



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS CAMPUS
TIMÓTEO**

IGOR AUGUSTO DIAS GONZAGA

**ESTUDO TERMODINÂMICO DE ESCÓRIAS DESSULFURANTES
ATRAVÉS DE SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL**

TIMÓTEO/MG

2025

IGOR AUGUSTO DIAS GONZAGA

**ESTUDO TERMODINÂMICO DE ESCÓRIAS DESSULFURANTES ATRAVÉS DE
SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Luís Coleti.

TIMÓTEO/MG

2025

Gonzaga, Igor Augusto Dias
G662e Estudo Termodinâmico de escórias dessulfurantes através de
simulação computacional / Igor Augusto Dias Gonzaga . – 2025.
61 f. : il.
Orientador: Jorge Luís Coleti
Trabalho de conclusão de curso (Graduação) – Centro
Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Engenharia
Metalúrgica, Departamento de Metalurgia e Química, Timóteo, 2025.
Bibliografia.

1. Termodinâmica Computacional . 2. Dessulfuração de aços. 3.
FactSage. 4. Engenharia Metalúrgica. . I. Coleti, Jorge Luís II.
Título.

CDU: 536:004.94

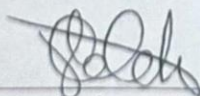
FOLHA DE APROVAÇÃO

IGOR AUGUSTO DIAS GONZAGA

TÍTULO: ESTUDO TERMODINÂMICO DE ESCÓRIAS DESSULFURANTES ATRAVÉS DE SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

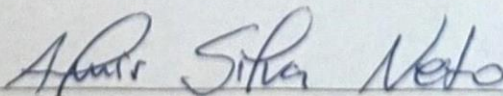
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Timóteo, 16 de dezembro de 2025.



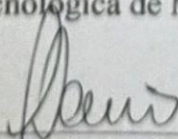
Presidente e Orientador: Dr. Jorge Luís Coleti.

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG – Campus Timóteo



Membro Titular: Dr. Almir Silva Neto.

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG – Campus Timóteo



Membro Titular: Dr. Carlos Frederico Campos de Assis.

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG – Campus Timóteo

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e aos meus pais Nivia e Edmilson, que sempre estiveram ao meu lado, oferecendo apoio, força e todas as condições necessárias para que eu pudesse estudar e chegar até aqui. Cada conquista desta caminhada só foi possível graças ao esforço, dedicação e amor que sempre tiveram por mim.

Agradeço também ao meu irmão Luiz Ricardo, que, com incentivo e parceria, sempre acreditou no meu potencial e contribuiu para que eu me mantivesse firme durante toda essa jornada.

Agradeço aos amigos que fiz no decorrer da graduação em especial a Afonso, Celine e Thaís por todo apoio e momentos de leveza em meio as adversidades.

Agradeço a todo corpo de docentes do Departamento de Metalurgia e Química, em especial aos professores Erriston Campos, Jorge Luís e Matheus Costa.

RESUMO

A crescente demanda por aços com teores ultrabaixos de enxofre tem impulsionado o desenvolvimento de escórias dessulfurantes mais eficientes. Neste trabalho, investigou-se o comportamento termodinâmico de cinco composições sintéticas de escórias, formuladas com variações controladas de CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO e CaF_2 , a partir do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. As simulações foram conduzidas no programa FactSage 8.3 utilizando os bancos de dados FToxid e FTmisc, avaliando-se inicialmente a formação de fases das escórias isoladas e, posteriormente, o equilíbrio metal-escória para aço SAE 1020, em uma relação de 10 g de escória por 1 kg de aço. Foram investigados teores de oxigênio dissolvido de 10, 100 e 1000 ppm e temperaturas de 1450°C, 1500°C, 1550°C e 1600°C, permitindo determinar o enxofre de equilíbrio e a eficiência teórica de dessulfuração. Os resultados mostraram que, entre as composições avaliadas, a Escória 5 com 60% CaO , 20% Al_2O_3 , 4% SiO_2 , 8% MgO e 8% CaF_2 apresentou o melhor desempenho, alcançando os menores teores de enxofre de equilíbrio e as maiores eficiências teóricas de dessulfuração. De forma geral, a maioria das escórias obteve eficiência superior a 90% nas condições simuladas. Observou-se ainda que teores elevados de oxigênio dissolvido prejudicam significativamente o processo, enquanto o aumento da temperatura apresenta efeito levemente desfavorável nas simulações, embora fatores cinéticos reais possam compensar essa tendência. Conclui-se que a termodinâmica computacional é uma ferramenta robusta para otimização de escorificantes, permitindo prever tendências de desempenho e reduzir custos experimentais no refino do aço.

Palavras-chave: Termodinâmica computacional; Dessulfuração de aços; FactSage

ABSTRACT

The growing demand for ultra-low-sulfur steels has intensified the development of more efficient desulfurizing slags. In this study, the thermodynamic behavior of five synthetic slag compositions was investigated, formulated with controlled variations of CaO, Al₂O₃, SiO₂, MgO and CaF₂ based on the CaO–Al₂O₃–SiO₂ system. Simulations were carried out using the FactSage 8.3 software, employing the FToxid and FTmisc databases. Initially, the phase formation of the isolated slags was evaluated, followed by metal–slag equilibrium calculations for SAE 1020 steel, using a ratio of 10 g of slag per 1 kg of steel. Dissolved oxygen contents of 10, 100 and 1000 ppm and temperatures of 1450°C, 1500°C, 1550°C and 1600°C were analyzed to determine the equilibrium sulfur content and the theoretical desulfurization efficiency. Among the compositions evaluated, Slag 5 (60% CaO, 20% Al₂O₃, 4% SiO₂, 8% MgO and 8% CaF₂) demonstrated the best performance, achieving the lowest equilibrium sulfur levels and the highest theoretical desulfurization efficiencies across all temperatures and dissolved oxygen contents. Overall, most slags exhibited efficiencies above 90% under the simulated conditions, highlighting the strong influence of basicity and CaO activity on sulfur removal. The results also showed that higher dissolved oxygen levels significantly impair desulfurization, while increasing temperature had a slightly unfavorable effect in the simulations, although real kinetic factors may counteract this trend. The study concludes that computational thermodynamics is a powerful tool for optimizing desulfurizing slags, enabling prediction of performance trends and reducing experimental costs in secondary steel refining.

Keywords: Computational thermodynamics; Steel desulfurization; Factsage

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Energia livre de formação de sulfetos.....	19
Figura 2: Diagrama de Ellingham para prever a viabilidade de reações de óxidos metálicos.	19
Figura 3: Energia Livre de Formação de compostos de Cálcio.....	21
Figura 4: Dessulfuração do gusa através de partículas de cal.....	22
Figura 5: Exemplo de um processo de dessulfuração	24
Figura 6 - Tipos de dessulfuração em panela de transferência.	25
Figura 7: Representação esquemática do reator KR.	26
Figura 8: Estrutura do SiO_2 (círculos pretos: átomos de silício e	30
Figura 9: Diagrama ternário do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	31
Figura 10: Fluxograma simplificado de desenvolvimento do estudo	38
Figura 11: Tela inicial do FactSage.....	40
Figura 12: Página inicial para escolha de banco de dados para cálculos.	40
Figura 13: Tela inicial do FactSage para simulação somente com óxidos.....	41
Figura 14: Composição da escória (óxidos) a ser simulada.....	41
Figura 15: Definição de parâmetros.....	42
Figura 16: Resultado da simulação	43
Figura 17: Escolha do banco de dados para a Simulação de aço/escória.....	43
Figura 18: Definição de parâmetros.....	44
Figura 19: Relação da porcentagem de CaO na escória com as basicidades binária e quaternária e com eficiência de dessulfuração	51
Figura 20: Relação da porcentagem de CaO na fase líquida da escória com as basicidades binária e quaternária e também com eficiência de dessulfuração	52
Figura 21. Eficiência de dessulfuração com a variação de oxigênio dissolvido no banho metálico para as escórias simuladas as 1600°C	53
Figura 22: Relação da eficiência de dessulfuração calculada com a variação da temperatura de simulação para a Escória 5	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparativo dos agentes dessulfurantes	23
Tabela 2: Composições típicas de escórias de processos siderúrgicos.....	29
Tabela 3: Escórias elaboradas para o estudo.....	39
Tabela 4: Composição química inicial do aço utilizado nos experimentos.	39
Tabela 5: Massas dos elementos químicos do aço SAE 1020 inseridos no FactSage para 10, 100 e 1000ppm de oxigênio dissolvido	45
Tabela 6: Massas dos componentes das escórias utilizadas no FactSage como dado de entrada para as simulações em uma relação de 10g de escória para 1000g de aço	45
Tabela 7: Parâmetros das escórias iniciais simuladas no FactSage.....	46
Tabela 8: Enxofre de equilíbrio obtido para as escórias simuladas com 10, 100 e 1000ppm de enxofre dissolvido no banho de aço	48
Tabela 9: Eficiência de dessulfuração teórica para as escórias simuladas com 10, 100 e 1000ppm de enxofre dissolvido no banho de aço.....	49
Tabela 10: Relação de basicidades binária (BB) e basicidade quaternária (BQ) com a eficiência de dessulfuração, porcentagem de CaO na escória e porcentagem de CaO na fase líquida da escória.....	50
Tabela 11. Eficiência de dessulfuração teórica pelo aumento da quantidade de oxigênio dissolvido no aço a 1600°C nas escórias simuladas.....	53
Tabela 12. Relação da temperatura com a eficiência de dessulfuração para a Escória 5	54

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
2	OBJETIVOS	11
2.1	OBJETIVO GERAL	11
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	11
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1	EFEITO DO ENXOFRE NO AÇO	12
3.2	DESSULFURAÇÃO	13
3.2.1	Termodinâmica da Dessulfuração	14
3.2.1.1	Dessulfuração do aço e reações envolvidas	15
3.2.1.2	O óxido de cálcio na dessulfuração	18
3.2.2	Dessulfuração nas etapas do processo produtivo do aço.....	23
3.2.3	Escórias.....	28
3.2.4	Diagramas Ternários	31
3.2.5	Simulação Computacional	32
3.2.5.1	Simulação de de Escórias Dessulfurantes	34
3.3	BASICIDADE	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1	ESCÓRIAS	39
4.2	AÇO	39
4.3	SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL.....	40
4.4	EFICIÊNCIA DE DESSULFURAÇÃO	45
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
5.1	SIMULAÇÃO DAS ESCÓRIAS INICIAIS	46
5.2	SIMULAÇÃO ENTRE AÇO E ESCÓRIA.....	47
5.3	BASICIDADES E EFICIÊNCIA DE DESSULFURAÇÃO	50
5.4	EFEITO DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO NO BANHO METÁLICO	53
5.5	EFICIÊNCIA DE DESSULFURAÇÃO COM A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA.	54
6	CONCLUSÃO.....	57
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1 INTRODUÇÃO

A indústria siderúrgica enfrenta uma crescente demanda por aços com teores cada vez menores de enxofre, atualmente inferiores a 10 ppm. A etapa de refino, especialmente a dessulfuração, é fundamental nesse contexto, uma vez que o enxofre compromete propriedades mecânicas e a soldabilidade dos aços. Essa remoção ocorre tanto no ferro gusa, por meio de escórias à base de cal e fluorita, quanto durante o refino secundário, em reatores ou painéis de transferência (COLETI, 2015).

Historicamente, a siderurgia brasileira teve papel estratégico no desenvolvimento econômico nacional, com destaque para o II Plano Nacional de Desenvolvimento (PND) e o Programa Siderúrgico Nacional, que impulsionaram a criação e a expansão de grandes usinas, como a Companhia Siderúrgica de Tubarão (CST), Açominas e Mendes Júnior. Esses investimentos, estimados em US\$ 15,2 bilhões, resultaram em expressivo aumento da capacidade produtiva e introdução de tecnologias modernas, como o lingotamento contínuo e o conversor ao oxigênio, permitindo crescimento médio anual de 11% na produção de aço bruto entre 1970 e 1980 (PASSANEZI, 1992; PETIT, 2003).

Mesmo diante das dificuldades econômicas das décadas seguintes, o setor manteve relevância, impulsionado por processos de modernização, privatização e aumento das exportações. A expansão e a adoção de tecnologias eficientes elevaram a produtividade, reduziram o consumo de energia e consolidaram a presença brasileira no mercado internacional (CAMATA *et al*; 2017; COLETI, 2015).

Atualmente, o setor siderúrgico enfrenta novos desafios. O aumento das importações de aço, principalmente da China, ameaça a competitividade nacional e pode causar o fechamento de unidades produtivas (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2023). O consumo interno é de aproximadamente 22 milhões de toneladas, enquanto as importações representam cerca de 25% desse total. Em 2023, as vendas internas caíram 6,8%, enquanto as importações cresceram 48,6%, refletindo a chamada “guerra de mercado” e a necessidade de medidas de defesa comercial (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2023).

O crescimento da produção de aço implica também no aumento da demanda por escorificantes, insumos essenciais no ajuste da composição química dos aços. Estima-se que sejam necessários mais de 50 kg desses materiais por tonelada de aço produzida. Assim, torna-se fundamental otimizar as composições e proporções de escórias sintéticas utilizadas no refino para melhorar a eficiência da dessulfuração e a qualidade final do produto (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2023).

Nesse contexto, a termodinâmica computacional assume papel central na compreensão e no aprimoramento dos processos metalúrgicos. Ela permite avaliar condições de equilíbrio, prever a direção das reações químicas e estudar o impacto da composição química e da temperatura no desempenho das escórias. O software FactSage destaca-se como ferramenta amplamente utilizada na simulação e modelagem termodinâmica de processos siderúrgicos, possibilitando a análise de interações entre o metal líquido e a escória e a otimização de formulações (GAYE, 2007; YANG *et al*; 2021).

Dessa forma, este trabalho tem como objetivo compreender os processos termodinâmicos envolvidos na dessulfuração de aços, desenvolvendo e avaliando escórias dessulfurantes por meio da simulação computacional no *software FactSage*. Busca-se determinar composições ideais considerando variáveis como temperatura, teor de oxigênio dissolvido e capacidade sulfeto, contribuindo para a otimização dos processos siderúrgicos e para a melhoria da qualidade do aço produzido.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficiência de diferentes composições de escórias dessulfurantes, utilizando a termodinâmica computacional para prever seu comportamento na dessulfuração para aplicação no processo siderúrgico.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Elaborar diversas formulações de escórias sintéticas dessulfurantes, considerando variações em composições químicas.
- Utilizar a termodinâmica computacional para prever as condições de equilíbrio em sistemas metal líquido-escória, identificando a influência da temperatura e composição química nas reações de dessulfuração.
- Avaliar a eficiência de dessulfuração das formulações de escória, analisando parâmetros como composições de fases líquida e sólida e teor de oxigênio dissolvido.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 EFEITO DO ENXOFRE NO AÇO

O enxofre exerce influência negativa sobre as propriedades mecânicas do aço, reduzindo sua ductilidade, tenacidade e resistência à fadiga. Por essa razão, é normalmente tratado como um contaminante, com poucas aplicações em que sua presença é desejável. No interior do aço, o enxofre aparece predominantemente na forma de sulfetos, resultado da elevada afinidade desse elemento por metais como ferro e manganês, que favorece a formação de compostos de menor energia de estabilidade (COSTA e SILVA, 2023).

Quando o teor de manganês é insuficiente, o enxofre combina-se preferencialmente com o ferro, originando o sulfeto de ferro (FeS), responsável por provocar fragilidade a quente. Para evitar esse fenômeno, busca-se garantir uma relação mínima Mn/S igual a 8, permitindo que o enxofre forme sulfeto de manganês (MnS), que causa menos danos à estrutura metálica (SHIELDALLOY, 2001).

Tanto o MnS quanto o FeS favorecem a fragilização do aço porque possuem temperaturas de fusão relativamente baixas, originando regiões frágeis na matriz metálica durante processos executados em alta temperatura. Quando o material é deformado, essas inclusões sofrem alongamento e se alinham com o fluxo de deformação, aumentando significativamente a anisotropia das propriedades mecânicas. Assim, a morfologia e o alinhamento das inclusões sulfetadas exercem papel determinante no comportamento final do material (KIRMSE, 2006).

Teores reduzidos de enxofre contribuem para aumentar tanto a resistência à corrosão quanto a resistência à fragilização por hidrogênio. Por esse motivo, praticamente todos os tipos de aço possuem limites rigorosos para esse elemento, embora os valores variem conforme a aplicação (KIRMSE, 2006).

Nos aços carbono de uso geral como vergalhões, perfis estruturais e fio-máquina o teor típico permitido é inferior a 0,0250%. Já em aços de maior qualidade, incluindo aços LC

(baixo carbono), ULC (ultra baixo carbono), produtos de forno elétrico, chapas-de-estanho e grande parte dos laminados longos, as especificações costumam exigir valores entre 0,0050% e 0,0100%, ou até menores. Para aplicações altamente críticas, utilizam-se aços ULS (ultra baixo enxofre), cuja especificação pode exigir teores iguais ou inferiores a 0,0010%. Esses níveis extremamente reduzidos são indispensáveis em materiais destinados à resistência à HIC (Hydrogen Induced Cracking), aços de alta resistência empregados em blindagens e chapas utilizadas em tanques de GNL (gás natural liquefeito) (KÜTTNER DO BRASIL, 2014).

3.2 DESSULFURAÇÃO

A dessulfuração ocorre nas etapas de refino do ferro gusa e do aço líquido, sendo uma operação essencial para a produção de aços de alta qualidade. No caso do ferro gusa, o processo é realizado logo após a saída do alto-forno durante o transporte do gusa no carro-torpedo, essa etapa está dentro do pré-tratamento de gusa (PTG) e tem o objetivo de reduzir o teor de enxofre antes do envio à aciaria. Já no aço líquido, a remoção ocorre durante o refino secundário, nas panelas de tratamento, onde são ajustadas as composições químicas e as condições termodinâmicas para garantir o teor de enxofre dentro das especificações desejadas (COLETI, 2015; COSTA e SILVA, 2023).

A remoção eficiente do enxofre é essencial para assegurar a qualidade e o desempenho do produto final. Durante o processo de dessulfuração, agentes dessulfurantes são adicionados ao ferro gusa ou ao aço líquido para reduzir o teor de enxofre. Esses agentes, geralmente compostos por cal (CaO), fluorita (CaF_2), alumina (Al_2O_3) e magnésia (MgO), reagem com o enxofre dissolvido, formando compostos estáveis que são removidos na escória. A eficiência da dessulfuração depende diretamente de fatores como a composição química da escória, a temperatura do processo, o tempo de reação e a taxa de homogeneização entre as fases metal e escória (SANTOS e SIQUEIRA, 2005)

Além dos aspectos químicos, fatores cinéticos também influenciam o processo, como o grau de agitação do banho metálico, o tempo de contato entre o metal e a escória e o tamanho das bolhas de gás inerte injetado. A agitação promove melhor difusão do enxofre até a interface metal-escória, acelerando o equilíbrio termodinâmico. Entretanto, um excesso de turbulência pode gerar emulsificação e dificultar a separação das fases, reduzindo o rendimento global do processo (COSTA e SILVA, 2023).

O desenvolvimento de novas composições de escórias tem sido uma estratégia contínua para aumentar a eficiência da dessulfuração e reduzir custos operacionais. A introdução de aditivos específicos, como fluoretos e aluminatos, modifica as propriedades físicas e químicas da escória, alterando sua viscosidade e sua capacidade de absorver o enxofre. Estudos industriais e computacionais demonstram que a combinação adequada entre fluidez, basicidade e teor de alumina é determinante para alcançar os melhores resultados (CAMATA *et al*; 2017).

A termodinâmica computacional é uma ferramenta indispensável para a modelagem de processos metalúrgicos, pois permite minimizar custos experimentais e otimizar formulações de escórias com base em cálculos de energia livre de Gibbs (GAYE, 2007).

No contexto da indústria siderúrgica atual, em que há crescente exigência por aços de alta pureza, a inovação contínua nos agentes dessulfurantes e nas técnicas de aplicação é essencial para atender aos padrões de qualidade e competitividade global. A utilização de simulações termodinâmicas auxilia na seleção das composições mais eficientes, contribuindo para processos mais sustentáveis, redução do consumo de matérias-primas e melhoria da produtividade (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2023; COLETI, 2015).

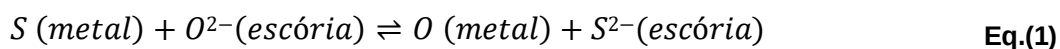
3.2.1 Termodinâmica da Dessulfuração

A aplicação de *softwares* de termodinâmica computacional, como o FactSage, revolucionou a compreensão dos processos de refino, permitindo prever o comportamento de sistemas metal-escória de forma mais precisa. Esses programas simulam o equilíbrio químico e a formação de fases sob diferentes condições,

possibilitando a avaliação de parâmetros como basicidade ótima, temperatura e teor de oxigênio dissolvido.

Compreender a termodinâmica é fundamental para otimizar a remoção de enxofre. Essencialmente, o processo visa transformar o enxofre no metal líquido em sulfetos ou oxissulfetos sólidos e estáveis, que podem ser absorvidos pela escória (TAKANO, 1997; NITA *et al*; 2010).

A remoção do enxofre é impulsionada por fatores termodinâmicos que favorecem a transferência para a escória (TAKANO, 1997). A reação básica de dessulfuração pode ser genericamente representada pela Equação 1, onde um elemento reage com o enxofre no metal, transferindo-o para a escória na forma de íon e liberando oxigênio íon no metal.

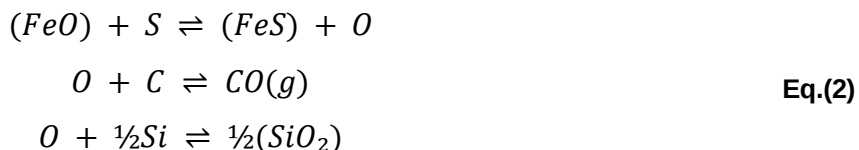


Uma dessulfuração bem executada depende de um conjunto de condições termodinâmicas que atuam em conjunto, dentre as quais podem ser citadas (SILVA, 2002; TAKANO, 1997; RIZZO, 2008):

- Alta Basicidade da Escória: É necessária uma elevada atividade de íons oxigênio na escória, o que a torna altamente básica. Isso garante a transferência e estabilização do enxofre na escória.
- Baixo Oxigênio no Metal: O metal deve estar bem desoxidado (baixo teor de oxigênio), o que se reflete em um teor reduzido de óxidos de ferro (FeO) na escória.
- Alta Fluidez da Escória: Garante um bom contato e facilita a transferência de espécies entre o metal e a escória.

3.2.1.1 Dessulfuração do aço e reações envolvidas

A remoção do enxofre geralmente ocorre por elementos que têm alta afinidade química por ele. O processo pode ser resumido em duas etapas reacionais principais (FINARDI, 1997) as reações de escorificação presentes no conjunto de Equações 2, nas quais o enxofre é transferido para a escória por meio de reações e a reação de precipitação presente na Equação 3, na qual ocorre a combinação do enxofre com o ferro.

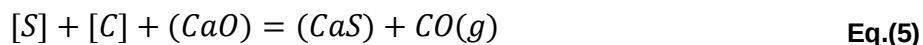


A reação fundamental de dessulfuração utilizando cal pode ser representada de forma simplificada pela Equação 4.



Essa reação apresenta caráter endotérmico, indicando que, em sistemas com baixos teores de elementos redutores, o aumento da temperatura favorece a remoção do enxofre. No entanto, o comportamento termodinâmico e cinético da dessulfuração é fortemente influenciado pela composição química do metal e da escória, bem como pela presença de outros elementos, como carbono, silício, manganês e alumínio (ARAÚJO, 2005).

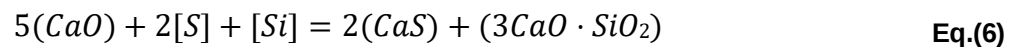
Na presença de carbono dissolvido no metal, ocorre a formação de monóxido de carbono, conforme a Equação 5.



Essa reação contribui para a redução da atividade do oxigênio no metal, deslocando o equilíbrio da reação de dessulfuração no sentido favorável à formação de CaS. Entretanto, o desprendimento de CO pode influenciar a estabilidade do banho e a

cinética do processo, exigindo controle adequado das condições operacionais (RIZZO, 2008).

O silício, por sua vez, exerce influência significativa na dessulfuração. Em sistemas contendo silício, ocorre a formação de sílica e, subsequentemente, de silicatos de cálcio, conforme a Equação 6.



Essa reação apresenta caráter exotérmico, o que implica que o aumento da temperatura pode prejudicar a remoção do enxofre em sistemas com teores elevados de silício. Além disso, o consumo de CaO para a formação de silicatos reduz a atividade do óxido básico livre na escória, diminuindo sua capacidade sulfeto e, conseqüentemente, a eficiência do processo (VIANA e SANTOS, 2009).

Outro fator relevante é a presença de oxigênio dissolvido no metal. O oxigênio liberado na reação principal pode permanecer no banho metálico ou reagir com o ferro, formando óxido, conforme Equação 7.



A formação de FeO aumenta o caráter oxidante da escória, reduzindo a atividade do CaO e prejudicando a dessulfuração. Dessa forma, escórias dessulfurantes eficientes devem apresentar baixos teores de óxidos oxidantes, como FeO e MnO, a fim de maximizar a capacidade sulfeto (NOLASCO, 2005).

O manganês também pode reagir com o enxofre, formando sulfeto de manganês, conforme Equação 8.



Embora essa reação contribua para a redução do enxofre dissolvido, o MnS tende a permanecer no metal ou a precipitar como inclusão não metálica, o que pode comprometer a qualidade do aço. Além disso, a afinidade do manganês pelo enxofre é inferior à do cálcio, tornando essa rota menos eficaz para dessulfuração profunda (SANTOS e SIQUEIRA, 2005).

A adição de alumínio como desoxidante também influencia o processo. O alumínio reage com o oxigênio dissolvido, formando óxido de alumínio Equação 9.



A redução do teor de oxigênio no metal favorece a dessulfuração. No entanto, a formação de Al_2O_3 pode aumentar a viscosidade da escória e favorecer a presença de fases sólidas, reduzindo a área efetiva de contato entre metal e escória e limitando a cinética de remoção do enxofre (COLETI, 2015).

Adicionalmente, a presença de fases sólidas remanescentes na escória, como CaO não dissolvido, aluminatos ou silicatos sólidos, pode restringir a taxa de dessulfuração. Embora o CaO sólido seja termodinamicamente ativo, sua dissolução lenta reduz a eficiência do processo, tornando essencial o controle da composição da escória para maximizar a fração líquida e reduzir a viscosidade (NOLASCO, 2005).

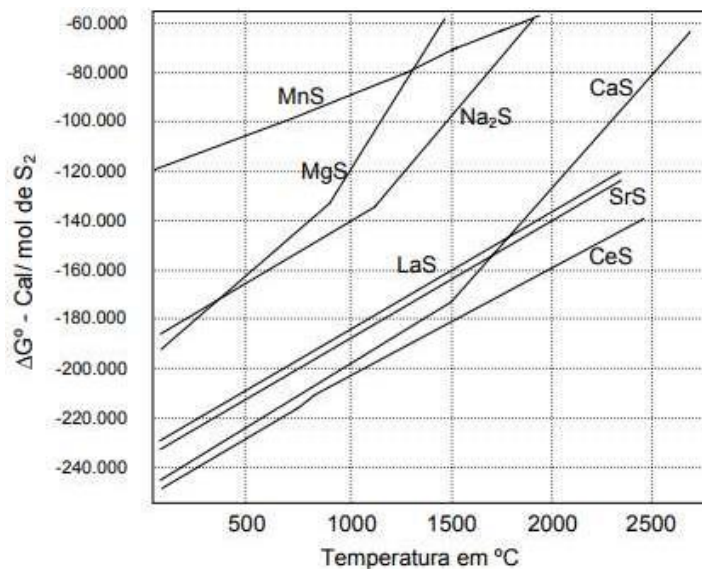
Dessa forma, a dessulfuração do aço é um fenômeno complexo, controlado pela interação entre reações químicas simultâneas, condições termodinâmicas e aspectos cinéticos. O controle rigoroso da basicidade, da atividade do CaO, do teor de oxigênio dissolvido e da fração líquida da escória é fundamental para alcançar elevados níveis de remoção de enxofre e garantir a qualidade final do aço produzido.

3.2.1.2 O óxido de cálcio na dessulfuração

O óxido de cálcio (CaO) conhecido como cal, é um dos agentes mais usados na dessulfuração pois o cálcio é o elemento com maior afinidade pelo enxofre além disso a Cal é muito atrativa devido ao seu baixo custo e ampla disponibilidade

Pode-se observar na Figura 1, que mostra a energia livre da formação de sulfetos de diferentes elementos, que o cálcio é um dos elementos com maior afinidade pelo enxofre, ficando atrás apenas do Césio (Ce) (WILSON, 1980).

Figura 1: Energia livre de formação de sulfetos.

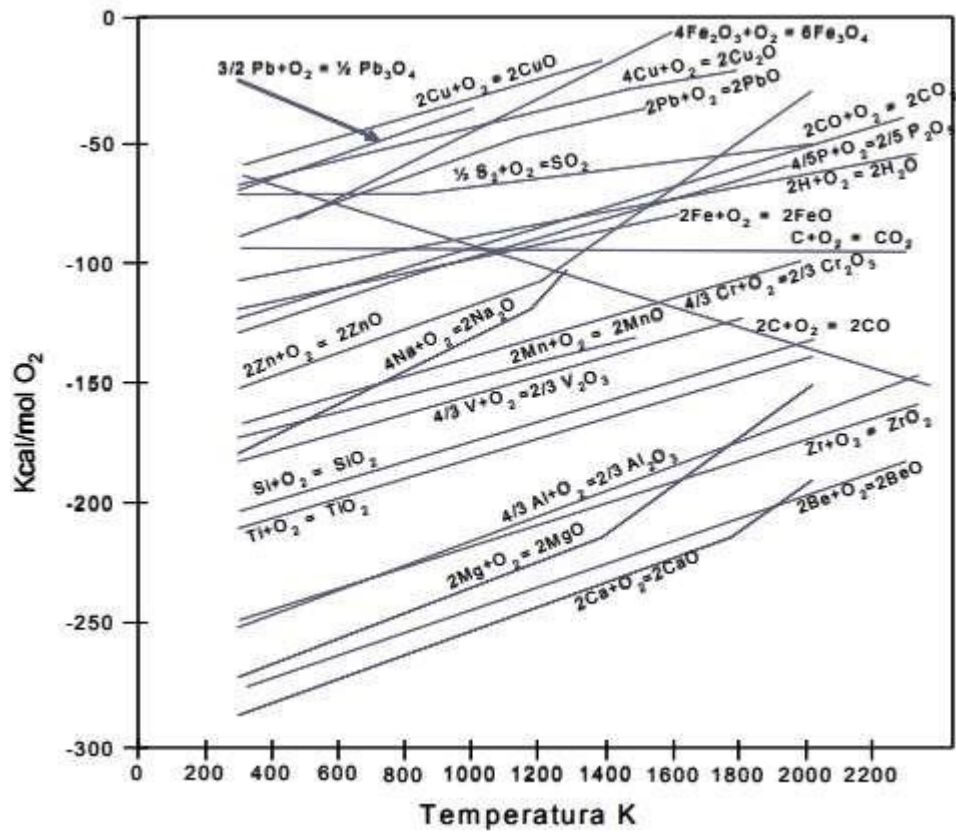


Fonte: Wilson (1980).

É importante destacar que essa comparação considera elementos em estado puro, o que representa uma condição diferente da encontrada em operações industriais. Ainda assim, a análise não invalida a constatação de que o cálcio apresenta comportamento singular na interação com o enxofre em temperaturas inferiores a 1.500 °C.

A consulta ao Diagrama de Ellingham presente na Figura 2, mostra que o cálcio é um dos elementos com maior afinidade para formar óxidos. Dessa forma, torna-se evidente que existe uma concorrência direta entre a formação de óxidos e sulfetos quando o cálcio está presente.

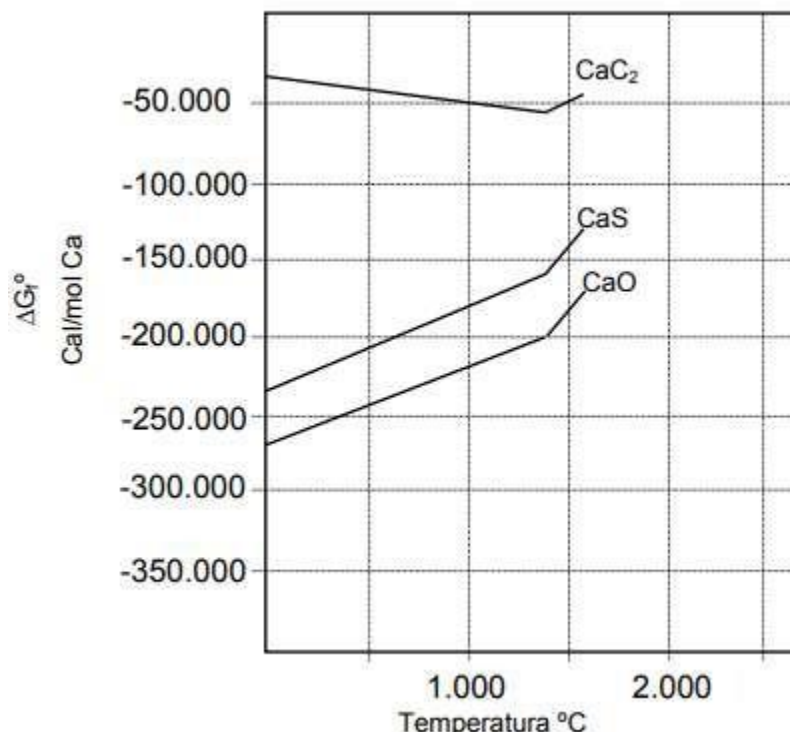
Figura 2: Diagrama de Ellingham para prever a viabilidade de reações de óxidos metálicos.



Fonte: Wilson (1980).

A alta afinidade do cálcio por oxigênio (WILSON, 1980) implica uma concorrência direta entre a formação de óxidos e sulfetos, na Figura 3 pode ser observado a energia livre de formação dos cálcios e fica evidente a competição da formação de óxidos e sulfetos, reforçando a necessidade de um baixo potencial de oxigênio no banho metálico para que o CaO atue eficientemente na remoção do enxofre.

Figura 3: Energia Livre de Formação de compostos de Cálcio.



Fonte: Finardi (1987).

Com o avanço das reações, o potencial de oxigênio no banho metálico tende a aumentar, exigindo a adição de um desoxidante para manter a eficiência da remoção de enxofre (COSTA e SILVA, 2023).

O processo de dessulfuração com CaO envolve as etapas representadas na Figura 4, que ilustra o mecanismo cinético da dessulfuração por partículas de CaO onde a velocidade do processo é controlada pela difusão e transporte de massa. A etapa limitante é a migração do enxofre (passos c e e) e do oxigênio através da camada limite (CL) e da camada sólida de CaS (Sulfeto de Cálcio) que se forma progressivamente ao redor do CaO não reagido. Essa camada age como uma barreira de difusão, exigindo que o enxofre migre através dela para reagir no núcleo de CaO e que o oxigênio liberado se difunda para fora, onde é consumido pelo carbono (C) na interface CaS, formando bolhas de CO, o que reduz drasticamente a eficiência da reação à medida que a camada de CaS se espessa (KIRMSE, 2006):

Figura 4: Dessulfuração do gusa através de partículas de cal.



Fonte: Kirmse (2006).

A temperatura é uma variável crítica na dessulfuração, influenciando diretamente a cinética e na eficiência das reações químicas. Em altas temperaturas, a solubilidade do enxofre no aço aumenta, dificultando sua remoção. No entanto, os agentes dessulfurantes também se tornam mais reativos a temperaturas elevadas, melhorando a eficiência do processo. Portanto, é essencial encontrar um equilíbrio que maximize a remoção de enxofre sem comprometer a qualidade do aço. Experimentos e modelagens termodinâmicas ajudam a determinar a faixa de temperatura ideal para o processo de dessulfuração (NITA *et al.*, 2010).

Partindo dessa premissa, diversos agentes dessulfurantes são utilizados na indústria siderúrgica, incluindo óxido de cálcio (CaO), magnésio (Mg), barrilha (Na_2CO_3) e calcário (CaCO_3). Cada um desses agentes possui propriedades termodinâmicas distintas que afetam sua eficiência na dessulfuração. Por exemplo, o CaO é amplamente utilizado devido à sua alta reatividade e disponibilidade. O magnésio, apesar de ser mais caro, é altamente eficaz na remoção de enxofre (TAKANO, 1997). A escolha do agente dessulfurante depende de fatores econômicos, disponibilidade, e das características específicas do processo de produção de aço conforme Tabela 1.

Tabela 1: Comparativo dos agentes dessulfurantes.

Agente Dessulfurante	Composição Química	Temperatura de Operação (°C)	Eficiência (%)	Custo (dolar \$/ton)
Óxido de Cálcio	CaO	1600-1700	85	100
Magnésio	Mg	1500-1600	95	500
Hidróxido de Sódio	NaOH	1400-1500	75	300

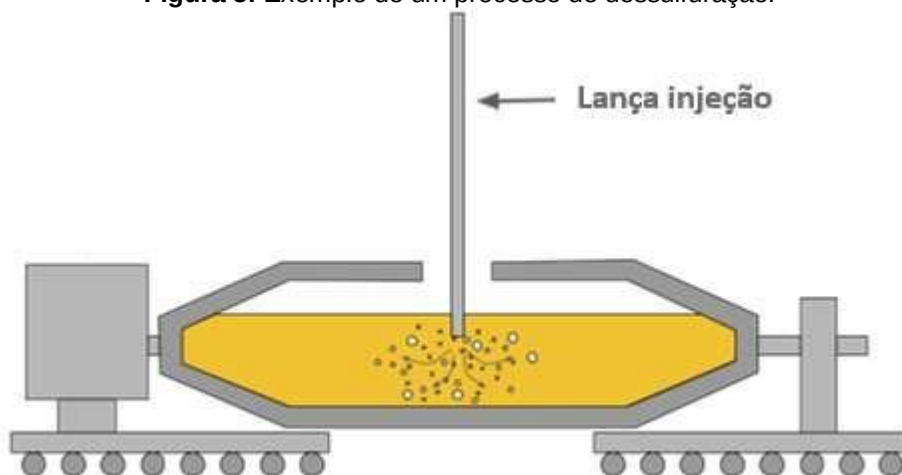
Fonte: Adaptado de Nita (2010).

A termodinâmica da dessulfuração é um campo complexo que envolve a compreensão detalhada das reações químicas, energia livre de Gibbs, e as influências de variáveis operacionais como temperatura e tipo de agente dessulfurante. A escolha do agente e o controle preciso das condições de operação são essenciais para garantir a remoção eficiente do enxofre e a produção de aço de alta qualidade. Estudos contínuos e avanços tecnológicos são necessários para otimizar esses processos e reduzir os custos operacionais, mantendo a competitividade da indústria siderúrgica (NITA *et al.*, 2010).

3.2.2 Dessulfuração nas etapas do processo produtivo do aço

A dessulfuração ocorre em várias etapas do processo de refino, em uma usina integrada onde se produz o aço desde alto forno a primeira etapa de dessulfuração é comumente realizado no carro de transporte ou carro-torpedo que transporta o ferro-gusa líquido até a aciaria como pode ser observado na Figura 5. A dessulfuração é feita pela injeção de aditivos sólidos e gás inerte, utilizando uma lança submersa no ferro-gusa líquido. Essa etapa é essencial para preparar o material para o refino subsequente e reduzir a quantidade de enxofre antes da conversão (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2023).

Figura 5: Exemplo de um processo de dessulfuração.

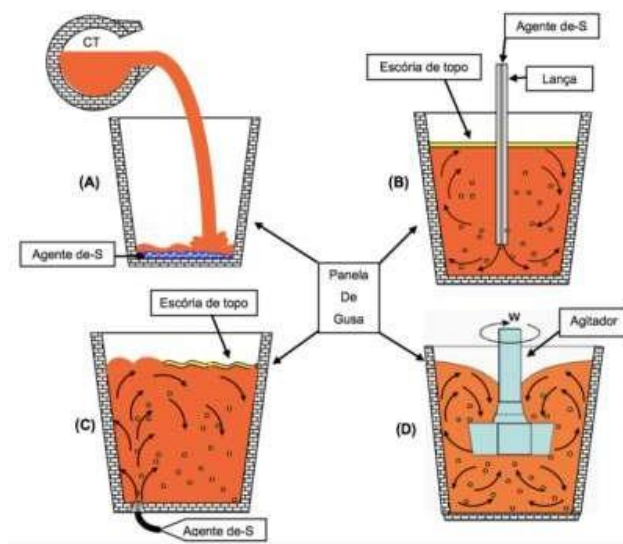


Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Outra etapa do processo em que ocorre a dessulfuração é em panelas de transferência como pode ser visto na Figura 6, alguns dos métodos aplicados para promover a dessulfuração nessa etapa são:

- Adição e mistura dos reagentes durante o próprio vazamento do gusa (Figura 6.a);
- Injeção pneumática do agente dessulfurante, que promove a dispersão do material no banho metálico (Figura 6.b);
- Agitação obtida pela injeção de gás inerte, realizada por ventaneiras instaladas no fundo ou nas laterais da panela (Figura 6.c);
- Utilização de campos eletromagnéticos para promover a movimentação do banho e melhorar o contato entre reagente e metal;
- Mistura mecânica através do processo KR, que emprega equipamento específico para agitar o gusa (Figura 6.d).

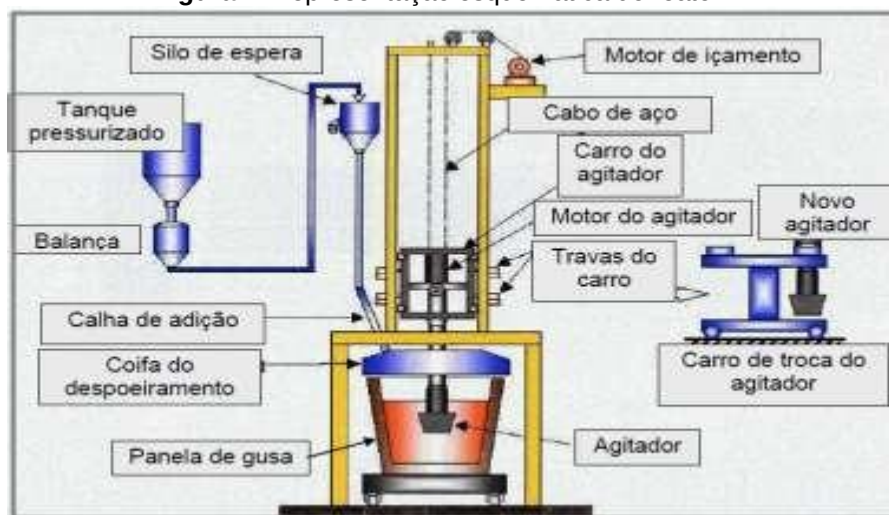
Figura 6 - Tipos de dessulfuração em panela de transferência.



Fonte: Kirmse (2006).

O *Kanbara Reactor* (KR) exemplificado na Figura 7, consiste em um reator projetado para alcançar elevadas taxas de remoção de enxofre do gusa por meio de intensa agitação mecânica (CORTELETTI JUNIOR, 2022). O sistema utiliza um *impeller*, que é um agitador metálico fabricado em aço carbono e protegido externamente por revestimento refratário. Esse dispositivo é mergulhado no banho metálico e opera, em média, a cerca de 120 rpm. A turbulência gerada favorece de maneira significativa o contato entre o metal líquido e o agente dessulfurante, acelerando a cinética das reações e aumentando a eficiência global do processo. Dessa forma, o KR é capaz de produzir gusa com teores extremamente baixos de enxofre. A forte agitação promovida pelo *impeller*, somada à utilização de dessulfurantes com granulometria reduzida, contribui para eliminar ou reduzir os fatores que limitariam a reação controlada por transporte de massa, permitindo que a dessulfuração ocorra de forma rápida e eficaz (KIRMSE, 2006).

Figura 7: Representação esquemática do reator KR.



Fonte: Kirmse (2006).

O procedimento de dessulfuração na unidade KR ocorre de maneira sequencial. Inicialmente, o gusa é pesado no carro-torpedo e, em seguida, transferido para a estação de tratamento. Ao chegar ao local, é coletada uma amostra para determinação da composição química no laboratório. Depois disso, a escória existente na superfície é removida e o agente dessulfurante é introduzido no banho, que é então submetido à agitação mecânica por aproximadamente 20 minutos.

A quantidade de agente dessulfurante aplicada varia de acordo com fatores operacionais, tais como: temperatura do ferro-gusa líquido, teor inicial de enxofre, teor final requerido e massa total do metal.

Concluída a etapa de agitação, realiza-se uma nova amostragem para verificar a composição final, e a escória formada é novamente retirada, evitando que ocorra retorno de enxofre ao metal durante o refino subsequente. Caso o nível de enxofre estipulado não seja atingido, o ferro-gusa deve passar por um novo ciclo de tratamento.

Outro processo de dessulfuração amplamente empregado na fabricação de aços durante o refino secundário é processo em forno-panela. Este processo tem como principais funções o ajuste fino da composição química, o controle da temperatura, a homogeneização do banho metálico e a melhoria da limpeza do aço. Nesse equipamento, o aço líquido proveniente do refino primário é tratado sob uma escória sintética cuidadosamente controlada, sendo promovida agitação do banho, geralmente por injeção de gás inerte, o que intensifica as reações metal–escória e favorece a remoção de elementos indesejáveis (COLETI, 2015)

No forno-panela, a manutenção e o ajuste da temperatura do aço líquido ocorrem principalmente por meio do aquecimento elétrico por arco, utilizando eletrodos de grafite posicionados acima da panela. A passagem de corrente elétrica entre os eletrodos e o banho metálico gera calor por efeito Joule e arco elétrico, permitindo elevar ou manter a temperatura do aço de forma controlada. Esse sistema possibilita compensar as perdas térmicas ocorridas durante o transporte do aço desde o refino primário e durante as próprias operações metalúrgicas realizadas na panela (COLETI, 2015).

Um dos processos de dessulfuração mais utilizados no forno-panela é a injeção de agente dessulfurante diretamente no banho metálico. De acordo com Silva (2012), com base nas considerações de Takano (1997), o processo consiste no transporte pneumático do reagente até o interior do aço líquido, utilizando nitrogênio como gás de arraste. A injeção é realizada por meio de uma lança posicionada verticalmente, atingindo aproximadamente 2,5 m de profundidade, com taxas de alimentação que variam entre 30 e 60 kg/min. Essa operação promove intensa agitação do banho e amplia a área de contato entre o metal e a escória, acelerando a cinética de remoção do enxofre.

A eficiência da dessulfuração no forno-panela está diretamente relacionada à composição da escória, que deve apresentar elevada basicidade, alta atividade de CaO e baixos teores de óxidos oxidantes, favorecendo a formação de sulfeto de cálcio e aumentando a capacidade sulfeto do sistema (NOLASCO, 2005; RIZZO, 2008). O tempo total de tratamento normalmente varia entre 10 e 20 minutos, dependendo do teor inicial

de enxofre e da especificação final requerida. Conforme destaca Silva (2012), a geometria das placas favorece a homogeneização do metal, reduz a formação de zonas mortas e facilita a remoção da escória ao término da operação.

Dessa forma, a dessulfuração em forno-placa constitui uma etapa estratégica do refino secundário, permitindo a obtenção de aços com baixos teores de enxofre e elevado controle metalúrgico, desde que sejam adequadamente controladas a agitação, a composição da escória e as condições operacionais do processo (COLETI, 2015).

3.2.3 Escórias

As escórias desempenham um papel fundamental nos processos metalúrgicos, sendo formadas com dois objetivos principais. O primeiro é reter os óxidos e outros compostos indesejáveis presentes nos minérios que estão sendo refinados. O segundo objetivo é capturar compostos formados a partir das impurezas que se deseja remover dos metais em processo de refino (COSTA e SILVA, 2023).

Essas funções tornam as características das escórias extremamente importantes para a eficiência dos processos metalúrgicos. Ao contrário de serem subprodutos que ocorrem de forma descontrolada, as escórias precisam ter suas propriedades cuidadosamente ajustadas para garantir a eficiência do processo. Propriedades como viscosidade, ponto de fusão, densidade e tensão superficial devem ser rigorosamente controladas para assegurar a remoção eficaz das impurezas e a separação adequada dos compostos indesejáveis do metal refinado. Para alcançar essas características desejadas, são realizadas adições de fundentes e formadores de escória em praticamente todos os processos metalúrgicos (COSTA e SILVA, 2023).

Além de suas funções primárias, as escórias têm como objetivo proteger o metal do contato com o ambiente, minimizando a oxidação e outras reações adversas. As escórias desempenham um papel crucial no controle das perdas térmicas do metal durante o processo de refino, a Tabela 2 sugere composições típicas de escórias de acordo com o

equipamento. Dessa forma, as escórias não apenas contribuem para a pureza do metal produzido, mas também para a eficiência térmica e a proteção do material durante a fabricação (COSTA e SILVA, 2023).

Tabela 2: Composições típicas de escórias de processos siderúrgicos.

Escória	Composição Química (% peso)					
	SiO ₂	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	MgO	Outros
Alto Forno	30-40	35-45	-	12-18	03-08	MnO
Conversor	10-20	40-50	10-25	-	04-10	MnO, P ₂ O ₃
Forno Elétrico	15-20	60-65	<1.0	<3.0	05-10	CaF ₂

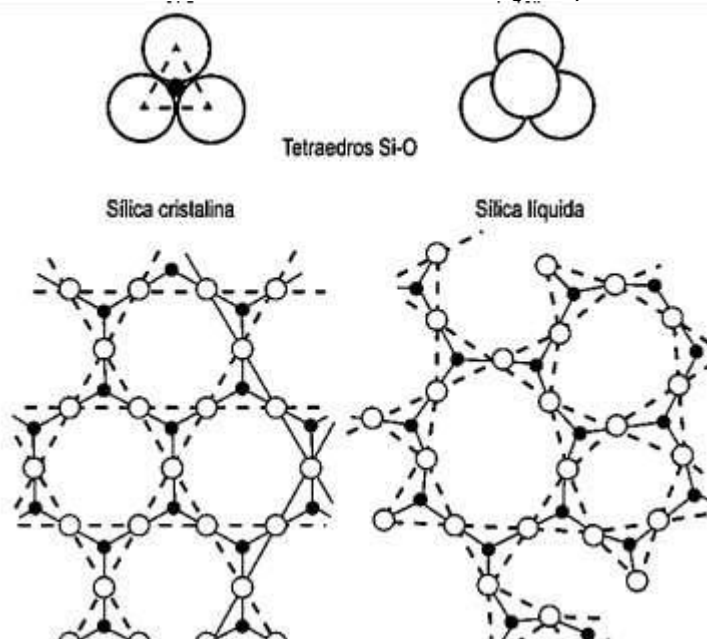
Fonte: Adaptado de Costa e Silva (2023).

Embora a descrição do comportamento dos solutos em metais líquidos seja relativamente simples, a descrição do comportamento dos diferentes solutos em escórias industriais continua a ser um desafio. Isso ocorre porque essas escórias raramente são diluídas e possuem uma estrutura líquida complexa. Além disso, mesmo em condições de alta temperatura, muitas escórias ainda apresentam pequenas quantidades de fases sólidas não totalmente dissolvidas. Essas fases podem ficar na interface metal–escória e influenciar o processo, reduzindo a mobilidade dos íons e dificultando as reações de remoção de impurezas. Assim, a presença de sólidos interfere no transporte, na reatividade e na eficiência geral das etapas de refino (ARAÚJO, 2005; VIANA e SANTOS, 2009).

Compreender a estrutura das escórias líquidas pode ser essencial para a formulação de modelos de solução que eventualmente possam descrever com precisão o comportamento termodinâmico dessas escórias. As escórias líquidas geralmente são condutoras elétricas, embora muitos de seus constituintes não conduzam eletricidade no estado sólido. Isso sugere que as escórias líquidas contêm íons positivos (cátions) como Ca²⁺, Mg²⁺ e Fe²⁺, e íons negativos (ânions) como O²⁻, PO₄³⁻ e SiO₄⁴⁻ (COSTA e SILVA, 2023).

É aceito que, similarmente às estruturas das fases sólidas da SiO₂, o silício se coordena com quatro O²⁻, formando SiO₄⁴⁻ com estrutura de tetraedro, conforme Figura 8.

Figura 8: Estrutura do SiO_2 (círculos pretos: átomos de silício e círculos brancos: átomos de oxigênio).



Fonte: COSTA e SILVA (2023).

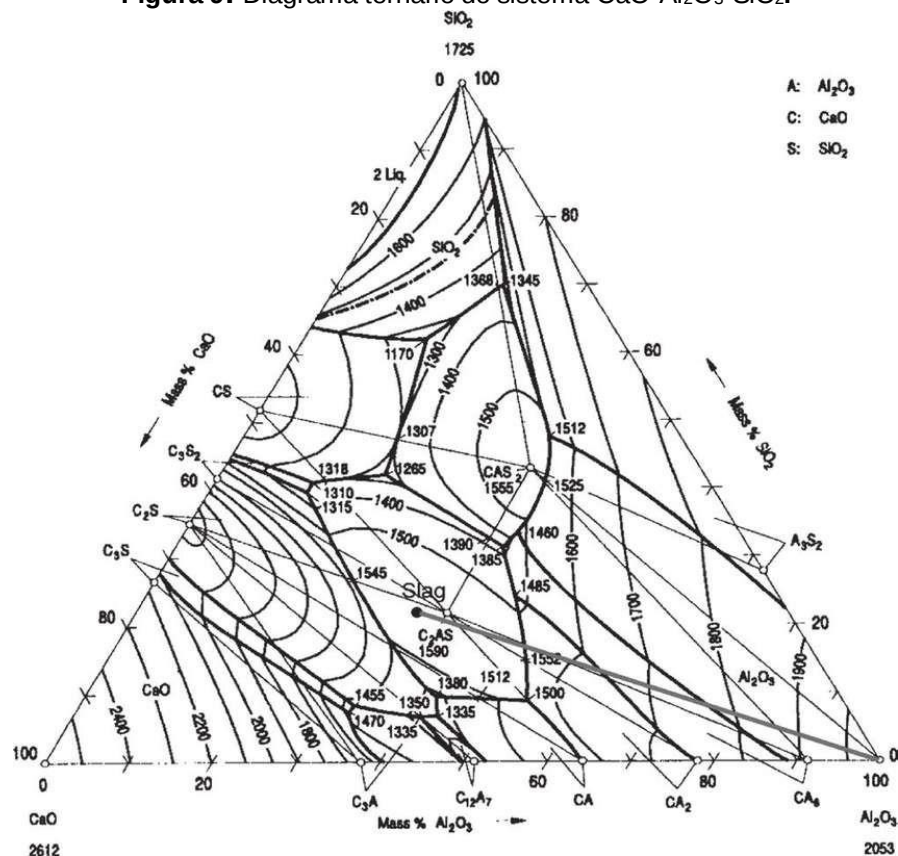
Para que essa estrutura seja compatível com a estequiometria, é evidente que os vértices dos tetraedros devem ser compartilhados, conforme ilustrado na Figura 4. No modelo proposto, o processo de fusão da sílica envolve a desorganização de uma estrutura ordenada de tetraedros, resultando na formação de redes de tetraedros com certa mobilidade relativa. Esse rearranjo explica a elevada viscosidade da sílica líquida (COSTA e SILVA, 2023).

Portanto, a descrição do comportamento dos solutos em metais líquidos é relativamente simples, mas a compreensão das escórias industriais é mais complexa devido à sua estrutura não diluída. As escórias líquidas, que geralmente são condutoras elétricas, contêm íons como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , O^{2-} , PO_4^{3-} e SiO_4^{4-} . No estado líquido, o silício forma tetraedros de SiO_4^{4-} , com vértices compartilhados para compatibilidade estequiométrica. A fusão da sílica desorganiza essa estrutura ordenada, resultando em redes de tetraedros com alguma mobilidade relativa, o que explica a elevada viscosidade da sílica líquida. Assim, a estrutura das escórias líquidas é essencial para o desenvolvimento de modelos que descrevam seu comportamento termodinâmico de maneira precisa (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2023).

3.2.4 Diagramas Ternários

Os diagramas ternários, como o apresentado na Figura 9 são ferramentas gráficas poderosas usadas na análise de sistemas de três componentes. No contexto da análise termodinâmica de escórias dessulfurantes, esses diagramas permitem visualizar as interações entre os componentes principais das escórias, que geralmente incluem óxidos como CaO, SiO₂ e Al₂O₃. Cada vértice do triângulo representa um dos componentes em 100%, enquanto qualquer ponto dentro do triângulo mostra uma mistura específica desses componentes. Essa representação gráfica facilita a compreensão das relações entre os componentes e a identificação das proporções ideais para a formação de escórias eficientes (VIANA e SANTOS, 2009).

Figura 9: Diagrama ternário do sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂.



Fonte: SLAG ATLAS (1995)

A composição típica de escórias dessulfurantes inclui CaO, SiO₂ e Al₂O₃, entre outros componentes. Através dos diagramas ternários, é possível visualizar como essas

substâncias interagem em diferentes proporções. Isso permite prever a formação de fases líquidas e sólidas, que são cruciais para o desempenho das escórias. Por exemplo, uma composição com alto teor de CaO pode promover a formação de fases líquidas, que são mais eficientes na captura de enxofre (VIANA e SANTOS, 2009).

A visualização das interações entre componentes em diagramas também permite a identificação de cooperação entre diferentes aditivos. Por exemplo, a adição de pequenas quantidades de outros óxidos pode melhorar significativamente a performance das escórias. Os diagramas ternários ajudam a identificar essas sinergias e a formular escórias mais eficazes (BIELEFELDT, 2006).

3.2.5 Simulação Computacional

O FactSage é um *software* de termodinâmica computacional amplamente utilizado na indústria siderúrgica para modelar e simular processos metalúrgicos. Na formulação de escórias dessulfurantes, o FactSage desempenha um papel ao permitir a análise das reações químicas e das condições de equilíbrio em sistemas complexos. Este software combina dados pré-existentes estabelecidos a partir de dados experimentais e modelos de soluções, para prever o comportamento das escórias em diferentes condições de processo (CAMATA *et al.*, 2017).

Uma das principais vantagens do FactSage é sua capacidade de simular a distribuição de fases em função da composição química e da temperatura. Por meio dessas simulações, torna-se possível prever o comportamento das escórias durante o processo de dessulfuração, incluindo a identificação das fases líquidas e sólidas presentes, bem como a avaliação da capacidade de remoção de enxofre do sistema (LI *et al.*, 2006).

O software permite a análise da interação entre escórias e metal líquido, aspecto crítico nos processos de dessulfuração, uma vez que a eficiência da remoção do enxofre depende diretamente das reações entre os óxidos da escória e o enxofre dissolvido no

aço. A modelagem dessas interações auxilia na determinação das condições operacionais mais favoráveis para maximizar a dessulfuração (CAMATA *et al.*, 2017).

A simulação computacional no FactSage envolve, de forma geral, a inserção das composições iniciais das escórias e do metal, seguida da definição das condições de processo, como temperatura e pressão. A partir dessas informações, o software executa cálculos termodinâmicos para prever a distribuição de fases e as reações químicas de equilíbrio. Os resultados são apresentados na forma de tabelas e diagramas, facilitando a análise e a interpretação dos dados obtidos (CAMATA *et al.*, 2017).

Uma aplicação relevante do FactSage é a otimização da composição química das escórias dessulfurantes. Ao simular diferentes composições e condições de processo, é possível identificar a formulação que oferece a melhor performance em termos de captura de enxofre. Isso não só melhora a qualidade do aço produzido, mas também pode resultar em economias significativas ao reduzir o consumo de materiais e a necessidade de ajustes no processo (LI *et al.*, 2006).

Além disso, o software pode ser empregado para avaliar o impacto de aditivos na performance das escórias dessulfurantes. Por exemplo, a adição de pequenas quantidades de óxidos de magnésio ou titânio pode alterar significativamente a capacidade de captura de enxofre das escórias. Ao simular essas adições, os engenheiros podem avaliar os benefícios e os possíveis impactos negativos (CAMATA *et al.*, 2017).

Outra aplicação importante do FactSage é a previsão de problemas operacionais. Por exemplo, a formação de fases sólidas indesejáveis pode causar problemas no processo de dessulfuração. Ao identificar essas fases em simulações, é possível ajustar a composição das escórias ou as condições de processo para evitar esses problemas. Isso resulta em um processo de produção mais estável e eficiente. Novos materiais e técnicas podem ser testados virtualmente antes de serem implementados na prática. Isso acelera o desenvolvimento de novas tecnologias e processos, permitindo que a indústria siderúrgica continue a evoluir e a melhorar (VIANA e SANTOS, 2009).

A capacidade do FactSage de integrar dados experimentais com modelos termodinâmicos avançados torna-o uma ferramenta indispensável na pesquisa e desenvolvimento de escórias dessulfurantes. Ao fornecer uma compreensão detalhada das reações químicas e das condições de equilíbrio, o FactSage ajuda a otimizar a formulação das escórias e a melhorar a eficiência do processo de produção de aço (LI *et al*; 2006).

3.2.5.1 Simulação de de Escórias Dessulfurantes

A simulação computacional de escórias dessulfurantes constitui uma ferramenta essencial para a compreensão e otimização dos processos de refino secundário, pois permite prever, com base em princípios termodinâmicos rigorosos, o comportamento das fases envolvidas e a eficiência das reações químicas. Nesse contexto, destaca-se o módulo FACT (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics), integrante do software FactSage, amplamente empregado em estudos metalúrgicos e de engenharia de materiais (BALE, 2020).

O módulo FACT opera com base no princípio da minimização da energia livre de Gibbs, sendo capaz de determinar o estado de equilíbrio termodinâmico de sistemas multicomponentes a partir das condições iniciais de massa, temperatura e pressão. Diferentemente de abordagens baseadas exclusivamente em reações estequiométricas isoladas, o FACT considera simultaneamente todas as fases possíveis — sólidas, líquidas e gasosas — selecionadas pelo usuário, identificando a combinação termodinamicamente mais estável para as condições impostas (BALE, 2020).

Na simulação de escórias dessulfurantes, são inicialmente definidas as quantidades e composições dos constituintes do sistema, incluindo o metal líquido contendo enxofre (Fe-S), os óxidos formadores de escória (CaO, Al_2O_3 , MgO, SiO_2 , entre outros) e, quando aplicável, fases gasosas. Em seguida, são selecionadas as bases de dados termodinâmicas adequadas, que fornecem os parâmetros necessários para o cálculo das

energias livres, entalpias, entropias e atividades químicas das espécies envolvidas (CAMATA *et al.*, 2017; BALE, 2020).

Uma das principais vantagens do módulo FACT é o tratamento de soluções reais por meio de modelos termodinâmicos não ideais, nos quais as atividades dos componentes dependem da composição e da temperatura do sistema. Essa abordagem é particularmente relevante para escórias dessulfurantes, cujo desempenho está diretamente associado à atividade do CaO e à capacidade de estabilização do enxofre na forma de sulfetos, como o CaS. Assim, o módulo FACT possibilita avaliar quantitativamente o efeito da composição da escória sobre a termodinâmica da reação de dessulfuração (BALE, 2020).

Além disso, o FACT permite identificar as fases de equilíbrio formadas, como escória líquida, inclusões sólidas e compostos sulfurados, bem como prever a distribuição do enxofre entre o metal e a escória. Esses resultados fornecem subsídios importantes para a avaliação da eficiência do processo e para a comparação entre diferentes formulações de escórias dessulfurantes.

Dessa forma, o uso do módulo FACT na simulação computacional de escórias dessulfurantes representa uma ferramenta robusta de apoio ao desenvolvimento e à otimização de práticas industriais de dessulfuração, contribuindo para a redução de custos experimentais, o aumento da eficiência do refino secundário e o aprofundamento da compreensão dos fenômenos termodinâmicos envolvidos no processo.

3.3 BASICIDADE

A basicidade na metalurgia refere-se à proporção entre componentes básicos e ácidos nas escórias metálicas. Este conceito é essencial para determinar propriedades como a eficiência na extração de metais e a qualidade do aço. Basicidade primária também conhecida como binária e secundária são categorias distintas que desempenham papéis

complementares na refinaria de metais. Entender suas diferenças e aplicações é crucial para otimizar processos e alcançar resultados desejados (NOLASCO, 2005).

Basicidade binária é a razão do teor inicial do componente básico, óxido de cálcio (CaO), e o componente ácido, dióxido de silício (SiO₂) como pode ser visto na Equação 5. Este equilíbrio é vital para controlar a viscosidade da escória e sua capacidade de dissolver impurezas do metal fundido. Um equilíbrio adequado facilita a formação de escórias fluidas e homogêneas, essenciais para a remoção eficaz de impurezas (SANTOS, 2021).

$$BB = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \quad \text{Eq.(10)}$$

Nesse contexto, o índice de basicidade de aciaria ou basicidade quaternária (BQ) refere-se ao ajuste da composição da escória após a fusão inicial, durante as etapas de refinamento. Esta fase é crucial para eliminar impurezas residuais que não foram removidas durante a fusão. Ela pode ser ajustada adicionando componentes básicos ou ácidos, conforme necessário, sendo a mais comum a Equação 6. Essa habilidade de ajuste é vital para melhorar a pureza do metal final e suas propriedades mecânicas (NOLASCO, 2005).

$$BQ = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad \text{Eq.(11)}$$

Os fatores que a influenciam incluem a composição química dos materiais de alimentação, a temperatura de operação e o tempo de residência da escória no forno. Controlar esses fatores é crucial para manter uma basicidade ideal que favoreça a eficiência do processo. Métodos de medição da basicidade primária envolvem análises químicas precisas dos componentes da escória, utilizando técnicas como espectrometria de fluorescência de raios X (XRF). Esses métodos fornecem dados essenciais para ajustes rápidos durante a fusão (ABREU *et al*; 2012).

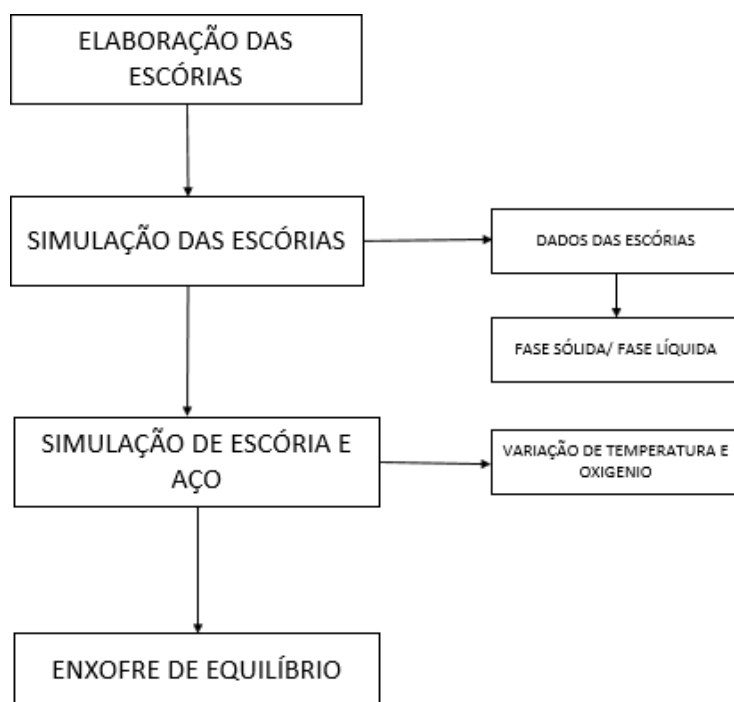
A importância da basicidade reside na sua capacidade de afetar diretamente a eficiência do processo metalúrgico e a qualidade do produto final. Uma basicidade bem controlada

garante que as impurezas sejam removidas de forma eficaz, resultando em metais mais puros e com melhores propriedades mecânicas. Além disso, o controle da basicidade ajuda a reduzir custos operacionais ao otimizar o uso de materiais e energia durante o processo (NOLASCO, 2005).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento deste estudo foi seguido os passos descritos na Figura 10.

Figura 10: Fluxograma simplificado de desenvolvimento do estudo.



Fonte: Autor (2025).

4.1 ESCÓRIAS

Para realizar as análises deste estudo foram avaliadas 5 composições químicas de diferentes escórias dessulfurantes, as variações foram feitas nas composições de óxido de cálcio (CaO), dióxido de silício (SiO₂), óxido de alumínio (Al₂O₃), óxido de magnésio (MgO) e fluoreto de cálcio (CaF₂) com o auxílio do diagrama ternário CaO, Al₂O₃, SiO₂. As composições selecionadas estão dispostas na Tabela 3.

Tabela 3: Escórias elaboradas para o estudo.

Teores (%)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaF ₂	Total
Escória 1	42	4	38	8	8	100
Escória 2	45	4	35	8	8	100
Escória 3	47	4	33	8	8	100
Escória 4	49	4	31	8	8	100
Escória 5	60	4	20	8	8	100

Fonte: Autor (2025).

Foram elaboradas escórias sintéticas aumentando-se os teores de CaO em detrimento da adição de alumina.

4.2 AÇO

Foram elaboradas simulações das escórias para a produção de um aço SAE 1020 de composição especificada na Tabela 4.

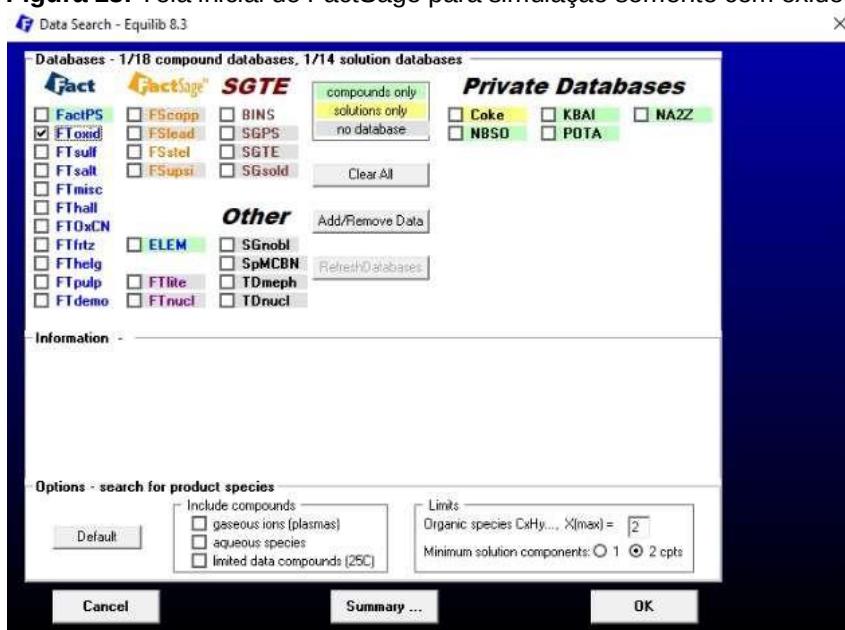
Tabela 4: Composição química inicial do aço utilizado nos experimentos.

Composição (% em peso)						
C	Mn	Si	P	S	Al	Fe
0,2	0,65	0,25	0,03	0,0080	0,15	98,712

Fonte: Autor (2025).

Durante as simulações foram considerados teores de oxigênio dissolvido no aço com 10ppm, 100ppm e 1000ppm. Para o cálculo foi subtraído a adição de oxigênio do balanço de ferro na composição do aço.

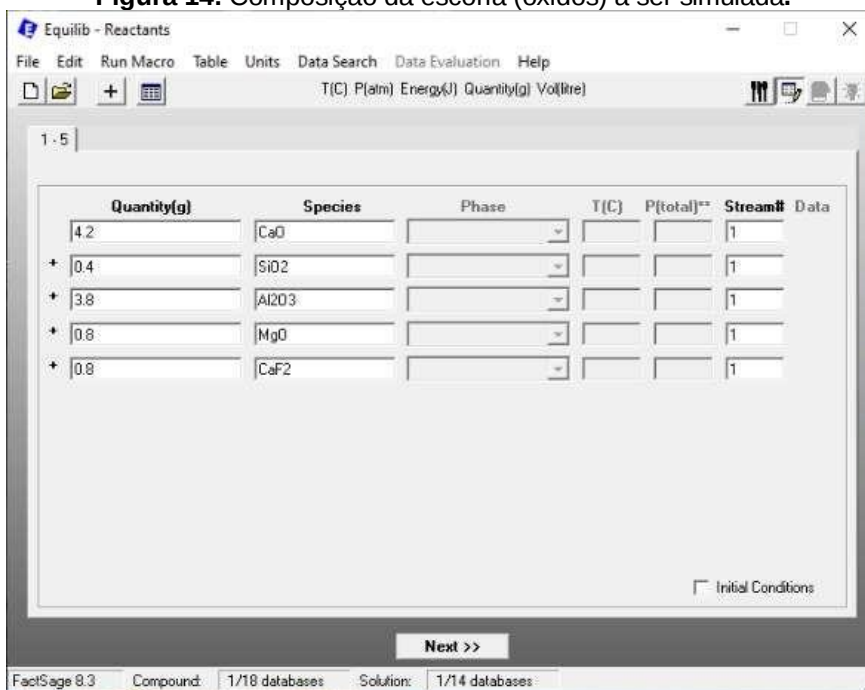
Figura 13: Tela inicial do FactSage para simulação somente com óxidos.



Fonte: Autor (2025).

Em seguida foi inserida a composição de cada escória simulada como representado na Figura 14.

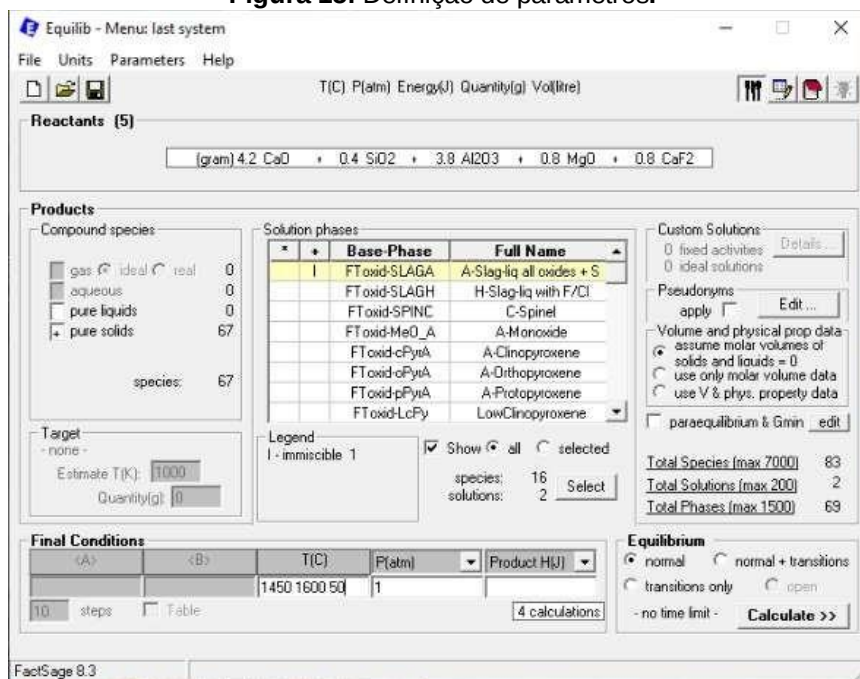
Figura 14: Composição da escória (óxidos) a ser simulada.



Fonte: Autor (2025).

Com a composição definida foram inseridos os dados de entrada como temperatura inicial (1500°C), temperatura final (1600°C) e o intervalo (50°C) e definir as fases da solução a serem analisadas (FToxid-SLAGA) como representado na Figura 15.

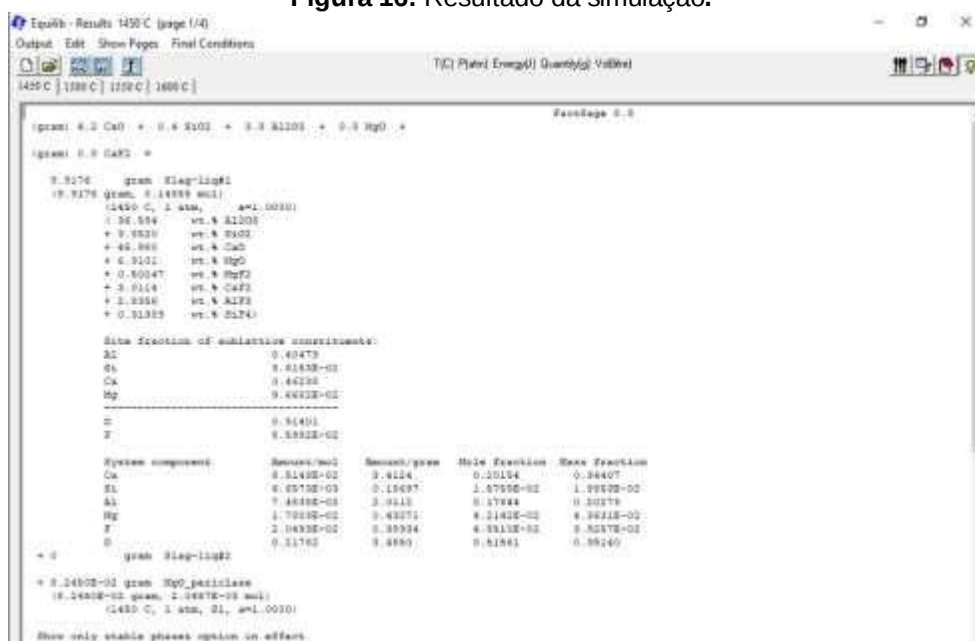
Figura 15: Definição de parâmetros.



Fonte: Autor (2025).

Desta forma, obtiveram-se os resultados das fases nas diferentes temperaturas por meio de um relatório simplificado que pode ser visto na Figura 16.

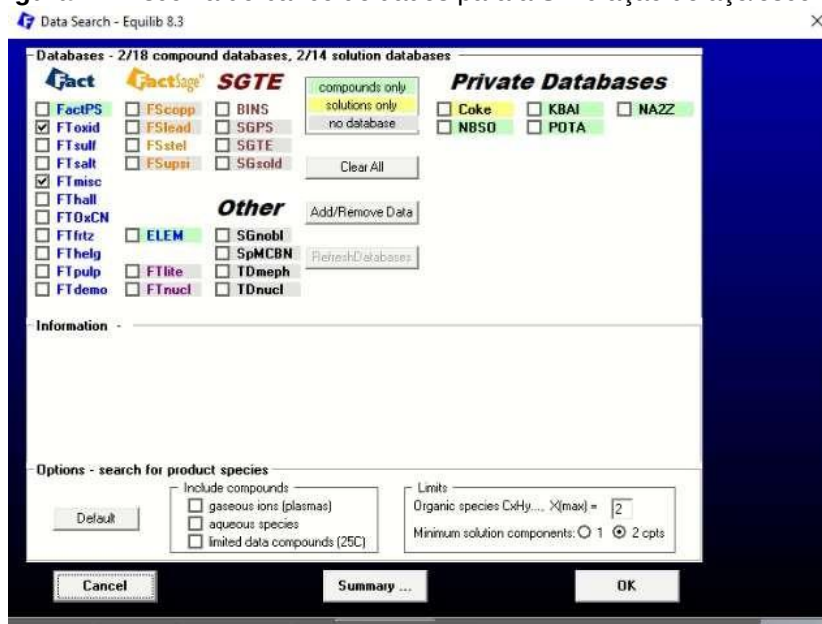
Figura 16: Resultado da simulação.



Fonte: Autor (2025).

Para a simulação da mistura aço/escória, o processo foi realizado de forma análoga, com excessão de se fazer uma combinação dos bancos de dados FToxid e FTmisc como representado na Figura 17.

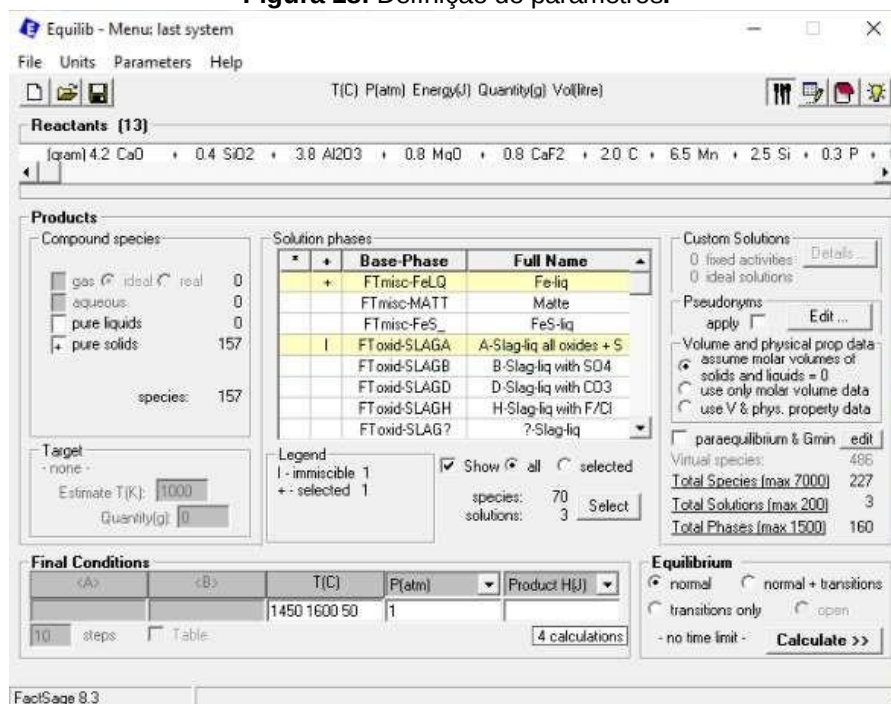
Figura 17: Escolha do banco de dados para a Simulação de aço/escória.



Fonte: Autor (2025).

Na seleção dos parâmetros o processo foi similar, com exceção na escolha das fases, onde se fez necessário a escolha do parâmetro FTmisc-FeLQ para avaliação do comportamento da mistura como representado na Figura 18.

Figura 18: Definição de parâmetros.



Fonte: Autor (2025).

Dessa forma, primeiro foram avaliadas as propriedades das escórias e na sequência uma segunda simulação considerando o equilíbrio aço mais a escória. Para essa segunda simulação foi considerada uma proporção de 10g de escória para 1kg (1000g) de aço com o objetivo de se determinar o enxofre de equilíbrio (S_{eq}), com diferentes quantidades de oxigênio dissolvido, de 10 ppm, 100 ppm e 1.000 ppm. As Tabelas 5 e 6 mostram as massas dos elementos do aço e dos componentes das escórias utilizadas como dados de entrada para as simulações.

Tabela 5: Massas dos elementos químicos do aço SAE 1020 inseridos no FactSage para 10, 100 e 1000ppm de oxigênio dissolvido.

Quantidade de O	C (g)	Mn (g)	Si (g)	P (g)	S (g)	Al (g)	O (g)	Fe (g)
10ppm	2,000	6,500	2,500	0,300	0,080	1,500	0,010	987,110
100ppm	2,000	6,500	2,500	0,300	0,080	1,500	0,100	987,020
1000ppm	2,000	6,500	2,500	0,300	0,080	1,500	1,000	986,120

Fonte: Autor (2025).

Tabela 6: Massas dos componentes das escórias utilizadas no FactSage como dado de entrada para as simulações em uma relação de 10g de escória para 1000g de aço.

Escória	CaO (g)	SiO ₂ (g)	Al ₂ O ₃ (g)	MgO (g)	CaF ₂ (g)	Total (g)
Escória 1	4,2	0,4	3,8	0,8	0,8	10,0
Escória 2	4,5	0,4	3,5	0,8	0,8	10,0
Escória 3	4,7	0,4	3,3	0,8	0,8	10,0
Escória 4	4,9	0,4	3,1	0,8	0,8	10,0
Escória 5	6,0	0,4	2,0	0,8	0,8	10,0

Fonte: Autor (2025).

Ao final, em cada simulação, os dados obtidos eram exportados para uma planilha eletrônica para posterior análise e discussão.

4.4 EFICIÊNCIA DE DESSULFURAÇÃO

Para se comparar a eficiência de dessulfuração foi realizado o cálculo segundo a Equação 12, de acordo com Corona *et. al.* (2022).

$$\%DeS = \frac{S_i - S_f}{S_i} * 100 \quad \text{Eq.(12)}$$

Onde S_i é a composição inicial de enxofre no aço e S_f a composição final encontrada via simulação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SIMULAÇÃO DAS ESCÓRIAS INICIAIS

A Tabela 7 ilustra os resultados obtidos dos parâmetros obtidos para as escórias iniciais obtidas após a simulação no programa FactSage.

Tabela 7: Parâmetros das escórias iniciais simuladas no FactSage.

Escória	Temp. (°C)	% Fração de liq.	% CaO no liq.	%CaO sol	%MgO sol.
Escoria 1 -1450	1450	99,176	45,980	0,000	0,825
Escória 1- 1500	1500	100,000	45,620	0,000	0,000
Escória 1- 1550	1550	100,000	45,620	0,000	0,000
Escória 1- 1600	1600	100,000	45,620	0,000	0,000
Escoria 2- 1450	1450	97,911	49,430	0,000	2,089
Escória 2- 1500	1500	98,753	49,031	0,000	1,247
Escória 2- 1550	1550	99,688	48,596	0,000	0,312
Escória 2- 1600	1600	100,000	48,452	0,000	0,000
Escoria 3- 1450	1450	97,038	51,789	0,000	2,963
Escória 3- 1500	1500	97,793	51,411	0,000	2,207
Escória 3- 1550	1550	98,649	50,989	0,000	1,351
Escória 3- 1600	1600	99,626	50,516	0,000	0,374
Escoria 4- 1450	1450	96,138	54,198	0,000	3,862
Escória 4- 1500	1500	96,828	53,834	0,000	3,172
Escória 4- 1550	1550	97,629	53,417	0,000	2,371
Escória 4- 1600	1600	98,562	52,939	0,000	1,438
Escoria 5- 1450	1450	70,929	55,246	23,761	5,310
Escória 5- 1500	1500	71,822	55,188	23,315	4,863
Escória 5- 1550	1550	72,932	55,159	22,726	4,341
Escória 5- 1600	1600	74,329	55,174	21,946	3,726

Fonte: Autor (2025).

Os parâmetros obtidos através da simulação e ilustrados na Tabela 7 mostram, para cada escória, nas diferentes temperaturas analisadas a quantidade fase líquida das escórias (%Fração de Liq.), também a concentração de CaO nessa fase líquida (%CaO no liq.) e ilustra também as fases sólidas formadas de CaO (%CaO sol) e MgO (%MgO sol.).

Pelos resultados obtidos, observa-se que com o aumento do teor de CaO nas escórias há uma redução da fração de líquido na escória. Fato possivelmente esperado, pois, de acordo com o diagrama ternário CaO-Al₂O₃-SiO₂ apresentado na Figura 9, o CaO possui temperatura de fusão superior ao do Al₂O₃. Logo, o incremento de CaO em detrimento ao Al₂O₃ faz com que a escória possua uma maior temperatura *líquidus*.

Da mesma maneira, observa-se a presença de MgO sólido em diversas composições, que indica uma saturação desse composto na fase líquida da escória e pode auxiliar, por exemplo, em um menor consumo de material refratário (GRILLO, 2015; LUZ *et al*; 2013). Além disso, o MgO pode também agir como um agente dessulfurante do aço, fazendo então com que o óxido auxilie o CaO na remoção de enxofre do banho metálico

5.2 SIMULAÇÃO ENTRE AÇO E ESCÓRIA

A Tabela 8 ilustra o resultado obtido para o enxofre de equilíbrio das escórias simuladas nas temperaturas de 1450, 1500, 1550 e 1600°C com 10, 100 e 1000ppm de oxigênio dissolvido no banho metálico.

Tabela 8: Enxofre de equilíbrio obtido para as escórias simuladas com 10, 100 e 1000ppm de enxofre dissolvido no banho de aço.

	Seq 10ppm O	Seq 100ppm O	Seq 1000ppm O
Escoria 1 -1450	0,77	0,95	10,50
Escória 1- 1500	2,08	2,57	22,40
Escória 1- 1550	3,32	4,07	29,50
Escória 1- 1600	5,12	6,21	36,70
Escoria 2- 1450	0,48	0,58	7,19
Escória 2- 1500	1,19	1,52	16,40
Escória 2- 1550	1,91	2,45	22,40
Escória 2- 1600	3,02	3,84	29,00
Escoria 3- 1450	0,33	0,41	5,56
Escória 3- 1500	0,83	1,05	13,20
Escória 3- 1550	1,22	1,63	18,30
Escória 3- 1600	1,97	2,61	24,30
Escoria 4-1450	0,21	0,28	4,28
Escória 4- 1500	0,53	0,71	10,40
Escória 4- 1550	0,80	1,05	14,80
Escória 4- 1600	1,19	1,65	20,00
Escoria 5- 1450	0,17	0,18	0,72
Escória 5- 1500	0,41	0,43	1,79
Escória 5- 1550	0,57	0,59	2,61
Escória 5- 1600	0,75	0,78	3,68

Fonte: Autor (2025).

A partir da análise da Tabela 8 é possível observar que a maior parte das escórias apresentou teor de enxofre de equilíbrio abaixo dos 10ppm objetivados. Apenas escórias com 1000ppm teor de oxigênio dissolvido no aço apresentaram valores maiores. Dessa forma, nota-se que o controle de elemento no processo de fabricação é primordial para obtenção de um metal com menor teor de enxofre de equilíbrio. Além disso, o programa mostra-se alinhado com esse efeito.

A Tabela 9 ilustra as eficiências de dessulfuração para as escórias calculadas a partir do enxofre de equilíbrio obtido na simulação do aço/escória. O metal possuía inicialmente 80ppm (0,0080%) de enxofre e a partir da equação 7 a eficiência teórica de dessulfuração foi calculada.

Tabela 9: Eficiência de dessulfuração teórica para as escórias simuladas com 10, 100 e 1000ppm de enxofre dissolvido no banho de aço.

	%DeS – 10ppm O	%DeS – 100ppm O	%DeS – 1000ppm O
Escoria 1 -1450	99,04	98,82	86,88
Escória 1- 1500	97,40	96,79	72,00
Escória 1- 1550	95,85	94,91	63,13
Escória 1- 1600	93,60	92,24	54,13
Escoria 2- 1450	99,41	99,27	91,01
Escória 2- 1500	98,51	98,10	79,50
Escória 2- 1550	97,61	96,94	72,00
Escória 2- 1600	96,23	95,20	63,75
Escoria 3- 1450	99,59	99,48	93,05
Escória 3- 1500	98,97	98,69	83,50
Escória 3- 1550	98,48	97,96	77,13
Escória 3- 1600	97,54	96,74	69,63
Escoria 4-1450	99,74	99,65	94,65
Escória 4- 1500	99,34	99,11	87,00
Escória 4- 1550	99,00	98,69	81,50
Escória 4- 1600	98,51	97,94	75,00
Escoria 5- 1450	99,78	99,78	99,10
Escória 5- 1500	99,48	99,46	97,76
Escória 5- 1550	99,29	99,26	96,74
Escória 5- 1600	99,06	99,02	95,40

Fonte: Autor (2025).

A Tabela 9 ilustra uma eficiência teórica acima de 90% de remoção de enxofre para a maioria das condições simuladas. Dessa maneira, é preciso pontuar que a simulação realizada pelo FactSage leva em conta apenas parâmetros termodinâmicos. Portanto, fatores cinéticos não são levados em conta. Então valores menores de eficiência podem ser encontrados quando realizados experimentos ou testes práticos. Diversos autores relatam uma diferença entre o valor simulado e o valor real de dessulfuração após o experimento físico. Os autores reportam que vários fatores podem interferir na eficiência de dessulfuração, dentre eles, a reatividade da cal, a granulometria da cal, a forma de adição da escória, a geometria do reator, o tipo de aquecimento do reator, a agitação do banho durante a dessulfuração (COLETI, 2015; GRILLO, 2015; PEZZIN *et.al*; 2020).

Pezzin *et. al*; 2020 a partir de simulações, utilizando o *Thermo-Calc*, analisou a influência da fração de sólido e líquido em escórias dos sistemas $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ e CaO-CaF_2 e comparou os resultados com a eficiência de dessulfuração de experimentos práticos

realizados em forno de indução a 1600°C. Os autores concluem que o aumento da fração de líquidos até cerca de 90% melhora a eficiência de dessulfuração. Os mesmos autores obtêm resultados de eficiência de dessulfuração real dos experimentos de 26% a 87% dependendo da composição da escória. Outros trabalhos, como Grillo (2015), Xu *et al*; (2016) e Matsuzawa e Harada (2013) encontraram resultados semelhantes.

5.3 BASICIDADES E EFICIÊNCIA DE DESSULFURAÇÃO

A Tabela 10 ilustra um copilado de dados do cálculo da basicidade binária e quaternária obtido sua relação com a eficiência de dessulfuração e também com a porcentagem de CaO na escória inicial e com a concentração de CaO na fase líquida da escória.

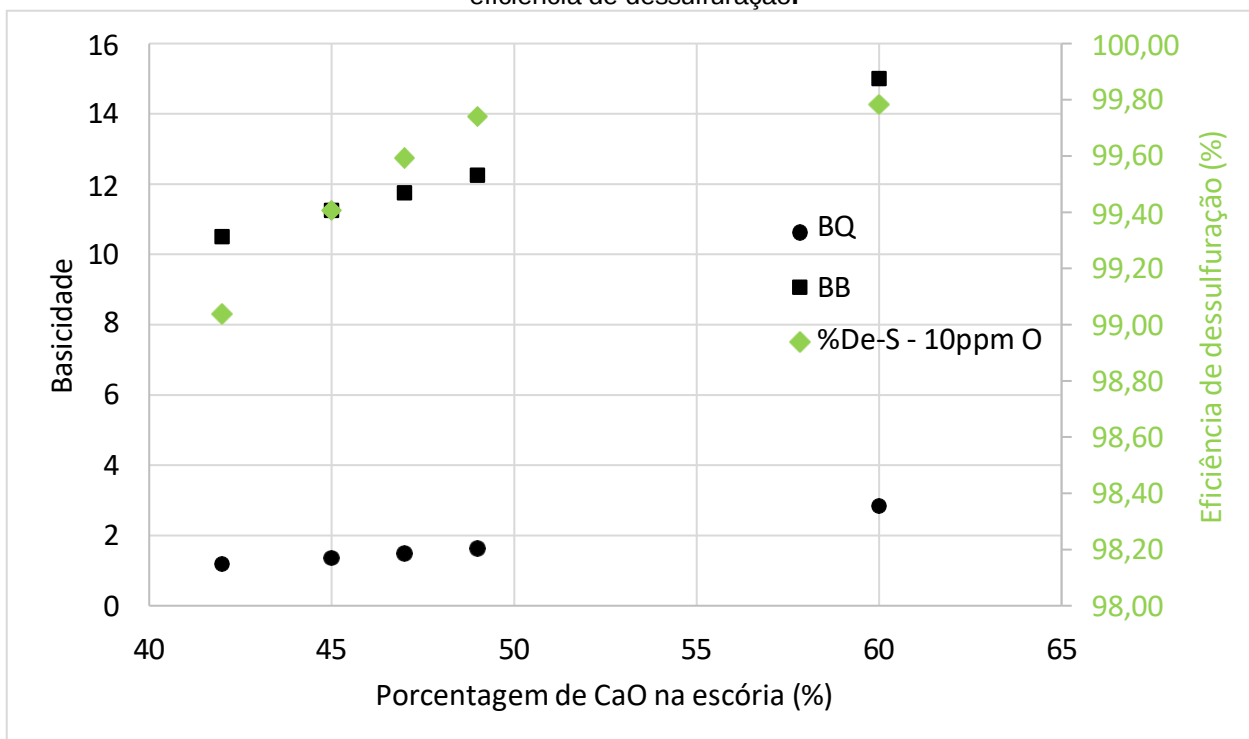
Tabela 10: Relação de basicidades binária (BB) e basicidade quaternária (BQ) com a eficiência de dessulfuração, porcentagem de CaO na escória e porcentagem de CaO na fase líquida da escória.

Escória	%De-S - 10ppm O	BB	BQ	%CaO na escória	% CaO na fase Líquida
Escória 1 - 1450°C	99,00	10,50	1,19	42,00	45,98
Escória 2 - 1450°C	99,40	11,25	1,35	45,00	49,43
Escória 3 - 1450°C	99,60	11,75	1,48	47,00	51,79
Escória 4- 1450°C	99,70	12,25	1,62	49,00	54,19
Escória 5 - 1450°C	99,80	15,00	2,83	60,00	55,25

Fonte: Autor (2025).

A Tabela 10 mostra que o aumento tanto da basicidade binária como da basicidade quaternária se mostrou diretamente proporcional ao aumento da eficiência de dessulfuração nas escórias simuladas. Isto é mais facilmente observado nas Figuras 19 e 20.

Figura 19: Relação da porcentagem de CaO na escória com as basicidades binária e quaternária e com eficiência de dessulfuração.



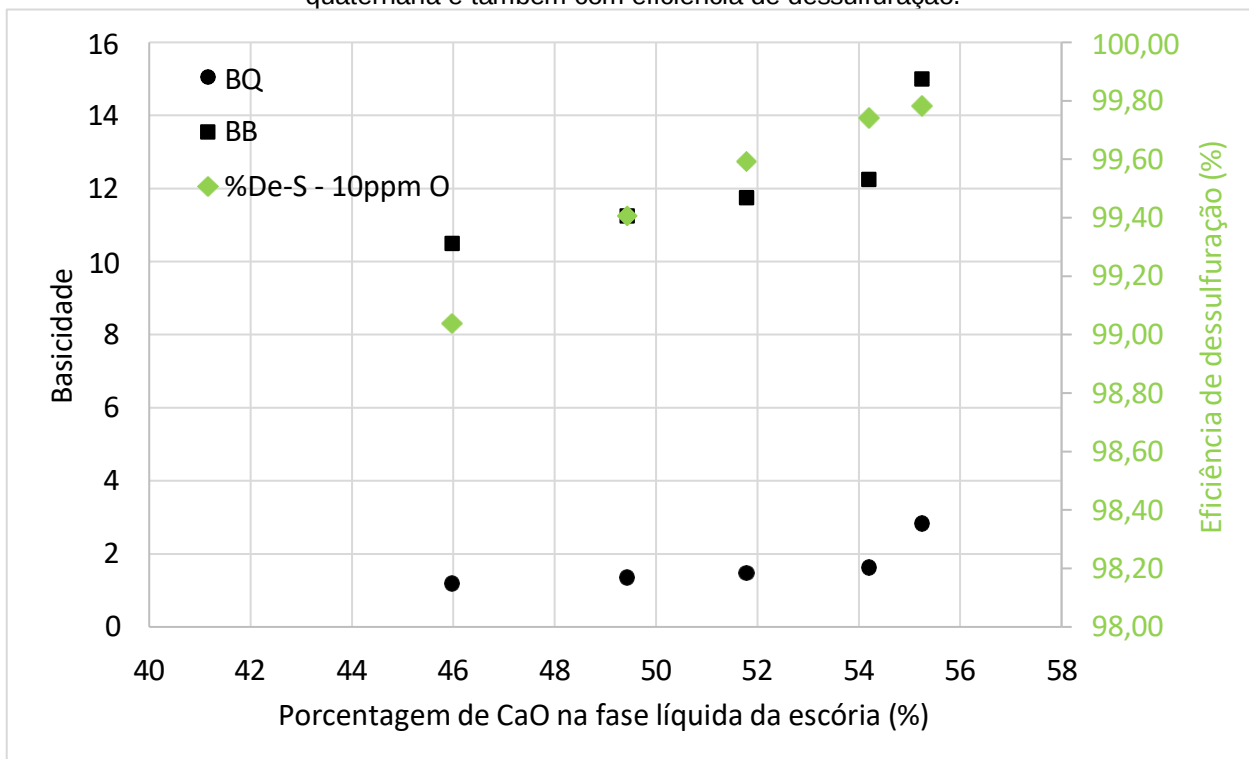
Fonte: Autor (2025).

Para a análise da influência da basicidade, a condição de temperatura de 1450°C e 10ppm de oxigênio dissolvido no aço foi escolhida pois apresentaram os menores teores de enxofre de equilíbrio, mas se comparar grupos de temperatura a 1500 1550 e 1600°C os resultados são semelhantes para as escórias analisadas conforme ilustrado na Tabela 9 e na Tabela 10.

Observa-se a partir da Figura 13 que, para as condições simuladas, um aumento da concentração de CaO nas escórias promoveu também um aumento da eficiência de dessulfuração.

Da mesma maneira, a elevação da basicidade binária de 10,50 para cerca de 15,00 aumentou a eficiência de dessulfuração de 99,0% para 99,8% nas escórias analisadas. No caso da basicidade quaternária, o parâmetro foi elevado de 1,19 para 2,83.

Figura 20: Relação da porcentagem de CaO na fase líquida da escória com as basicidades binária e quaternária e também com eficiência de dessulfuração.



Fonte: Autor (2025).

Para a relação da concentração de CaO disponível na fase líquida da escória com a basicidade e a eficiência de dessulfuração observa-se um comportamento semelhante ao anterior. É preciso destacar que um aumento da concentração de CaO na escória aumenta o teor de CaO na fase líquida até um ponto de saturação, em que a partir do mesmo começa a se obter fase sólida de CaO na composição, ou seja, a atividade de CaO a partir desse ponto será 1. ($a_{\text{CaO}} = 1$). Isso pode ser observado na Escória 5 que possui aproximadamente 70% de fração de líquido nas temperaturas analisadas e aproximadamente 20% de CaO saturado sólido. Comparando-se com as outras escórias que estão praticamente todas líquidas a Escória 5 apresenta melhores valores de eficiência.

Da mesma maneira, diversos estudos demonstram que escórias mais básicas apresentam maior eficiência de dessulfuração, devido ao maior impulso termodinâmico para formação de CaS e à melhor disponibilidade de óxidos básicos na fase líquida (ZHU *et al*; 2021;). Além disso, a literatura mostra que a saturação em MgO e CaO aumenta a

estabilidade da fase líquida e reduz a agressividade da escória ao refratário, sem prejudicar a capacidade de remoção de enxofre (TAKAHASHI *et al*; 2012).

5.4 EFEITO DO OXIGÊNIO DISSOLVIDO NO BANHO METÁLICO

A Tabela 11 apresenta um resumo dos dados obtidos de eficiência de dessulfuração teórica para as escórias estudadas a 1600°C.

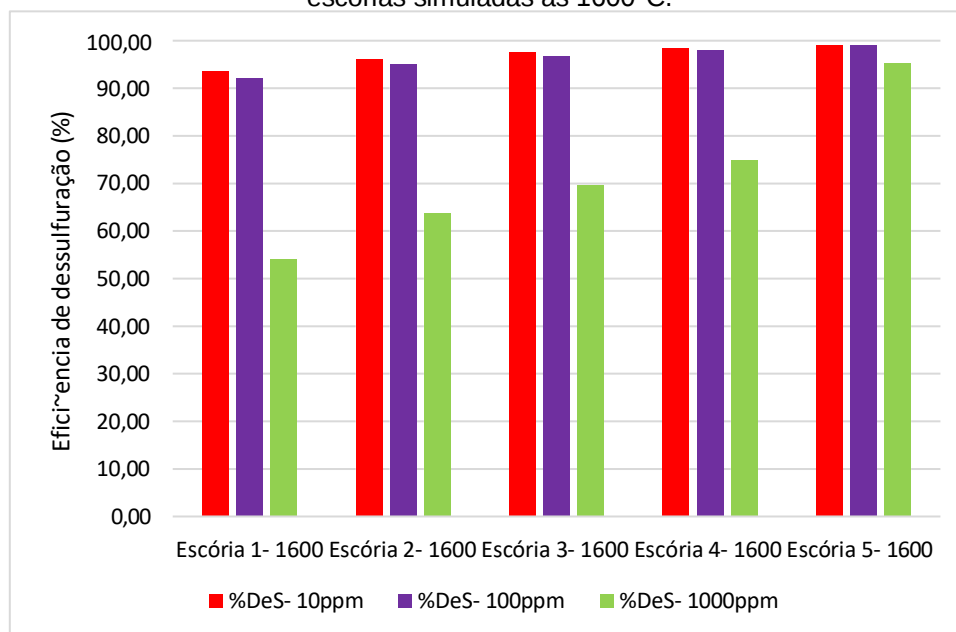
Tabela 11. Eficiência de dessulfuração teórica pelo aumento da quantidade de oxigênio dissolvido no aço a 1600°C nas escórias simuladas.

	%DeS- 10ppm	%DeS- 100ppm	%DeS- 1000ppm
Escória 1- 1600	93,60	92,24	54,13
Escória 2- 1600	96,23	95,20	63,75
Escória 3- 1600	97,54	96,74	69,63
Escória 4- 1600	98,51	97,94	75,00
Escória 5- 1600	99,06	99,02	95,40

Fonte: Autor (2025).

A partir da Tabela 11 fica simples mostrar os dados obtidos na Figura 21.

Figura 21. Eficiência de dessulfuração com a variação de oxigênio dissolvido no banho metálico para as escórias simuladas as 1600°C.



Fonte: Autor (2025).

Verifica-se a partir da Figura 21 que o aumento do oxigênio dissolvido no banho metálico influencia negativamente a eficiência de dessulfuração para todas as composições de escórias simuladas. A influência é discreta de 10 para 100ppm de oxigênio adicionado e bem mais expressiva na adição de 1000ppm. TOLEDO (2024) em seu trabalho destaca a importância de um elevado percentual de fase líquida e um baixo potencial de oxigênio gerado através de um ambiente redutor.

5.5 EFICIÊNCIA DE DESSULFURAÇÃO COM A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA

A relação entre a eficiência de dessulfuração e a temperatura pode ser observada no compilado da Tabela 12 e na Figura 16.

Tabela 12. Relação da temperatura com a eficiência de dessulfuração para a Escória 5

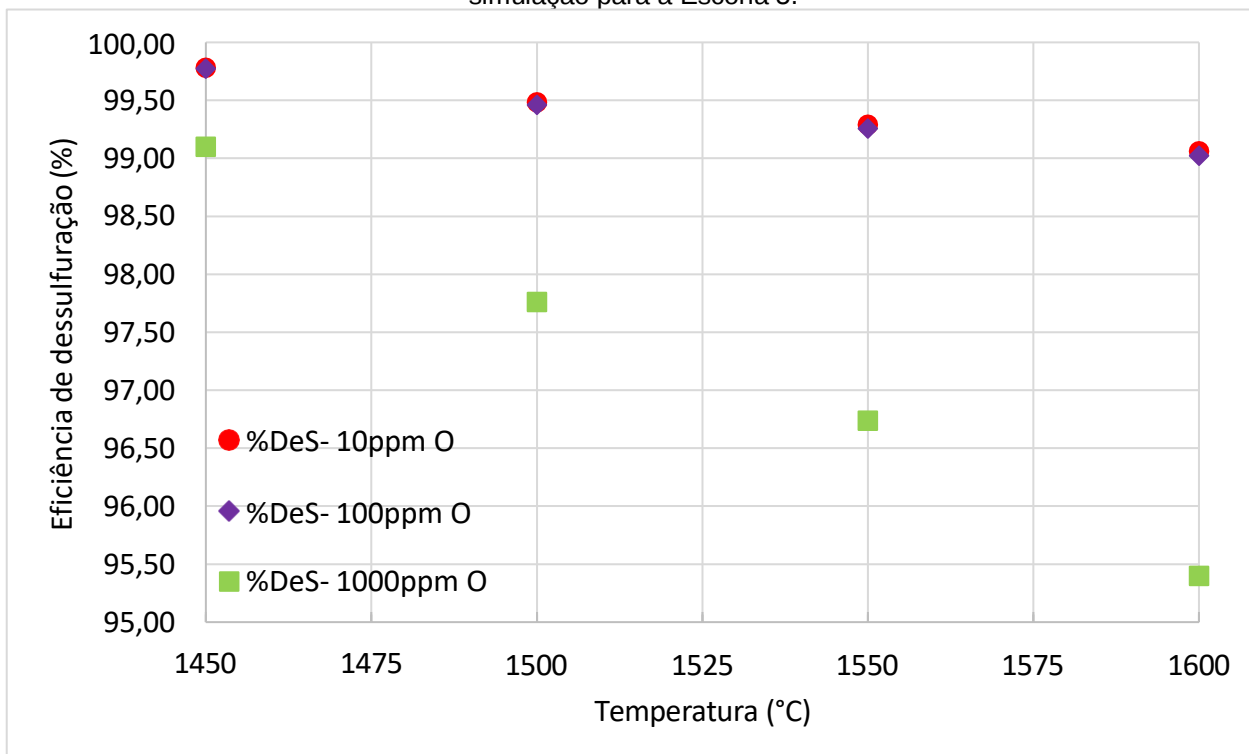
	Temperatura (°C)	%DeS- 10ppm O	%DeS- 100ppm O	%DeS- 1000ppm O
Escoria 5- 1450	1450	99,78	99,78	99,10
Escória 5- 1500	1500	99,48	99,46	97,76
Escória 5- 1550	1550	99,29	99,26	96,74
Escória 5- 1600	1600	99,06	99,02	95,40

Fonte: Autor (2025).

A Tabela 12 é um compilado das Tabelas 7 e 9 e foi montada para facilitar o entendimento acerca da influência da temperatura na eficiência de dessulfuração calculada para as escórias simuladas.

A Figura 16 ilustra a influência da temperatura na eficiência de dessulfuração.

Figura 22: Relação da eficiência de dessulfuração calculada com a variação da temperatura de simulação para a Escória 5.



Fonte: Autor (2025).

Observa-se a partir da Figura 22 que a temperatura, para as escórias simuladas, apresenta um comportamento inversamente proporcional à eficiência de dessulfuração. Ou seja, o aumento da temperatura como exemplificado na Figura 16 provoca uma diminuição da eficiência de dessulfuração, logo um maior teor final de enxofre no aço. Isso acaba por ser um fato inesperado pois a reação de dessulfuração por si é endotérmica, logo a temperatura deveria favorecer a remoção do enxofre. Entretanto, como a simulação é realizada com a presença de outros elementos tanto da composição do aço como na escória, esses talvez interfiram na reação de dessulfuração. Por outro lado, essa variação da eficiência pode ser considerada pequena e, portanto, não necessariamente significativa. Dessa forma, por exemplo, mesmo com esse impacto negativo observado nas simulações no programa, fatores cinéticos possivelmente serão preponderantes nesse caso e facilitaram a remoção do enxofre do banho metálico.

Da mesma maneira Jeong *et al*; (2022) estudaram a dessulfuração de aços inoxidáveis 316L acalmados ao silício com escórias do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Os

autores citam que o silício influencia negativamente a dessulfuração. Portanto, a presença de silício no aço pode ter interferido na dessulfuração.

6 CONCLUSÃO

A partir do trabalho realizado pode se concluir que:

1. A utilização de ferramentas computacionais pode prever o comportamento termodinâmico de escorificantes e economizar orçamento e tempo.
2. As simulações realizadas levam em conta apenas parâmetros termodinâmicos, outros fatores cinéticos podem interferir na eficiência de dessulfuração.
3. O aumento do teor de CaO até um ponto superior ao da saturação, ou seja, formação de CaO sólido, melhorou a eficiência de dessulfuração teórica calculada.
4. O CaO presente na fase líquida influenciou diretamente na eficiência de dessulfuração das escórias analisadas, assim como o aumento da basicidade binária e quaternária.
5. O aumento do teor de oxigênio dissolvido no metal influenciou negativamente a eficiência de dessulfuração teórica para todas as escórias e temperaturas analisadas. Essa influência é mais significativa para uma incorporação de 1000ppm de oxigênio
6. O aumento da temperatura desfavoreceu ligeiramente a eficiência de dessulfuração nas simulações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, L. D. de; GALAVOTE, T.; YAMANE, L. H.; SIMAN, R. R. **Agregado siderúrgico de escória de aciaria: potencialidades e entraves para o aproveitamento em países em desenvolvimento**. Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração, v. 21, 2024. Disponível em: <https://tecnologiamm.com.br/article/10.4322/2176-1523.20243018/pdf/tmm-21-e3018.pdf>. Acesso em: 6 ago. 2024.

BALE, Christopher W.; et al. **FactSage Macro Processing Manual**. Montréal: **Centre de Recherche en Calcul Thermochimique (CRCT)**, 2020. Disponível em: <https://www.crct.polymtl.ca/fact/Macros.htm>. Acesso em: 12 mai. 2025.

BIELEFELDT, W.; MORAES, C.; VILELA, A.; KLUJSZO, L.; FERNANDES, P. **Caracterização e estudo termodinâmico de inclusões do aço SAE 8620 produzido via aciaria elétrica**. Estudos Tecnológicos, v. 2, n. 2, p. 78–90, jul./dez. 2006.

CAMATA, R.; CORADINI, D. S. R.; OLIVEIRA, H. C. C. de; BERGER, A. P. L.; SAMPAIO, R. de A.; OLIVEIRA, J. R. de. **Utilização do FactSage no estudo da dessiliciação do ferro-gusa**. In: 48º Seminário de Aciaria, Fundição e Metalurgia de Não-Ferrosos. São Paulo: ABM, 2017. p. 802–813.

COLETI, J. L.; FARDIM, _ . **Uso do resíduo de mármore e aluminato de cálcio em escórias sintéticas dessulfurantes de aço**. Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração, v. 12, n. 3, p. 188–194, 2015.

CORONA, M. C.; DAGOSTINI, V. S.; ANDREATTA, V.; OLIVEIRA, J. R. de. **Influência da composição das escórias no processo de dessulfuração do aço na panela após o vazamento**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS – CBECiMat, Águas de Lindóia, SP, 2022

CORTELETTI JUNIOR, C. A. **Estudo comparativo entre dessulfuração via escória de topo e via reator Kambara**. 2022. 64 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Metalúrgica) – Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, 2022.

COSTA E SILVA, A. L. V. **Refino dos aços**. São Paulo: Blucher, 2023. 460 p.

COSTA E SILVA, A. L. V. **Notas de aula: Termodinâmica aplicada à aciaria**. 1998.

Freire, M. V.; Trujillo, J. J.; Costa e Silva, A.; Silva, S. L. C. **Um enfoque termodinâmico para o estudo do comportamento de refratários MgO-C na linha de escória de panelas para aço líquido**. Proceedings of the 47º Steelmaking Seminar, 2016.

FINARDI, J., **Revisão dos Processos e dos Reagentes para Dessulfuração de Ferro Líquido, Conferência Internacional sobre Dessulfuração e Controle de Inclusões da ABM**. Volta Redonda, RJ, 1997, pg 19-90.

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

GRILLO, F.F. **Estudo da Substituição da Fluorita por Alumina ou Sodalita e de Cal por Resíduo de Mármore em Escórias Sintéticas Dessulfurantes**. 2015. 156 folhas. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo – SP. 2015

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Siderurgia nacional passa por momento delicado. Por Redação Siderurgia Brasil**. Portal Siderurgia Brasil, 23 nov. 2023. Disponível em: <http://www.siderurgiabrasil.com.br/siderurgia-nacional-momento-delicado>. Acesso em: 13 jul. 2025.

JEONG, Tae Su; CHO, Jin Hyung; HEO, Jung Ho; PARK, Joo Hyun. **Desulfurization behavior of Si-killed 316L stainless steel melt by $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ slag**. Journal of Materials Research and Technology, v. 18, p. 2250-2260, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.048>

KÜTTNER DO BRASIL. **Kuttner News. Informativo trimestral**, n. 3, ano I, ago. 2014. Contagem: Küttner do Brasil, 2014.

LI, H.; YOSHIKO, N.; DONG, Z.; ZHANG, M. **Application of the FactSage to predict the ash melting behavior in reducing conditions**. Chinese Journal of Chemical Engineering, v. 14, n. 6, p. 784–789, 2006. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(07\)60012-3](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(07)60012-3).

LUZ, A. P.; LEITE, F. C.; BRITO, M. A. M.; PANDOLFELLI, V. C. **Slag conditioning effects on MgO–C refractory corrosion performance**. Ceramics International, v. 39, n. 7, p. 7507–7515, 2013

MATSUZAWA A, HARADA H. **Effect of flux composition on desulfurization reaction rate of molten steel**. AISTechConference, 2013, Pittsburgh, Proceedings 2013:333–40.

NITA, P. S.; BUTNARIU, I. **The efficiency at industrial scale of a thermodynamic model for desulphurization of aluminium killed steels using slags in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$** . Revista de Metalurgia, v. 46, n. 1, p. 5–14, 2010.

NOLASCO-SOBRINHO, P. J.; TENORIO, J. A. S. **Influência da basicidade da escória na redução do óxido de cromo presente em poeiras geradas na produção de aço inoxidável**. In: 36º Seminário de Fusão, Refino e Solidificação. São Paulo: ABM, 2005.

PASSANEZI, J. B. **Desenvolvimento e desafios da siderurgia no Brasil**. 1992. Disponível em: <http://bibliotecadigital.economia.gov.br/handle/777/24>. Acesso em: 16 mar. 2024.

PETIT, T. **O gigante que encolheu**. Revista Pesquisa FAPESP, São Paulo, n. 326, p. 12–21, ago. 2003. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/o-gigante-que-encolheu/>. Acesso em: 4 jan. 2024.

PEZZIN, R. de O.; BERGER, A. P. L.; GRILLO, F. F.; JUNCA, E.; FURTADO, H. S.; OLIVEIRA, J. R. de. **Analysis of the influence of the solid and liquid phases on steel desulfurization with slags from the CaO–Al₂O₃ systems using computational thermodynamics**. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9, n. 1, p. 838–846, 2020. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.11.023.

RIZZO, E. M. D. S. **Introdução aos processos de refino secundário dos aços**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2008. cap. 6, p. 49–84.

SAMPAIO, R. de A. **Utilização dos softwares de termodinâmica computacional no estudo das etapas de pré-tratamento do ferro-gusa**. 2014.

SANTOS, E. C.; SIQUEIRA, C. A. R. **Modelagem termodinâmica do processo de dessulfuração de ferrogusa com agentes dessulfurantes contendo cálcio**. *Revista Brasileira de Ciências Mecânicas*, v. 27, n. 4, p. 633–641, 2005.

SHIELDALLOY, **Sulfur General Discription, Shieldalloy Metallurgical Corporation**, 2001, Disponível: www.shieldalloy.com.

SILVA, M.A. **Avaliação da Utilização de Agentes Dessulfurantes a Base de Carbureto de Cálcio Contendo Sodalita em Substituição à Fluorita em Carro Torpedo**. 2012. 98 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012

SLAG ATLAS, Verlag Stahleisen GmbH, Dusseldorf, Germany, 1995.

TAKAHASHI, K.; TSUKIHASHI, F. **Influence of Solid CaO and Liquid Slag on Hot Metal Desulfurization**. *ISIJ International*, v. 52, n. 12, p. 2192–2199, 2012. DOI: 10.2355/isijinternational.52.2192.

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

TOLEDO, Paulo Vinícius Vieira. **Modelamento termodinâmico e cinético da dessulfuração de aços ultrabaixo enxofre**. 2024. 182 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Universidade Federal Fluminense, Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda, Volta Redonda, 2024.

VIANA, J.; SANTOS, M. **Características e aplicações de escórias sintéticas sinterizadas em aciarias**. In: 17th IAS Steelmaking Conference, Campana, Buenos Aires, Argentina, 2009.

WILSON, G. W.; McLean, A.; **Desulfurization of Iron and Steel and Sulfide Shape Control**, The Iron & Steel Society of AIME, Warrendale, USA, 1980, pg 1-41.

XU J, HUANG F, WANG X. **Desulfurization behavior and mechanism of CaO-saturated slag**. Int J Iron Steel Res 2016; 23:784–91.

YANG, S. X.; LI, H. B.; FENG, H. **Desulfurization Behavior of Fe-18Cr-18Mn Alloy during the Pressurized Electroslag Remelting with Different Atmospheres and Na₂O-containing Slags**. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 52, p. 1294–1308, 2021.

ZHU, R.; ZHAO, B.; WANG, X.; LI, Y. **Effect of Basicity on the Sulfur Precipitation and Occurrence State of KR Desulfurization Slag**. Minerals, v. 11, n. 10, p. 1–13, 2021. DOI: 10.3390/min11101054.