intercâmbio com as usinas americanas que estão conseguindo 36.000 corridas por revestimento;
- Acompanhar pelo MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) os testes de reatividade com água destilada (ASTM) e ácido clorídrico (WUHRER) com fotos e análises a cada 30 segundos;
- Pesquisar os testes de reatividade, interrompidos minuto a minuto, correlacionados com os testes de 15 minutos das mesmas amostras, visando a publicação de artigos;
- Levantar as curvas de reatividade com fabricantes e consumidores de cal, magnesiana e calcítica;
- Negociar, em nome da UFMG/UFOP acordos de licença de uso da primeira patente depositada no INPI (Cal magnesiana reativa), com empresas agrícolas como EMBRAPA e fabricantes de adubos;
- Negociar, em nome da UFMG/UFOP, acordos de licença de uso da segunda patente depositada no INPI (Aparelho automatizado de medida da reatividade) com fabricantes e consumidores de cal magnesiana e calcítica;
- Estudos de viabilidade de uso do menor convertedor LD do mundo, em operação industrial, 20 toneladas de capacidade (Grupo Gerdau-Usina Barão de Cocais) para conseguir 20.000 corridas por revestimento. Nesta hipótese, a usina de Barão de Cocais deverá ser premiada pelas outras usinas, quando alcançar 20.000 corridas, oferecendo treinamento e assistência técnica, em parceria com as universidades, com reembolso das despesas decorrentes. A escala linear de 1 para 2 corresponde a uma escala de volume de 1 para 8. Nestas condições, este pequeno forno de 20 toneladas é modelo reduzido, em volume, de um forno de  $20 \times 8 = 160$  toneladas. Na escala linear de 1 para 2,5 ou escala de volume de  $2,5^3 = 15,625$  o forno de Barão de Cocais é modelo reduzido, em volume, de um forno de  $20 \text{ toneladas} \times 15,625 = 312,5$  toneladas, aproximadamente a capacidade do convertedor LD da Companhia

Siderúrgica de Tubarão – CST, citado na Introdução, como recordista da América Latina, em duração de revestimentos refratários, com 5855 corridas por revestimento.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBRITS, R.J.V.I. Caractéristiques et durée des revêtements des creusets à l'oxygène de l'usine South Works de l'U.S. Steel. *Open hearth proceedings of the A.I.M.E*, v. 55, p. 127-132, 1972.

ALMOND, J.K. A century of basic steel : Great Britain Steelworks Middlesbrough Cleveland's place in successful removal of phosphorus from liquid pig iron in 1879, and development of basic converting in ensuing 100 years. *Ironmaking and Steelmaking*. London, v. 8, n.1, p. 1- 10, 1981.

ARAÚJO, Luiz Antonio de. *Manual de siderurgia*. São Paulo: Arte & Ciencia, 1997.

ARVIDSON, R; MACKENZIE, F. Temperature dependence of mineral precipitation rates along the CaCO<sub>3</sub>- MgCO<sub>3</sub> join. *Aquatic Geochemistry*. Netherlands, v.6, p.249-256, 2000.

ASKELAND, Donald R. *The science and engineering of materials*. London: Chapman & Hall, 1996. 854p.

BECHTEL CORPORATION. Richard B. Greenwalt. *Method for direct reduction and upgrading of fine grained refractory and earthy iron ores and slags*. USPTO 6,355,088, 12 mar. 2002. Disponível em: [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov). Acesso em: 08 nov. 2004.

BETEKHTIN, A. *Curso de Mineralogia*. Moscou: Editorial Paz, 1968.

BHAT; K Vassanth. *and compositions for stabilization of heavy metals, acid gas removal and pH control in contaminated matrices*. USPTO 6,313,368, 06 nov. 2001. Disponível em: [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov). Acesso em: 08 nov. 2004.

BOYCE, A; SEVASTOPULO, G. Regional dolomite at Newcastle West Company, Limerick, Ireland and its implication for models of fluid flow related to base-metal mineralisation in Ireland – GSA. *The Geological Society of America- Annual Meeting*. 141 p.5- 8, 2001.

BOYNTON, R. S. *Chemistry and technology of lime and Limestone*. John Wiley & Sons. 1990.

BURNS,S.; BAKER, P.; MALONE, M. Recrystallization of dolomite: Na experimental study from 50 – 200 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 60, n<sup>o</sup> 12, p. 2189 – 2207, 1996.

CARR, D.D. ; ROONEY, L.F. Applied Geology of Industrial Limestone and dolomite. *Bulletin* 1971, Indiana Geological Survey 59p.

CARVALHO, M.D. Controle mecanizado da campanha do revestimento refratário do L.D. *Metalurgia ABM*, v.42, n.338, p.25-28, jan 1986.

\_\_\_\_\_. *Estatística do MgO na escória: contribuição técnica ao seminário da Coref – Comissão de Refratários- ABM- Associação Brasileira de Metais- Guarujá – dezembro 1986.*

CINCOTTO, MARIA ALBA. *Características da cal para argamassa- IPT- Instituto de Pesquisas Tecnológicas / Divisão de Construção Civil – Boletim de Tecnologia de Edificações – IPT 13. In: Revista Construção Minas Centro Oeste*, n. 168, out. 1990, p. 24-30.

De CESARE, A. New technologies for higher performance of BOF lining at ILVA TARENTUM. *Steelmaking Proceedings*, v.77, 1994, p.515-520.

DORR, W. Informational capacity of waste gas measurement of describing the slag condition in the LD process. *Stahl und Eisen*. Sept. 1983, p.876-884.

DUNHAM, R.J. Classification of carbonates rocks according to depositional texture – classification of carbonates rocks. American Society of Petroleum Geologists. *Industrial Minerals and Rocks*, p. 108 – 121, 1962.

EIBL, J. Importance de la qualité de la chaux pour l'élaboration de l'acier LD. *CDS/CIT*, n. 7-8, p. 1601-1616, 1971.

EVANS, J.L. Furnace design and operation : key to refractory performance. *Refractories Journal*. Sept., p. 9-21. 1980.

FOLK R.I. Practical Petrographic Classification of Limestone. *Bulletin American Association of Petroleum Geologists*, v. 43, p. 1-38, 1959.

\_\_\_\_\_. Spectral Subdivision of Limestone Types – Classification of Carbonates Rocks. *Bulletin American Association of Petroleum geologists*, n. 1, p. 62 -84 , 1962.

\_\_\_\_\_; WEAVER, C.E. A study of the texture and Composition of Chert. *American Journal of Science*, v.250, p. 498 –510, 1952.

FOLKS, Timothy S; HILL, Patrick M; BALI, Richard F. *Process to make interground, white, blended cement. USPTO 6,007,620, 28 jun. 1999. Disponível em: [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov). Acesso em: 08 nov. 2004.*

FRANCOIS, F.; HENRI, M.; FLEURET, J.P. *Device for determining the histogram of sizes of particles. USPTO 4,299,489, 10 Nov. 1981. Disponível em: [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov). Acesso em: 08 nov. 2004.*

FUENTES, A. La cal en el beneficio de los minerales Antofogasta, *NORPRINT*, v.1, p. 15 –6. 1993.

FURMAN, F. ; ABLIN, V. ; MOORE, R. E. ;GREGG, J.M. *The influence of dolomites genesis on sinterability*. PROCESS MINERALOGY XII. Applications to Beneficiation Problems, Pyrometallurgical Products, Advanced Mineralogical Techniques, Precious Metals, Environmental Concerns, Ceramic Materials, Hydrometallurgy and Minerals Exploration. p. 287-305, 1995.

GALPERNE, G. *Applications of Z- BOP Technology at various BOF shops steel making* PROCEEDINGS, v. 77, p. 73- 91, 1994.

GAMA,E.; NUNES, A. P. *Dolomito – Um calcário nobre* Mineração Lagoa Seca. Belo Horizonte: UFMG, 1998. 27p.

GERDAU Privilégio de Invenção PI – 0101220, depositado em 28/03/2001. *Revista da Propriedade Industrial*, n. 1673, p. 48, 2003.

GOODSON, K. M. Furnace refractory maintenance and slag splashing. *Iron and Steelmaker*, v.2, n. 6, p.31-34, 1995.

GORCEIX, H. Bacias terciárias de água doce nos arredores de Ouro Preto. *Annaes da Escola de Minas*, v. 1, n.2, p.75-92, out. 1883.

HALGAS, J. Yield improvement at Inland's n. 4 BOF Steelmaking *Proceedings*, v. 77, p.31-42, 1994.

HARMER, R.; GITTINS, J.; What is ferro carbonatite? A revised classification. *Journal of African Earth Sciences*, v. 25. n. 1, p 159-168, 1997.

HAYDT, L.T. *Fabricação de aço em convertedor a oxigênio*. Volta Redonda, 1988 (Curso interno da Companhia Siderúrgica Nacional -CSN).

HAYES, C. Q C. *Flexible thermal composite*. USPTO 6,759,476, 06 jul. 2004. Disponível em: [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov). Acesso em: 08 nov. 2004.

HEALTHETECH. James R Mault. *Respiratory calorimeter*. USPTO 6,572,561, 03 jun. 2003. Disponível em: [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov). Acesso em: 08 nov. 2004.

HITACHI, LTD. Akihiko Tsukuda; Einichi Okajima. *Biomagnetic field measurement method and apparatus*. USPTO 6,735,460, 11 maio 2004. Disponível em: [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov). Acesso em: 08 nov. 2004.

HOFMAN, E.E. Etat de saturation des scories LD et trajectoires suivies par ces scories dans le systeme quasi ternaire CaO + SiO<sub>2</sub> + FeO. *CIT du CDS*, n. 3, p. 597- 608, 1969.

HOPKINS, D.W. *Physical chemistry and metal extraction*. London: J. Carnot Miller, 1954.

JOHANSSON, L.A. Projection d'un mélange de dolomite-magnésie pour l'entretien des revêtements de creusets à l'oxygène (Dolomite-magnesite mix gunning of BOF vessels). *Journal of Metals*, v. 26, n.7, p.37-39, 1974.

JOHNSON, L.; McCAULEY, R. Decrepitation and thermal decomposition of dolomite. *Thermochemical Acta*, n. 185, p. 271–282, 1981.

JON, M. Influence des propriétés physiques de la chaux sur la réactivité vis-à-vis d'une scorie d'aciérie. *Révue de Métallurgie*, v.69, n.2, 93-115, 1972.

\_\_\_\_\_. Melhorias no comportamento dos revestimentos dos conversores LD por adição de magnésio. *Metalurgia – ABM*, v. 38, n° 300, p. 665- 671, 1982.

KARPINEN, Kirst Marjatta ; PEHKONEN, Antero Olavi. *Mineral fiber composition*. USPTO 6,358,872, 19 mar 2002. Disponível em: [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov). Acesso em: 08 nov. 2004.

KELLEHER, I. The existence of protodolomite: implications of the existence of nanocrystalline hydrous calcium magnesium carbonate. *The Geological Society of America*, p. 5-8, 2001.

KELLY, P.; NIMURA, Y.; MAUPIN, M.W. Evolution of BOF Refractory Practice for Improved Performance. *Steelmaking Proceedings*, v. 71, p.487- 491, 1988.

KIMITSU, W. *BOF achieves record 10110 heats for one lining life*. Nippon Steel News, Jan., 1977.

KIMURA, Mikio; KAZAMI, Hideki. *Dental adhesive composition*. USPTO 6,759,449, 06 jul. 2004. Disponível em: [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov). Acesso em: 08 nov. 2004.

KINGERY, W. *Introduction to ceramics*. New York: John Wiley & Sons, 1994.

KOPPERS, Markus; PAKUSH, Joachim; ANDERS, Heramann. *Polymer dispersion as an additive in building materials*. USPTO 6,809,148, 26 out. 2004. Disponível em: [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov). Acesso em: 08 nov. 2004.

KOZAKEVITCH, P. Foams and emulsion in steel making. *Journal of Metals*, p. 57-58, jul. 1969.

KRANJ, A. Balanço material e térmico dos conversores a oxigênio. *Metalurgia*, p. 815-834, out. 1966.

\_\_\_\_\_. Contribuição à metalurgia do processo e elaboração dos vários aços na aciaria LD de Monlevade. *Metalurgia*, v.21, p. 231-241. mar. 1965.

\_\_\_\_\_. Influência de alguns fatores no desgaste dos revestimentos dos convertedores LD de Monlevade. *Metalurgia*, v. 21, n. 88, p. 349 –351, 1965.

LADEIRA, E.A. *Metallogenesis of Gold at the Morro Velho Mine in the Nova Lima District, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brasil*. 1980. 272 f. – Thesis - University of Western Ontário, Ontário, 1980.

LEIGHTON, M. W.; PENDEXTER, C. Carbonate Rock Types – Classification of Carbonate Rocks. *American Association of Petroleum Geologist*, n.1, p. 62 –84, 1962.

L'ETAT FRANCAIS. Jean-Marie Caussignac; Maurice Leroy. Article analyser apparatus by silhouette projection. USPTO 4,497,576, 05 fev. 1985. Disponível em: [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov). Acesso em: 08 nov. 2004.

LI, K. A *A model study of splashing*. *Journal iron & Steel Institute*, v. 196, p. 275-280, 1990.

LIMA, F. *Otimização do Processo “Slag Splashing” em convertedores*. 2000. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2000.

LOPES, A. B. Carbonatos. Curso de matérias primas para a indústria de refratários. *Associação Brasileira de Cerâmica*, v.1, p. 184-206, 1986.

LÚCIO, A. Dissociação dos carbonatos no alto-forno. *Revista Metalurgia*, v. 25, n. 137, 1969. p. 343-350, 1969.

\_\_\_\_\_. *Físico-química do processo LD*. Belo Horizonte: UFMG, 1965.

MAJOR, Billy Joseph; RADU, George. *Briquette binder composition*. USPTO 6,013,116, 11 jan. 2000. Disponível em: [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov). Acesso em: 08 nov. 2004.

MARBAN, G.; RUBIERA, F. Changes in textural properties of limestone and dolomite during calcination. *Thermochemical Acta*, v. 179 ,p. 125- 134, 1991.

McKENZIE, J.; VASCONCELOS, C. *Micritic dolomite: A geobiological signature of anaerobic microbial activity* ETH-Zentrum Geologisches Institut, Sonneggstrasse 5, Zurich, CH-8092, Switzerland. *The Geological society of America*, , p. 5-8, Nov. 2001.

McNAMARA, J. Computer Analysis triples lining life at Algoma's BOF shop. *The Magazine of Metals Producing*, v. 33, p. 60-67, July, 1970.

\_\_\_\_\_. Facteurs d'exploitation affectant la durée du vie des réfractaires des creusets à l'oxygene (Operating factors that affect basic oxygen furnace lining life). *Open-Hearth Proceedings, A.I.M.E*, v. 53, p. 74-81, 1970.

MENEZES, I. Matérias-primas para refratários básicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 18, 1973, Salvador. Anais... Salvador. 1973.

\_\_\_\_\_. *Materiais refratários*. Belo Horizonte: Fundamentos científicos e tecnológicos. UFMG. 1979.

- MESSINA, C. J. Slag splashing in the BOF- Worldwide status, practice and result. *Iron and Steel Engineer*, v. 73, n. 5, p. 17-19, May. 1996.
- MIKUNI CORPORATION. Mitsuhiro Matsushita; Shinpei Inamura. *Method of producing granulated material*. USPTO 6,210,625, 03 abr. 2001. Disponível em: [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov). Acesso em: 08 nov. 2004.
- MORITA, T. Operação de convertedor com alta magnésia. *Informativo técnico da USIMINAS*, v.19, n. 1, fev. 1976.
- MULHOLLAND, E. Visualization of slag-metal reactions by X-ray fluoroscopy: decarburization in basic oxygen steelmaking. *Journal of the Iron and Steel Institute*, p. 632-638, 1973.
- MUSCATELLO, D. J. Striving for optimum BOF efficiency improving process practices, slags and charge calculations. *AIME Steelmaking Proceedings*, 1977.
- NAHON, D.; WALTER, V.; LOUBET, M.; Rare – earth elements and isotopes in minerals from the Juquiá carbonatite- Brazil: traces of a multistage evolution. *Geochemical Geology*, v. 120, p. 27–44, 1995.
- NAKAMURA, Misao; INOUE, Toshihiro. *Coating material and molded article*. USPTO 6,759,473, 06 jul. 2004. Disponível em: [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov). Acesso em: 08 nov. 2004.
- NILLES, P. Problems of oxygen transfer in BOF steelmaking. *Journal of Metals*, p. 44-49, 1969.
- NISHIWAKI, M.; OHJI, M.; TANIZAWA, K. Improvements in BOF lining at Nippon Steel Corporation. *AIME Steelmaking Proceedings*, p. 3 –19, 1977.
- NASHIMA, H. Influence du réglage de la teneur en magnésie de la scorie sur l'amélioration de la tenue des revêtements des convertisseurs à l'oxygène. *CIT du CDS*, n. 1, p.203 –210, 1978.
- NORTHWEST MISSOURI STATE UNIVERSITY. John C Redden Jr; Robert E. Bush. *Process for using animal wastes as fuel*. USPTO 6,149,694, 21 nov. 2000. Disponível em: [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov). Acesso em: 08 nov. 2004.
- OBST, K. Post cuisson de la chaux au cours de l'élaboration de l'acier. *CIT*, n.11, p. 2363-2374, 1970.
- OETERS, F. Réactions entre des briques de dolomie et des scories d'aciérie. *CIT*, n.12, p. 2685-2700, 1973.
- OHJI, M. Improvement s in BOF lining at Nippon Steel Corp. *AIME Steelmaking Proc.*, p. 85-97, 1978.

OTSUKA, R.; OCHIAI, M. Thermal analysis of ground dolomites. *Thermochimica Acta*, p. 183-198, 1991.

PANDA, J.; GOSWAMI, G. A Study of the Occurrence of Magnesium Oxide in Different Phases of Limestone. *Cement and Concrete Research*, v. 26, n. 7, p. 1057-1064, 1996.

PAPIER, P. Intérêt de l'utilisation de dolomie d'enfournement pour la tenue des garnissages de convertisseurs. *IRSID*, n. 419, p. 216, 1976.

PATJOSHI, K. *Cold model investigation with inclined multi- nozzles. Iron Steel International*. v. 55, n. 1, p.27-34. 1982.

PEASLEE, K.D. Physical modeling of slag splashing in the BOF. *Iron and Steel Engineer*, v. 73, n. 11, 33-37, 1996.

\_\_\_\_\_. Fluid dynamics of inclined jetting on a slag/ metal bath. *EPD Congress*, p.1129-1145, 1994.

PERGAMON, S.C. Predicting the rate of thermal decomposition of dolomite. *Chemical Engineering Science*, v. 51, n. 23, p. 5529- 5232, 1991.

POTGIETER, J.H.; ROODE, Q.I.; STRYDOM, C.A. Thermogravimetric and X-ray Powder Diffraction Analysis of Precipitator dust from a Rotating Lime Kiln. *Cement and Concrete Research*, v. 26, n. 8, p. 1269- 1276, 2001.

PRANGE, R. Study of the properties of fused dolomite in refractory application. In: CONGRESSO UNITEC, 1993, Sao Paulo. Anais...Sao Paulo. 1993.

QUIN, J. The influence of MgO on BOF slag fluidity and its correlation with BOF refractory wear rate. *Aime Steelmaking Proceedings*, n. 61, p. 273-287, 1978.

RAINFORTH, W.M.; LEE, W.E. Ceramic microstructures. PROPERTY CONTROL BY PROCESSING, p. 470 -480, 1994.

RAO, Y.K. Modeling of the COREX smelting reduction hot metal process: Challenges Process Intensify. *Canadian Institute of Mining*, p. 67-83, 1996.

REDFERN, S. Hydrous calcium magnesium carbonate, a possible precursor to the formation of sedimentary dolomite. *Molecular Simulation*, v. 28, n. 6-7, p. 557-572, 2002.

RICHARDSON, F.D.; JEFFES, J.H. Sidney Thomas 's invention and its later impact. *Ironmaking and Steelmaking*, n. 5, p. 222-226, 1980.

ROBERTSON, D. Model studies of splashes, waves, and recirculating flows within steelmaking furnaces. *Steelmaking Proceedings*, v. 77, p. 275-280, 1994.

ROCKWOOL INTERNATIONAL. Vermund Rust Christensen; Soren Lund Jensen. *Production of vitreous fibres using high halogen minerals wastes as an ingredient*. USPTO 6,698,245, 02 mar 2004. Disponível em: [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov). Acesso em: 08 nov. 2004.

RODRIGUEZ, J.; GARCIA, R. Characterization of monumental carbonate stones by thermal analysis (TG, DTG, DSC). *Thermochimica Acta*, n. 290, p. 181–189, 1997.

ROLFF, P. M. A. Calcários dolomíticos no município de Ouro Preto. *Revista Escola de Minas*, v. 15, n. 1, p. 5-13, 1950.

ROUNSEVELL, J. Effect of dolomite charge weight, hot metal analysis and transfer ladle slag skimming on Turndown sulphur contents at Inland's BOF Shop. *Open Hearth Proceedings of the A.I.M.E.* v. 55, p-28-46, 1972.

SARDINHA, I. Cobertura refratária mediante sopro de nitrogênio. *Revista Metalurgia e Materiais*, p. 623-625, out. 1997.

SEGADAES, ANA MARIA. Refractários. Portugal: Fundação José Rabumba, 1997.

SHOVAL, S. Mineralogical Changes upon Heating Calcitic and Dolomitic Marl Rocks- *Thermochimica Acta*, v. 135, p. 243–252, 1988.

SLATER, D. Effect of lime reactivity variation upon rate of slag formation in basic oxygen steelmaking, *Ironmaking, and Steelmaking*, p. 145-146, 1975.

SNYDER, B. Chaux Dolomitique pour Aciéries à l'oxygene (Dolomitic lime flux for the BOF). In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON LINE, 3, Berlim. *Anais...* Berlim, 1974.

TAGUSHI, K. Convertedor com sopro pelo fundo. *Nippon Kokan Technical Report* n. 37, p. 13-19, 1983.

TANAKA, T. Interaction between gas and liquid by means of jet top blow. *Transactions, ISIJ*, v. 27, n. 1, p. 179-187, 1987.

TDA RESEARCH, INC. William L. Bell; Robert J. Copeland. *Portable heat source*. USPTO 6,248,257, 19 jun. 2001. Disponível em: [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov). Acesso em: 08 nov. 2004.

TOMAINO, G.; Quantitative determination of quartz in calcite, dolomite and talc by powder x-ray diffraction analysis. *Analytica Chimica Acta*, v. 286, p. 75 –80, 1994.

WHITE, J. Slag control in basic basic steel making processes : An examination of the possibility of eliminating Fluorspar. *Steel in the Urss*, p. 873-876, Nov. 1974.

WILBURN, F.W.; SHARP, J.H. The thermal decomposition of dolomite. *Thermochemical Acta*, v.165, p. 281–296, 1990.

\_\_\_\_\_. Reaction mechanisms in basic oxygen steelmaking. *Iron & Steel*, p. 497-502, Oct. 1972.

W.R.GRACE & CO.- CONN. Eric M. Moeller. *Modifyng slag for smelting steel in electric arc furnaces*. USPTO 6,143,050, 07 nov. 2000. Disponível em: [www.uspto.gov](http://www.uspto.gov). Acesso em: 08 nov. 2004.

YAMAGUCHI, K., KATO, E. Liquid and Bond Structure in Refractories. *Journal of Ceramic Society*, v. 84, n. 6, p. 271, 1976.

YAOI, H. Prolongation of converter refractory life by optimum repair techniques and vessel control system. *Steelmaking Proceedings*, v. 69, p.191-197, 1986.

YAROSHENKO, N. Operation of basic oxygen furnaces using magnesia slags. *Steel in URSS*, Sept., p. 690-692, 1971.

YENGAR, R. Analyse statistique de la dureé de vie des revêment de creusets à oxygen (Statistical Analysis of BOF lining life). *Journal of Metals*, v. 24, n. 3, p. 46-50 , 1972.

\_\_\_\_\_. Slagmaking reactions in the BOF Process. *Journal of Metals*, 1973. p. 21-26, 1973.

YOGUR, P. Petrographic examination of slag formation in the basic oxygen furnace. *Steel in URSS*, p. 440-442, Jun. 1972.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**CURSO DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**METALÚRGICA E DE MINAS**

**TESE DE DOUTORADO**

**CORRELAÇÃO DAS MICROESTRUTURAS**  
**DE AMOSTRAS DE DOLOMITAS DO**  
**QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MG COM**  
**AS TEMPERATURAS INICIAIS DE**  
**HIDRATAÇÃO DAS DOLOMAS**

Autor : Marcilio Dias de Carvalho

Orientador: Prof. Wander Luiz Vasconcelos

Belo Horizonte, Setembro de 2005

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
CURSO DE PÓS - GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
METALÚRGICA E DE MINAS**

**Marcílio Dias de Carvalho**

**CORRELAÇÃO DAS MICROESTRUTURAS DE AMOSTRAS DE  
DOLOMITAS DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MG COM AS  
TEMPERATURAS INICIAIS DE HIDRATAÇÃO DAS DOLOMAS**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de  
Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de  
Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais  
Orientador: Prof. Wander Luiz Vasconcelos

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG 2005

À memória de meus pais  
Raymundo Nonato de Carvalho e  
Carmelita Martins Bicalho

## AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos ao CNPq e à CAPES/PICDT pelo apoio financeiro, ao Departamento de Metalurgia da UFOP, ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG e ao Departamento de Engenharia de Minas da UFMG pela oportunidade da realização deste trabalho.

Ao Prof. Wander Luiz Vasconcelos, Orientador e Amigo, os agradecimentos pelo estímulo e incentivo.

Às Indústrias Votorantim – Divisão Cal e Cimento, CAL ITAÚ e seus funcionários, Tânia Márcia da Cruz Fernandes, Renata Goretti Viegas, Denise Alfenas, Andréa Andrade Gonçalves, Marina Silva, Pamela Santiago, Vinícius Soares Henriques, Reginaldo Tavares, André Christofaro, Geraldo Magela de Souza, Rui Sérgio Tsukuda, pela atenciosa colaboração e participação nos ensaios do Laboratório Químico de Pesquisa e Controle de Qualidade, em São José da Lapa- Minas Gerais.

Aos meus colegas do CPGEM e LMC- Laboratório de Materiais Cerâmicos, Carlos Augusto Oliveira, Charleston de Lellis Pimenta Dias, Marcelo Cordeiro Leite, Weber Guadagnin Morávia, Ana Cristina Misson Cordeiro, Ângela de Mello Ferreira, Jacqueline Andrade Nogueira, Juliana Calábria Azevedo, Mariana Canut, Naiana Bello, Roberta Magalhães, Sônia Federman, pelo carinho, incentivo e exemplos.

A todos os funcionários da UFMG representados por Andréia Duarte, Efigênia Neves de Araújo, Vanete Marques Rodrigues, Maria Aparecida Pacheco, Maria Goreti Alves Pereira, Patrícia Almeida, Virgínia Soares, Nelson Antônio Azevedo, Vicente de Paula Carvalho Alves, Wesller Germano Schmidt pela boa vontade e cortesia.

Aos companheiros da UFOP, alunos, servidores e professores, pelo estímulo e apoio durante o período deste trabalho.

## RESUMO

A agressividade das escórias dos processos de fabricação de aço em convertedores LD está ligada à capacidade de dissolver os componentes dos refratários, especialmente MgO (magnésia). A adição de MgO na forma de cal dolomítica ou calcário dolomítico permite reduzir o ataque dos refratários por corrosão, desde que sejam usadas matérias-primas com velocidades de reação necessárias aos processos, atualmente usados na Metalurgia, especialmente nas aciarias a oxigênio, onde, nos primeiros minutos das reações, são formados os componentes mais agressivos para os refratários magnesianos, como a sílica livre e o ferro divalente, FeO. A partir de dados publicados na literatura, é possível estabelecer uma série de parâmetros de análises químicas, propriedades físicas, características térmicas, avaliações de microestruturas, de calcários dolomíticos e cal dolomítica, visando a proteção dos revestimentos refratários. Este trabalho apresenta os estudos realizados com este objetivo para amostras de calcário dolomítico e cal dolomítica, obtidas em jazidas do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. A metodologia usada foi aplicar os dois testes de medição da reatividade da cal, com água destilada e ácido clorídrico, para determinar os tempos iniciais das reações com as amostras estudadas. Os principais resultados obtidos foram destacar as amostras de cal dolomítica ou *cal magnesiana* com reatividades maiores, como fabricadas pela calcinação de amostras de calcário dolomítico com grãos muito finos, com diâmetros medianos abaixo de 10 micrometros, ou fabricados das amostras de calcário dolomítico sem grãos, originados da deposição geológica das lamelas de calcário ultrafinas ou *micrita*. As principais conclusões são os gráficos de medições das reatividades das amostras de cal magnesiana, fabricada a partir de 36 amostras de calcários dolomíticos obtidas em afloramentos do Quadrilátero Ferrífero, divididas em três categorias de 12 amostras: Alta reatividade (grãos finos, até 10 micrometros ou ausência de grãos); Média reatividade (grãos médios, entre 10 e 40 micrometros); Baixa reatividade (grãos grossos, acima de 40 micrometros).

## ABSTRACT

The slag aggressivity during steel making in basic oxygen furnace (BOF) process has been attributed to its capacity of dissolving different refractories components, especially MgO (magnesia). Adding magnesia as dolomitic limestone, dolomitic lime has allowed the reduction of refractories attacks by corrosion, as long as raw materials presenting enough reactions rates are used. Several reviews already edited about the theme have permitted foreseeing of conditions of wearing, as well as the metallurgical reactions which have to be controlled increase to the life of the refractories. This document presents studies about thermal, chemical, microstructural, and others features of dolomitic limestones and lime samples, from Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. The methodology used was to apply two reactivity lime tests, with distilled water and chloridric acid, in order to determine initial reaction times of the samples. The main results were determining that the dolomitic limes were with high reactivities calcinated from samples with small grains (medium diameter below than 10 micrometers) or samples without grains, originated from mud's limestone geological deposits or *micrites*. The most important results were reactivity graphics measured from dolomitic limes obtained from 36 samples from Quadrilátero Ferrífero, divided in three classes: High reactivity (fine grains, less than 10 micrometers or without grains-*micrites*) Medium reactivity (medium grains, between 10 – 40 micrometers) Low reactivity (large grains, above 40 micrometers).

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 3.1– Formações de calcários no Quadrilátero Ferrífero.....                                                                          | 14 |
| FIGURA 3.2 – Alguns tipos de grãos de dolomitos .....                                                                                      | 19 |
| FIGURA 3.3 – Classificação dos calcários conforme as microestruturas.....                                                                  | 23 |
| FIGURA 3.4 – Classificação dos calcários .....                                                                                             | 25 |
| FIGURA 3.5 – Modelo das estruturas dos carbonatos.....                                                                                     | 27 |
| FIGURA 3.6 – Célula unitária dos carbonatos, com a estrutura de faces centradas.....                                                       | 28 |
| FIGURA 3.7 – Microestruturas típicas de dolomitos .....                                                                                    | 35 |
| FIGURA 3.8 – Energia de dissociação de carbonatos .....                                                                                    | 37 |
| FIGURA 3.9 – Dissociação dos carbonatos de cálcio e magnésio.....                                                                          | 39 |
| FIGURA 3.10 – Esquema de penetração do jato de oxigênio no banho.....                                                                      | 43 |
| FIGURA 3.11 – Emulsão metal líquido+ gás + escória.....                                                                                    | 45 |
| FIGURA 3.12 – Evolução da composição da escória.....                                                                                       | 48 |
| FIGURA 3.13 – Relação entre o teor de ferro na escória e carbono no aço no final de sopro .....                                            | 49 |
| FIGURA 3.14 – Influência da penetração da lança sobre o teor de ferro no fim de sopro<br>Fonte: HAYDT, 1988. ....                          | 50 |
| FIGURA 3.15 – Influência da erosão do bico da lança sobre o teor de ferro da escória no fim de sopro.....                                  | 50 |
| FIGURA 3.16 – Variação da velocidade de oxidação do carbono .....                                                                          | 51 |
| FIGURA 3.17 – Variações da altura da escória em convertedor piloto de 6 toneladas<br>Fonte: HAYDT,1988. ....                               | 52 |
| FIGURA 3.18 – Influência da cal e temperatura final de sopro no teor de fósforo do aço<br>Fonte: HAYDT, 1988. ....                         | 55 |
| FIGURA 3.19 – Influência da basicidade e o teor de ferro da escória sobre o coeficiente de partição do enxofre.....                        | 56 |
| FIGURA 3.20 – Consumo de fluorita e redução do enxofre no LD .....                                                                         | 57 |
| FIGURA 3.21 – Variação do coeficiente de partição do enxofre em função da basicidade da escória no final de sopro .....                    | 58 |
| FIGURA 3.22 – Influência do teor de enxofre do gusa líquido no coeficiente de partição entre ferro gusa e aço.....                         | 60 |
| FIGURA 3.23 – Relação entre atividade do oxigênio e teor de carbono .....                                                                  | 61 |
| FIGURA 3.24 – Relação entre o teor de ferro na escória e o teor de oxigênio no fim de sopro .....                                          | 62 |
| FIGURA 3.25 – Mecanismo de projetar ou revestir de escória.....                                                                            | 73 |
| FIGURA 3.26 – Variáveis importantes na projeção de escória.....                                                                            | 75 |
| FIGURA 3.27 – Modelo reduzido bidimensional.....                                                                                           | 78 |
| FIGURA 3.28 – Imagem de jato de 10 graus, com escória artificial de 30 centipoise de viscosidade, com projeção fraca de escória .....      | 79 |
| FIGURA 3.29 – Imagem de jato de 20 graus, com escória artificial de 30 centipoise de viscosidade, com aumento da projeção de escória ..... | 80 |
| FIGURA 3.30 – Mesmas condições anteriores, mostrando o efeito da lança muito baixa, com recirculação.....                                  | 81 |
| FIGURA 3.31 – Efeito da redução da viscosidade para um centipoise, com muita projeção acima da cavidade .....                              | 82 |
| FIGURA 3.32 – Modelo do convertedor tridimensional em pexiglass.....                                                                       | 83 |

|                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURA 3.33 - Equipamento de determinação da reatividade ASTM C110-76 .....                  | 88  |
| FIGURA 3.34 – Determinação da reatividade WUHRER .....                                       | 89  |
| FIGURA 3.35 - Reatividade Wuhrer - escala decimal de volumes .....                           | 95  |
| FIGURA 3.36 – Escala logaritmo de volumes .....                                              | 96  |
| FIGURA 3.37 – Escala porcentagens acumuladas .....                                           | 97  |
| FIGURA 3.38 – Escala derivada dos volumes .....                                              | 98  |
| FIGURA 3.39 – Comparação dos gráficos derivadas/ volumes .....                               | 99  |
| FIGURA 4.1 – Fluxograma de preparação das amostras .....                                     | 108 |
| FIGURA 4.2 – Fluxograma de testes .....                                                      | 109 |
| FIGURA 4.3 – Calcinação das amostras em mufla a 1100 <sup>o</sup> C durante três horas. .... | 111 |
| FIGURA 4.4 – Cal cinzenta, dificultando observar a cor rosada da fenolftaleína .....         | 112 |
| FIGURA 4.5 – Solução saturada de ácido clorídrico a 40 <sup>o</sup> C .....                  | 114 |
| FIGURA 4.6 – Adição de 50g de amostra na faixa granulométrica de 10-40mm.....                | 114 |
| FIGURA 4.7 – Teste interrompido com três minutos .....                                       | 115 |
| FIGURA 4.8 – Filtragem da solução.....                                                       | 115 |
| FIGURA 4.9 – Calorímetro aberto, com o medidor de temperatura e a tampa.....                 | 118 |
| FIGURA 4.10 – Calorímetro fechado, com o agitador e o medidor de temperatura....             | 118 |
| FIGURA 5.1 Burnier 1 Seção transparente 210 aumentos.....                                    | 130 |
| FIGURA 5.2 – Burnier 4 Seção transparente 210 aumentos.....                                  | 131 |
| FIGURA 5.3 – Burnier 8 Seção transparente 105 aumentos.....                                  | 132 |
| FIGURA 5.4 – Wigg Seção transparente 210 aumentos .....                                      | 133 |
| FIGURA 5.5 – Belvedere Seção transparente 105 aumentos .....                                 | 134 |
| FIGURA 5.6 – Bocaina – Seção polida 105 aumentos .....                                       | 135 |
| FIGURA 5.7 – Caieira Seção polida 105 aumentos .....                                         | 136 |
| FIGURA 5.8 – Gandarela Seção transparente 210 aumentos.....                                  | 137 |
| FIGURA 5.9 – Burnier 6 Seção polida 105 aumentos .....                                       | 138 |
| FIGURA 5.10 – Funil Seção polida 105 aumentos.....                                           | 139 |
| FIGURA 5.11 – Burnier 7 Seção polida 105 aumentos .....                                      | 140 |
| FIGURA 5.12 – Burnier 3 Seção polida 105 aumentos .....                                      | 141 |
| FIGURA 5.13 – Burnier 5 Seção polida 105 aumentos .....                                      | 142 |
| FIGURA 5.14 – Dom Bosco Seção polida 105 aumentos. ....                                      | 143 |
| FIGURA 5.15 – Bicas Cinza Seção polida 105 aumentos .....                                    | 144 |
| FIGURA 5.16 – Bicas Rosa Seção polida 52,5 aumentos.....                                     | 145 |
| FIGURA 5.17 – Burnier 2 Seção polida 105 aumentos .....                                      | 146 |
| FIGURA 5.18 – Hargreaves Seção polida 26,25 aumentos .....                                   | 147 |
| FIGURA 5.19 – Calcário dolomítico Funil – Grãos médios .....                                 | 149 |
| FIGURA 5.20 – Amostra Funil – Grãos médios .....                                             | 150 |
| FIGURA 5.21 – Cal magnesiana produzida com amostra Funil – Grãos médios .....                | 151 |
| FIGURA 5.22 – Cal magnesiana produzida com amostra Burnier 2 – grãos grossos ..              | 152 |
| FIGURA 5.23 – Resíduo insolúvel no ataque de HCl da cal magnesiana da FIG. 5.21 .....        | 154 |
| FIGURA 5.24 – mostra a imagem da amostra de resíduo, depois da recalcinação. ....            | 155 |
| FIGURA 5.25 – Imagem do resíduo recalcinado – Amostra Burnier 2.....                         | 156 |
| FIGURA 5.26 – Dolomita de Arcos, MG – tipo lamelar .....                                     | 157 |
| FIGURA 5.27 – Cal magnesiana , amostra de Arcos, MG .....                                    | 158 |
| FIGURA 5.28 – Hidróxido de cálcio e magnésio – teste ASTM .....                              | 160 |
| FIGURA 5.29 – Cal magnesiana , amostra Cumbe .....                                           | 161 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURA 5.30 – Comparação de reatividades de amostras de cal magnesiana e calcítica .....                                                                                                                                                                                                                    | 170 |
| FIGURA 5.31 – Comparação entre as curvas de reatividade ASTM das amostras <i>calcíticas</i> de Arcos com a cal magnesiana do Quadrilátero Ferrífero de microestruturas de micrita ou de grãos finos, diâmetros medianos D50% abaixo de 40 micrometros.....                                                  | 176 |
| FIGURA 5.32 – Comparação entre as curvas de reatividade da cal magnesiana de microestruturas de grãos finos do Quadrilátero Ferrífero e a cal magnesiana de Pains.....                                                                                                                                      | 177 |
| FIGURA 5.33 – Comparação entre as curvas de reatividade ASTM das amostras calcíticas de Arcos com a cal magnesiana de média reatividade do Quadrilátero Ferrífero, de microestruturas de grãos médios, diâmetros medianos D50% entre 40-80 micrometros.....                                                 | 179 |
| FIGURA 5.34 – Comparação entre as curvas de reatividade da cal magnesiana de microestruturas de grãos médios do Quadrilátero Ferrífero e a cal magnesiana de Pains.....                                                                                                                                     | 180 |
| FIGURA 5.35 – Comparação entre as curvas de reatividade ASTM das amostras calcíticas de Arcos com a cal magnesiana do Quadrilátero Ferrífero, baixas reatividades, de microestruturas de grãos grossos, diâmetros medianos D50% acima de 80 micrometros.....                                                | 182 |
| FIGURA 5.36 – Comparação entre as curvas de reatividade da cal magnesiana de microestruturas de grãos grossos do Quadrilátero Ferrífero, baixas reatividades, e a cal magnesiana de Pains.....                                                                                                              | 183 |
| FIGURA 5.37 – Comparação entre as curvas de reatividade das amostras de cal magnesiana do Quadrilátero Ferrífero, com microestruturas de grãos finos (alta reatividade), grãos médios (média reatividade) e grãos grossos (baixa reatividade). .....                                                        | 184 |
| FIGURA 5.38 – Comparação entre as curvas de reatividade ASTM das amostras calcíticas de Arcos com as curvas de reatividade ASTM da cal magnesiana do Quadrilátero Ferrífero de baixa (grãos grossos), média (grãos médios) e alta (grãos finos) reatividade. ....                                           | 185 |
| FIGURA 5.39 – Comparação entre as curvas de reatividade ASTM das amostras calcíticas de Arcos e das amostras de cal magnesiana de Pains com as curvas de reatividade ASTM da cal magnesiana do Quadrilátero Ferrífero de Baixa (grãos grossos), média (grãos médios) e alta reatividade (grãos finos). .... | 185 |
| FIGURA 5.40 – Correlação geral com 15 minutos de hidratação .....                                                                                                                                                                                                                                           | 189 |
| FIGURA 5.41 – Correlação até 2 minutos com 15 minutos de hidratação.....                                                                                                                                                                                                                                    | 189 |
| FIGURA 5.42 – Correlação até 3,5 minutos com 15 minutos de hidratação .....                                                                                                                                                                                                                                 | 190 |
| FIGURA 5.43 – Correlação até 3 minutos com 15 minutos de hidratação.....                                                                                                                                                                                                                                    | 190 |
| FIGURA 5.44 – Regressão linear com 15 minutos de hidratação .....                                                                                                                                                                                                                                           | 192 |
| FIGURA 5.45 – Regressão linear com 3 minutos de hidratação.....                                                                                                                                                                                                                                             | 192 |
| FIGURA 5.46 – Regressão linear com 2 minutos de hidratação.....                                                                                                                                                                                                                                             | 193 |
| FIGURA 5.47 – Regressão linear com 1 minuto de hidratação .....                                                                                                                                                                                                                                             | 193 |
| FIGURA 5.48 – Comparação das regressões lineares com 15 e 3 minutos de hidratação .....                                                                                                                                                                                                                     | 194 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| TABELA III.1 - Classificação das rochas carbonáticas – Relação Grãos / Micrita .....              | 22  |
| TABELA III.2 - Classificação dos calcários .....                                                  | 24  |
| TABELA III.3 - Fases cristalinas formadas na calcinação .....                                     | 30  |
| TABELA III.4 - Composições químicas teóricas em peso .....                                        | 31  |
| TABELA III.5 - Comparação Cálcio / Magnésio .....                                                 | 32  |
| TABELA III.6 - Balanço de enxofre para um convertedor de 75 toneladas .....                       | 59  |
| TABELA III.7 - Comparação industrial / modelo .....                                               | 77  |
| TABELA III.8 - Qualidade da cal comercial.....                                                    | 89  |
| TABELA III.9 - Características da cal virgem .....                                                | 90  |
| TABELA III.10 - Energia de formação – kcal/mol a 25 °C.....                                       | 92  |
| TABELA III.11 .. - Reatividade WUHRER (volumes em mililitros de ácido clorídrico – HCl – 4N)..... | 94  |
| TABELA III.12 - Reatividade WUHRER- decimal .....                                                 | 94  |
| TABELA III.13 - Reatividade WUHRER – logaritmo.....                                               | 95  |
| TABELA III.14 - Reatividade WUHRER - % acumulada.....                                             | 96  |
| TABELA III.15 - REATIVIDADE WUHRER – derivadas .....                                              | 97  |
| TABELA III.16 - REATIVIDADE WUHRER – comparação derivadas / volumes.....                          | 98  |
| TABELA V.1 - Análises Químicas (%).....                                                           | 119 |
| TABELA V.2 - Dolomitas – Fases Presentes.....                                                     | 121 |
| TABELA V.3 - Cal magnesiana ou Calcinações – Fases presentes.....                                 | 122 |
| TABELA V.4 - Resíduos insolúveis – Água destilada – Fases Presentes .....                         | 123 |
| TABELA V.5 - Resíduos Insolúveis- Ácido clorídrico – Fases Presentes .....                        | 123 |
| TABELA V.6 - Influência do teor de ferro na energia de calcinação.....                            | 125 |
| TABELA V.7 - Análise termogravimétrica – TGA.....                                                 | 126 |
| TABELA V.8 - Análise termo - diferencial DTA.....                                                 | 127 |
| TABELA V.9 - Amostras em ordem crescente dos tamanhos dos grãos.....                              | 129 |
| TABELA V.10 - MEV 1 AMOSTRA FUNIL – Grãos médios .....                                            | 149 |
| TABELA V.11 - MEV 2 Amostra Funil Dolomita – Grãos médios.....                                    | 150 |
| TABELA V.12 - MEV 3 Amostra Funil Cal dolomítica – Grãos médios .....                             | 151 |
| TABELA V.13 - Amostra Burnier 2 Cal dolomítica .....                                              | 152 |
| TABELA V.14 - MEV 5 Amostra Burnier 2 Resíduo insolúvel – HCl.....                                | 153 |
| TABELA V.15 - Comparação entre as tabelas V.13 e V.14 (médias).....                               | 154 |
| TABELA V.16 - Amostra Burnier 2 – Resíduo Recalcinado –Teste WUHRER.....                          | 155 |
| TABELA V.17 - Distribuição do MgO e CaO – Teste WUHRER – 3 minutos .....                          | 156 |
| TABELA V.18 - Arcos lamelar – dolomita.....                                                       | 157 |
| TABELA V.19 - MEV 8 – Arcos lamelar – cal magnesiana .....                                        | 158 |
| TABELA V.20 - Amostra Arcos lamelar hidróxido – teste ASTM .....                                  | 159 |
| TABELA V.21 - Amostra Cumbe – cal magnesiana.....                                                 | 160 |
| TABELA V.22 - Amostra Cumbe hidróxido Teste ASTM.....                                             | 161 |
| TABELA V.23 - Balanço de Massa Filtrado + Resíduo .....                                           | 163 |
| TABELA V.24 - Balanços de Massa – 3 minutos .....                                                 | 165 |
| TABELA V.25 - Diferenças nas relações CaO/MgO .....                                               | 166 |
| TABELA V.26 - Enriquecimento do resíduo e do filtrado .....                                       | 167 |
| TABELA V.27 - Amostras de Referencia – Aumentos de Temperaturas – °C Tempo .....                  | 169 |
| TABELA V.28 - Amostras de Alta Reatividade – ASTM – Grãos finos .....                             | 175 |

|                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| TABELA V.29 - Amostras de Média Reatividade – ASTM - Grãos médios .....                    | 178 |
| TABELA V.30 - Amostras de Baixa Reatividade – Grãos grossos.....                           | 181 |
| TABELA V.31 - Reatividade correlacionada com a microestrutura dos grãos.....               | 186 |
| TABELA V.32 - Correlações entre as microestruturas e os aumentos de temperaturas<br>.....  | 187 |
| TABELA V.33 - Parâmetros das regressões lineares pelo método dos mínimos<br>quadrados..... | 191 |

## LISTA DE NOTAÇÕES

|             |                                                                |
|-------------|----------------------------------------------------------------|
| ABNT        | - Associação Brasileira de Normas Técnicas                     |
| $Al_2O_3$   | - óxido de alumínio                                            |
| ASTM        | - American Society for Testing Materials                       |
| $^{\circ}C$ | - grau centígrado                                              |
| CaO         | - óxido de cálcio                                              |
| CILAS       | - Compagnie Industrielle des Lasers                            |
| CST         | - Companhia Siderúrgica de Tubarão                             |
| CVRD        | - Companhia Vale do Rio Doce                                   |
| $d_{50\%}$  | - diâmetro mediano                                             |
| $d_o$       | - diâmetro de saída dos furos de oxigênio                      |
| D           | - diâmetro do banho de metal líquido                           |
| DTA         | - análise termo-diferencial                                    |
| DRX         | - difração de raios X                                          |
| EFVM        | - Estrada de Ferro Vitória a Minas                             |
| $h_o$       | - altura da lança                                              |
| H           | - altura do banho                                              |
| FeO         | - óxido de ferro divalente                                     |
| $Fe_2O_3$   | - óxido de ferro trivalente                                    |
| INPI        | - Instituto Nacional da Propriedade Industrial                 |
| IPT         | - Instituto Paulista de Tecnologia                             |
| ISI         | - Iron and Steel Institute                                     |
| KSC         | - Kawwasaki Steel Corporation                                  |
| KVS         | - Kennedy Van Saun                                             |
| MgO         | - óxido de magnésio                                            |
| MnO         | - óxido de manganês                                            |
| Mach Number | - relação entre a velocidade do oxigênio e a velocidade do som |
| MEV         | - microscopia eletrônica de varredura                          |
| MVC         | - Mavica                                                       |
| N           | - número de furos da lança                                     |
| NKK         | - Nippon Kokan Kabushiki                                       |

|                  |                                        |
|------------------|----------------------------------------|
| PPC              | - perda por calcinação                 |
| RPI              | - Revista da Propriedade Industrial    |
| SiO <sub>2</sub> | - óxido de silício                     |
| Slag Splashing   | - projeção de escória                  |
| TGA              | - análise tremogravimétrica            |
| TiO <sub>2</sub> | - óxido de titânio                     |
| USPTO            | - United States Patents Trade Office   |
| u <sub>o</sub>   | - velocidade do jato na saída do forno |

### **Letras gregas**

|            |                                         |
|------------|-----------------------------------------|
| $\alpha$   | - ângulo da lança                       |
| $\rho_g$   | - densidade do gás                      |
| $\rho_s$   | - densidade da escória líquida          |
| $\eta_g$   | - viscosidade do gás                    |
| $\eta_s$   | - viscosidade da escória líquida        |
| $\sigma_s$ | - tensão superficial da escória líquida |

## SUMÁRIO

|                                                      |      |
|------------------------------------------------------|------|
| LISTA DE FIGURAS.....                                | i    |
| LISTA DE TABELAS.....                                | iv   |
| LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....                | vi   |
| RESUMO.....                                          | viii |
| ABSTRACT.....                                        | ix   |
| 1 INTRODUÇÃO .....                                   | 1    |
| 2 OBJETIVO .....                                     | 11   |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....                        | 12   |
| 3.1 – Rochas Carbonáticas.....                       | 12   |
| 3.1.1 – Gênese dos depósitos .....                   | 14   |
| 3.1.2 – Ocorrência .....                             | 16   |
| 3.1.3 – Cor dos carbonatos.....                      | 17   |
| 3.1.4 – Distribuição dos depósitos de calcário.....  | 20   |
| 3.1.5 – Classificação das rochas carbonáticas .....  | 20   |
| 3.1.6 – Classificação dos calcários .....            | 24   |
| 3.1.7 – Estrutura dos carbonatos.....                | 25   |
| 3.2 – Dolomitos.....                                 | 28   |
| 3.2.1 – Ensaio diagnóstico da dolomita .....         | 29   |
| 3.2.2 – Composições químicas teóricas em peso.....   | 30   |
| 3.2.3 – Microestrutura da dolomita.....              | 31   |
| 3.2.4 – Desenvolvimento da microestrutura.....       | 33   |
| 3.2.5 – Defeitos estruturais .....                   | 33   |
| 3.3 – Calcinação de Carbonatos .....                 | 35   |
| 3.4 – Cal Magnésiana .....                           | 40   |
| 3.4.1 – Calcinação e sinterização dos dolomitos..... | 40   |
| 3.4.2 – Decomposição dos dolomitos.....              | 40   |
| 3.4.3 – Tensões internas .....                       | 41   |
| 3.5 – O Processo LD.....                             | 42   |
| 3.5.1 – Características do processo LD.....          | 42   |
| 3.5.2 – Oxidação do silício.....                     | 46   |
| 3.5.3 – Dissolução da cal .....                      | 48   |
| 3.5.4 – Oxidação do carbono.....                     | 51   |
| 3.6 – Refino do Aço Bruto.....                       | 53   |
| 3.6.1 – Oxidação do fósforo – Reversão .....         | 53   |
| 3.6.2 – Redução do enxofre – Reversão.....           | 55   |
| 3.6.3 – Nível de oxidação do banho.....              | 60   |
| 3.7 – Sopro de Escória com Nitrogênio .....          | 62   |
| 3.7.1 – Disponibilidade do nitrogênio.....           | 63   |
| 3.7.2 – Parâmetros chave operacionais .....          | 65   |
| 3.7.3 – Benefícios metalúrgicos.....                 | 66   |
| 3.7.4 – Principais problemas e soluções.....         | 68   |
| 3.7.5 – Custos da instalação .....                   | 68   |
| 3.7.6 – Desenvolvimentos futuros .....               | 69   |
| 3.7.7 – Modelos reduzidos (PEASLEE,1996).....        | 70   |
| 3.7.8 – Modelamento físico .....                     | 73   |
| 3.7.9 – Modelo bidimensional .....                   | 77   |

|                                                                                                                                                 |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.7.10 – Altura da lança .....                                                                                                                  | 80         |
| 3.7.11 – Viscosidade .....                                                                                                                      | 81         |
| 3.7.12 – Modelos tridimensionais .....                                                                                                          | 82         |
| 3.8 - Reatividade da Cal.....                                                                                                                   | 83         |
| 3.8.1 – Reatividade da cal – Norma ASTM - ÁGUA DESTILADA.....                                                                                   | 87         |
| 3.8.2 – Reatividade da cal – TESTE WUHRER – ÁCIDO CLORÍDRICO .....                                                                              | 88         |
| 3.8.3 – Comentários aos dois testes de reatividade da cal.....                                                                                  | 90         |
| 3.8.4 – Comentários sobre liberação de energia nos testes.....                                                                                  | 91         |
| 3.8.5 – Um acréscimo construtivo ao ESTADO DA ARTE na reatividade inicial.....                                                                  | 92         |
| 3.9 – Granulometria Laser .....                                                                                                                 | 99         |
| 3.10 – Patentes Americanas .....                                                                                                                | 102        |
| <b>4 METODOLOGIA.....</b>                                                                                                                       | <b>107</b> |
| 4.1 – Pesquisa de Campo .....                                                                                                                   | 107        |
| 4.2 – Preparação das Amostras .....                                                                                                             | 107        |
| 4.3 – Metodologia Usada – Teste Wuhrer – Ácido Clorídrico .....                                                                                 | 109        |
| 4.4 – Distribuição do MgO em 3 Minutos no Teste Wuhrer .....                                                                                    | 112        |
| 4.5 – Metodologia Usada – Teste ASTM – Água Destilada .....                                                                                     | 116        |
| 4.5.1 – Amostras de referência .....                                                                                                            | 116        |
| 4.5.2 – Importância das curvas de hidratação .....                                                                                              | 117        |
| <b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>                                                                                                           | <b>119</b> |
| 5.1 – Análises Químicas das Amostras.....                                                                                                       | 119        |
| 5.2 – Origem das Amostras.....                                                                                                                  | 120        |
| 5.3 – Difração de Raios X (DRX).....                                                                                                            | 120        |
| 5.4 – Análise Termogravimétrica – TGA.....                                                                                                      | 124        |
| 5.5 – Análise Térmica Diferencial – DTA .....                                                                                                   | 127        |
| 5.6 – Microestruturas pelo Microscópio Óptico .....                                                                                             | 128        |
| 5.7 – Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV.....                                                                                            | 147        |
| 5.8 – Reatividade com Ácido Clorídrico – Teste Wuhrer.....                                                                                      | 162        |
| 5.9 – Reatividade com Água Destilada – Teste ASTM .....                                                                                         | 168        |
| 5.9.1 – Reatividade das amostras de calcários de Arcos e Pains .....                                                                            | 168        |
| 5.9.2 – Interpretação do ponto de encontro de duas curvas .....                                                                                 | 171        |
| 5.9.3 – Explicação do pico inicial na hidratação da cal magnesiana .....                                                                        | 172        |
| 5.9.4 – Comentários sobre a hidratação da cal calcítica.....                                                                                    | 173        |
| 5.9.5 – Reatividade da cal magnesiana correlacionadas pelo aumento das temperaturas finais de hidratação e pelas microestruturas dos grãos..... | 174        |
| 5.9.6 – Reatividade correlacionada com a microestrutura dos grãos .....                                                                         | 186        |
| 5.10 – Previsão da Reatividade da Cal Magnesiana pela Microestrutura da Dolomita.....                                                           | 194        |
| 5.11 – Dois Pedidos de Patentes.....                                                                                                            | 196        |
| 5.12 – Reatividade com Ácido Clorídrico (Wuhrer).....                                                                                           | 199        |
| 5.13 – Reatividade com Água Destilada (ASTM) .....                                                                                              | 201        |
| 5.14 – Microestruturas de Calcários e Dolomitos .....                                                                                           | 203        |
| 5.15 – Curvas de Reatividade .....                                                                                                              | 205        |
| 5.16 – Forno Misto de Calcinação .....                                                                                                          | 206        |
| 5.17 – Calcários de Arcos e do Quadrilátero Ferrífero .....                                                                                     | 207        |
| <b>6 CONCLUSÕES .....</b>                                                                                                                       | <b>209</b> |

|                                                |            |
|------------------------------------------------|------------|
| <b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b> | <b>211</b> |
| <b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>       | <b>214</b> |