

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

"Avaliação estatística dos parâmetros operacionais das unidades de  
regeneração de ácido clorídrico da USIMINAS"

Autor: Alex Souza Ferreira  
Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Março/2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Alex Souza Ferreira

"Avaliação estatística dos parâmetros operacionais das unidades de  
regeneração de ácido clorídrico da USIMINAS"

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa  
Orientador: Prof. Marcelo Borges Mansur

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
2009

*A Deus, por tudo que me foi oferecido.  
Aos meus pais pelos ensinamentos e bons exemplos.  
À minha família pelo apoio e amizade.  
Aos amigos que acreditaram em mim.*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET) e ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas (CPGEM) da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, o apoio na realização deste projeto de pesquisa.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo Borges Mansur, pelo apoio, incentivo e orientação durante todas as etapas de elaboração deste estudo.

Às Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais (USIMINAS), a oportunidade da realização deste projeto, e especialmente a José Geraldo de Oliveira Meireles, Marcelo Dantas Cypreste, Gileno Antônio de Oliveira, José Geraldo de Souza, Erwin Romel de A. R. e Souza, Rogério Carlos Oliveira Fernandes, Marcus Antônio Bueno Borges, Marcelo Silva, Kênia Atilane Fraga de Castro, Gabriel Corrêa Guimarães, Gabriela Pereira de Miranda, Wagner Santos Araújo da Assunção, o apoio e a colaboração.

À todos os colaboradores da Sanky que atuam nas plantas de regeneração de ácido clorídrico da USIMINAS, e especialmente a Marcelo Maciel e Jhon Weslei, o apoio e a colaboração.

## RESUMO

Parâmetros operacionais do processo de regeneração de ácido clorídrico e produção de óxido de ferro da unidade industrial da USIMINAS foram avaliados visando: (i) identificar aqueles estatisticamente significativos tanto para a qualidade do óxido produzido quanto para a geração de gases emitidos, e (ii) desenvolver modelos estatísticos que permitam a avaliação satisfatória do processo. Inicialmente procurou-se reduzir o número de parâmetros via análise estatística dos dados históricos coletados na unidade 3, porém o estudo se mostrou inconclusivo em decorrência do pequeno número de dados disponíveis. Por esta razão, optou-se por estudar somente a etapa de produção de óxido de ferro, tendo sido realizado um planejamento fatorial completo  $2^4$  com os parâmetros temperatura, vazão de alimentação, pressão e relação ar/gás ( $\lambda$ ). Os ensaios foram realizados na unidade 1 da USIMINAS. Amostras de óxido produzido foram coletadas na saída do forno e analisadas em laboratório, tendo sido quantificados os teores de cloro, óxido de ferro, MnO, SiO<sub>2</sub>, umidade e pH. Os dados obtidos foram analisados utilizando-se o software STATISTICA. Verificou-se que os parâmetros temperatura e vazão de alimentação exerceram maior influência sobre a composição final do óxido de ferro, para as condições investigadas, e que um óxido de ferro nas condições de qualidade exigidas pelos clientes podia ser produzido operando-se nos limites máximos estudados para estes parâmetros, independentemente do valor dos demais parâmetros avaliados. Verificou-se ainda que a qualidade do ácido usado (que é produzido nas linhas de decapagem para os diversos tipos de aço produzidos pela empresa) que era alimentado na unidade de regeneração interferiu principalmente nos teores de SiO<sub>2</sub> e MnO do óxido produzido. Com base nos resultados obtidos, estão sendo propostas novas condições para o processamento industrial do ácido usado que chega aos fornos de regeneração visando melhorar o controle dos teores de SiO<sub>2</sub> e MnO no óxido produzido.

## ABSTRACT

Operational parameters of the hydrochloric acid regeneration process and iron oxide production of the USIMINAS industrial plant were evaluated aiming to: (i) identify those statistically significant both for the quality of the oxide produced as for the generation of gases, and (ii) to develop statistical models that allow a satisfactory assessment of the process. Initially a reduction in the number of parameters was tried through statistical analysis of historical data collected in the plant 3, but the study was inconclusive due to the small number of available data. For this reason, the study focused only the stage of production of iron oxide and a full  $2^4$  factorial design was done with the parameters temperature, feed flow, pressure and relation air/gas ( $\lambda$ ). Tests were performed at the USIMINAS plant 1. Samples of the oxide produced were collected at the exit of the furnace and analyzed in the laboratory in order to quantify the contents levels of chlorine, iron oxide, MnO, SiO<sub>2</sub>, humidity and pH. The data were analyzed using the software STATISTICA. It was found that parameters temperature and feed flow have shown greater influence on the final composition of iron oxide, for the conditions investigated, and that an iron oxide meeting the quality condition required by customers could be produced thus operating the plant at the superior limits studied for these parameters, independently of the remaining parameters evaluated. It was also found that the quality of the used acid (which is produced in pickling lines for the various types of steel produced by the company) that was fed to the regeneration plant interfered mainly on the contents of SiO<sub>2</sub> and MnO of the produced oxide. Based on the results obtained in the study, new conditions have been proposed for industrial processing of used acid that feed regeneration furnace to improve the control of the contents of the SiO<sub>2</sub> and MnO in the produced oxide.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	VII
LISTA DE TABELAS .....	IX
LISTA DE NOTAÇÕES .....	X
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS .....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1 PROCESSO DE DECAPAGEM E REGENERAÇÃO DE HCL.....	5
3.2 PROCESSO DE REGENERAÇÃO DE HCL POR PIROHIDRÓLISE .....	7
3.3 UNIDADES DE REGENERAÇÃO DE HCL DA USIMINAS .....	18
3.3.1 Unidades 1 e 2.....	18
3.3.2 Unidade 3 .....	20
3.3.3 Sistema de Operação das Unidades.....	21
4 METODOLOGIA.....	23
4.1 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS DADOS HISTÓRICOS.....	23
4.2 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS DADOS DO FORNO – PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	24
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO PRODUZIDO NO FORNO .....	26
4.4 MÉTODOS ANALÍTICOS EMPREGADOS .....	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	29
5.1 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS DADOS HISTÓRICOS DA UNIDADE 3 .....	29
5.2 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS DADOS DA UNIDADE 1- OPERAÇÃO DO FORNO.....	38
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	51
6.1 CONCLUSÕES .....	51
6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	52

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53
APÊNDICE.....	54
APÊNDICE I – ANÁLISES QUÍMICAS.....	54
APÊNDICE II – CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL .....	58

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1-CIRCUITO DE OPERAÇÃO DOS PROCESSOS DE DECAPAGEM E REGENERAÇÃO DE HCL.....	6
FIGURA 3.2-ROTA TÍPICA EMPREGADA NA REGENERAÇÃO DE HCL POR PIROHIDRÓLISE. ....	7
FIGURA 3.3-DESENHO ESQUEMÁTICO DE UM FORNO <i>SPRAY</i> . (HARRIS, 1994).....	8
FIGURA 3.4-MODELO DE FORMAÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO NO FORNO <i>SPRAY</i> (ITOH,1976). 10	
FIGURA 3.5-ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DE UMA COLUNA DE ABSORÇÃO EM CONTRACORRENTE. ....	11
FIGURA 3.6-REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA RETA OPERACIONAL E DA LINHA DE EQUILÍBRIO DE SOLUBILIDADE. ....	12
FIGURA 3.7-DETERMINAÇÃO GRÁFICA DA RAZÃO MÍNIMA LÍQUIDO/GÁS PARA SISTEMAS DE ABSORÇÃO. ....	13
FIGURA 3.8-TRANSFORMAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS PRINCIPAIS NAS ETAPAS DE DECOMPOSIÇÃO/ABSORÇÃO PARA A REGENERAÇÃO DE HCL. ....	16
FIGURA 3.9-EFEITO DA TEMPERATURA NA RECUPERAÇÃO DE FLUORETOS POR PIROHIDRÓLISE (STEEL E PATRICK, 2004).....	17
FIGURA 3.10-FLUXOGRAMA DAS UNIDADES 1 E 2, TELA DO SISTEMA DE CONTROLE DA PLANTA. ....	19
FIGURA 3.11-FLUXOGRAMA DA UNIDADE 3, TELA DO SISTEMA DE CONTROLE DA PLANTA....	21
FIGURA 5.1-DIAGRAMA DE DISPERSÃO DOS PARES (X4, X5) E (X8, X9) QUE APRESENTARAM INDÍCIOS DE CORRELAÇÃO ENTRE SI.....	32
FIGURA 5.2-COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELOS MODELOS DE REGRESSÃO MÚLTIPLA PARA Y1, Y2 E Y3. ....	35
FIGURA 5.3-COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES EXPERIMENTAIS E CALCULADOS PELOS MODELOS ESTATÍSTICOS UTILIZANDO-SE OS COEFICIENTES DA TABELA V.14. ....	42
FIGURA 5.4-RELAÇÃO ENTRE VAZÕES DA SOLUÇÃO NA LANÇA DE INJEÇÃO DE CARGA NO FORNO. (A) ABAIXO DE 50%, (B) APROXIMADAMENTE 80% E (C) 100%.....	43
FIGURA 5.5-RELAÇÃO ENTRE O TEOR DE FERRO TOTAL PRESENTE NO ÁCIDO USADO E TEOR DE FE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NO ÓXIDO.....	44
FIGURA 5.6-RELAÇÃO ENTRE TEOR DE CLORETO E O PH DO ÓXIDO. ....	45
FIGURA 5.7-IMAGENS DO ÓXIDO NO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV), COM AMPLIAÇÃO DE 50X E 200X.....	46
FIGURA 5.8-RELAÇÃO GRANULOMÉTRICA DO ÓXIDO VERSUS TEMPERATURA.....	47

FIGURA 5.9- IMAGENS DO ÓXIDO NO MICROSCÓPIO ÓTICO, COM AMPLIAÇÃO DE 25X, PARA AMOSTRAS VARIANDO TEMPERATURA E VAZÃO. ....	49
FIGURA 5.10-DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO ÓXIDO DE FERRO PRODUZIDO.....	50

## LISTA DE TABELAS

TABELA I. 1 - COMPOSIÇÃO DESEJADA PARA UM ÓXIDO DE FERRO DE QUALIDADE, DE ACORDO COM AS EXIGÊNCIAS DE CLIENTES. ....	2
TABELA I. 2 - PADRÕES DE EMISSÃO DE GASES E DE MATERIAL PARTICULADO SEGUNDO A RESOLUÇÃO COPAM 11/86. ....	3
TABELA III. 1 - PARÂMETROS OPERACIONAIS QUE AFETAM A PRODUÇÃO DE ÓXIDO E HCL EM PROCESSOS DE PIROHIDRÓLISE.....	16
TABELA V. 1 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO DOS PARÂMETROS X MOSTRADOS NA TABELA V.2. ....	30
TABELA V. 2 - DADOS HISTÓRICOS DA UNIDADE 3 DE REGENERAÇÃO DE HCL DA USIMINAS. ....	31
TABELA V. 3 - ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS DOS PARÂMETROS X. ....	33
TABELA V. 4 - PARÂMETROS DE REGRESSÃO PARA Y1 CONSIDERANDO-SE OS 10 PARÂMETROS. ....	33
TABELA V. 5 - PARÂMETROS DE REGRESSÃO PARA Y1 (P-VALOR < 0,05).....	34
TABELA V. 6 - PARÂMETROS DE REGRESSÃO PARA Y2 (P-VALOR < 0,05).....	35
TABELA V. 7 - PARÂMETROS DE REGRESSÃO PARA Y3 (P-VALOR < 0,05).....	35
TABELA V. 8 - EFEITOS RELATIVOS DOS PARÂMETROS AJUSTADOS PARA Y1. ....	36
TABELA V. 9 - EFEITOS RELATIVOS DOS PARÂMETROS AJUSTADOS PARA Y2. ....	37
TABELA V. 10 - EFEITOS RELATIVOS DOS PARÂMETROS AJUSTADOS PARA Y3. ....	37
TABELA V. 11 - DADOS DO FATORIAL ESTATÍSTICO COLETADOS NO FORNO DA UNIDADE 1 DE REGENERAÇÃO DE HCL DA USIMINAS. ....	39
TABELA V. 12 - EFEITOS ESTATISTICAMENTE SIGNIFICATIVOS DAS VARIÁVEIS INVESTIGADAS. ....	39
TABELA V. 13 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO DE 1ª E 2ª ORDENS (PLANEJAMENTO COMPLETO). ....	40
TABELA V. 14 - COEFICIENTES DE REGRESSÃO DE 1ª E 2ª ORDENS (CONSIDERANDO-SE SOMENTE OS EFEITOS SIGNIFICATIVOS LISTADOS NA TABELA V.12).....	40
TABELA V. 15 - EFEITOS PERCENTUAIS DOS COEFICIENTES DE REGRESSÃO. ....	41

## LISTA DE NOTAÇÕES

LTF1	laminação de tiras à frio 1
PLTCM	pickling tandem cold mill
COG	coke oven gas
ICP	inductively coupled plasma
MEV	microscópio eletrônico de varredura
COPAM	conselho estadual de política ambiental (Minas Gerais)
PPC	perda por calcinação

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente o tratamento dos resíduos e efluentes gerados pela indústria constitui uma exigência legal em praticamente toda sociedade industrial moderna. Além do caráter explícito de preservação ambiental e dos recursos naturais, a prática pode resultar em um excelente negócio para a imagem da empresa, além de possíveis resultados econômicos advindos da reutilização de bens materiais e/ou da venda de subprodutos que seriam inutilizados.

A indústria siderúrgica gera, em seus processos, consideráveis volumes diários de licores de decapagem que consistem, normalmente, de soluções ácidas ( $\text{pH} < 7$ ), clorídricas, contendo metais em dissolução. O ferro é o metal predominante nestes efluentes, porém outros metais podem coexistir a depender do tipo de processo industrial, como é o caso do zinco e chumbo, por exemplo, encontrados nos efluentes gerados nos processos de galvanização a quente. O método de tratamento mais adequado para um dado tipo de efluente depende de fatores como a composição de metais, acidez, volume gerado, rentabilidade econômica, dentre outros aspectos. Diversos métodos de separação têm sido apresentados na literatura para o tratamento de efluentes ácidos de composição metálica variada, como, por exemplo, destilação (Tomaszewska *et al.*, 2001), precipitação seletiva (Jandová *et al.*, 2002), membranas (Csicsovski *et al.*, 2005), extração por solventes (Mansur *et al.*, 2008), dentre outros.

No caso de licores clorídricos industriais contendo predominantemente ferro em solução, como é o caso do efluente gerado no processo de decapagem da USIMINAS, o tratamento destas soluções é normalmente realizado via processo de pirohidrólise. As unidades de regeneração de HCl que empregam este processo são capazes de tratar, de forma contínua e eficiente, grandes volumes de solução ácida usada, minimizando, pois, a poluição ambiental, e reutilizando o ácido clorídrico. Em função da implementação destas unidades, as usinas, de uma maneira geral e em particular a USIMINAS, conseguiram aumentar a produtividade de suas linhas de decapagem assegurando a preservação do meio ambiente e reduzindo o custo de processo.

O processo de regeneração de ácido clorídrico por pirohidrólise consiste de duas etapas principais: (1) Decomposição térmica do HCl contido no efluente, comumente realizado em um forno ou reator do tipo *spray roasting* (ou Ruthner, equipamento mais adequado para este tipo de operação, segundo Villegas *et al.*, 1980), em elevadas temperaturas, seguida de (2) Absorção do HCl gasoso em água levemente ácida,

empregando-se colunas de absorção. Os produtos principais desta rota de tratamento são:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sólido, que pode ser comercializado como pigmento, e o HCl, que é reutilizado no processo industrial. Na USIMINAS, o HCl regenerado é destinado às decapagens do LTF1 (Laminação de Tiras a Frio 1) e ao PLTCM, sigla do setor que em inglês significa Processo Contínuo de Decapagem e Laminação. No entanto, 90% do óxido produzido atualmente estão sendo sucitados (ou seja, enviado para sinterização, mas devido ao manuseio, estocagem e granulometria muito baixa, torna-se inviável ao processo) e somente 10% comercializado, devido à falta de controle, mais adequado, no que tange à qualidade do óxido de ferro.

A USIMINAS possui três unidades de regeneração de HCl, todas elas empregando o processo de pirohidrólise. A capacidade total projetada de tratamento nominal das plantas 1, 2 e 3 é de 13.500 L/h de efluente. Atualmente estas unidades operam com alguns problemas que afetam as suas produções tanto de HCl quanto de óxido de ferro.

Nas unidades 1 e 2, as emissões de gases e de material particulado encontram-se dentro dos padrões ambientais exigidos, porém o óxido de ferro produzido no forno encontra-se com níveis de cloreto elevados, da ordem até 0,45%. O ideal é que este percentual não ultrapassasse 0,30%, como mostrado na Tabela I.1 para a composição ideal do óxido comercial, de modo a atender clientes de áreas específicas como pigmentos e cimenteiras. Logo, faz-se necessário encontrar as melhores condições de operação da unidade de regeneração de HCl de modo que o teor de cloreto no óxido produzido se situe nos níveis mostrados na Tabela I.1.

Tabela I. 1 - Composição desejada para um óxido de ferro de qualidade, de acordo com as exigências de clientes.

<b>Componentes</b>	<b>Percentual exigido</b>
<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></b>	$\geq 98,5\%$
<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	$\leq 0,07\%$
<b><math>\text{Cl}^-</math></b>	$\leq 0,30\%$
<b>MnO</b>	$\leq 0,30\%$
<b>Umidade</b>	$\leq 1,00\%$

Quanto à unidade 3, além do teor elevado de cloro no óxido produzido, como ocorre nas unidades 1 e 2, também há problemas relacionados com a emissão de gases e de material particulado (desde 2003). Estes necessitam de correção para adequar a unidade 3 com a legislação ambiental. Na Tabela I.2 são mostrados os níveis permitidos de emissões de acordo com a legislação estadual de Minas Gerais (COPAM 11/86) e praticados pela USIMINAS.

Tabela I. 2 - Padrões de emissão de gases e de material particulado segundo a Resolução COPAM 11/86.

<b>Parâmetros</b>	<b>Limite (mg/Nm<sup>3</sup>)</b>
<b>Material Particulado</b>	150
<b>HCl</b>	30
<b>Cl<sub>2</sub></b>	5
<b>SO<sub>2</sub></b>	2500

As unidades 1, 2 e 3 constituem plantas compactas, bastante semelhantes entre si, e constituídas de equipamentos interligados. Logo, caso se altere algum parâmetro num dado equipamento, a operação nos outros equipamentos da unidade pode ser afetada de forma significativa.

Neste contexto, buscando atender os requisitos para a produção de um óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de melhor qualidade, além de atender a questão da emissão de gases (HCl e Cl<sub>2</sub>) e de material particulado na atmosfera visando atender o padrão ambiental exigido pela legislação (caso específico da unidade 3), o presente trabalho avaliou os parâmetros operacionais relativos às unidades de regeneração de HCl da USIMINAS, na tentativa de melhor compreender cada efeito, além de identificar possíveis falhas e propor ações corretivas que resultem em um melhor desempenho das mesmas.

Dentro do que foi avaliado para o óxido de ferro no que tange à composição adequada para sua comercialização, resultado satisfatório foi obtido em relação à quantidade de material que atendesse às especificações. Vale comentar que somente 10% do óxido produzido antes do estudo era comercializado pela empresa e, atualmente, quase 100% deste material está sendo vendido. Este resultado evidencia o benefício deste trabalho para o melhor resultado da planta de regeneração.

## 2 OBJETIVOS

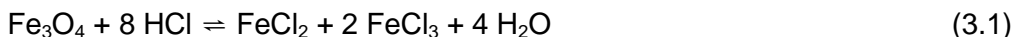
A presente dissertação de Mestrado tem como objetivos:

- (1) Avaliar, por meio de análise estatística, a significância dos parâmetros operacionais tanto para a qualidade do óxido produzido quanto para a geração de gases emitidos.
- (2) Desenvolver modelos estatísticos que permitam uma descrição satisfatória do processo.
- (3) Propor condições de operação a fim de se obter um óxido de qualidade e melhor controle de gases emitidos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Processo de Decapagem e Regeneração de HCl

Na etapa de decapagem, as principais reações químicas que ocorrem entre o ácido clorídrico e as espécies de ferro presentes na carepa dos aços laminados a quente, segundo Wolfgang e Kladnig (2003), são mostradas a seguir:



A decapagem do aço tem por função remover as películas duras e quebradiças de óxidos de ferro presentes na superfície do material. Trata-se de uma operação necessária e anterior ao processamento do aço, pois os estágios finais de produção requerem superfícies metálicas limpas e livres de qualquer contaminação. Assim, a solução de HCl utilizada na decapagem pode dissolver todos os elementos que fazem parte da estrutura particular do material, dependendo isto, naturalmente, das condições de trabalho empregadas como a concentração do ácido (8% conforme usado na USIMINAS), tipo de aço a ser tratado, temperatura da solução (na faixa de 66 a 90°C) e tempo de residência (que depende dos fatores mencionados para ser analisado). Tem-se, segundo as reações 3.1 a 3.3, que os óxidos de ferro, assim como parte do ferro metálico que constitui o aço em si, são convertidos em cloretos ferroso ( $\text{FeCl}_2$ ) e férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), com liberação de água. A única reação indesejada no processo de decapagem é a 3.4, pois ela envolve o ataque direto do ácido ao ferro. O licor gerado após a decapagem apresenta, normalmente, teores de ferro total da ordem de 150 g/L, sendo o metal predominantemente encontrado sob a forma de cloreto ferroso (50-100 g/L), e em menor parte como cloreto férrico (3-5 g/L) (Wolfgang e Kladnig, 2003).

A regeneração da solução ácida usada na decapagem constitui um problema de natureza química e que pode ser realizada via a reversão das reações de decapagem. Isto pode ser feito via aplicação de calor, sendo a operação conduzida industrialmente em equipamentos do tipo forno *spray*, ou *spray roasting* (Nippon Kokan). Outros métodos como a regeneração tipo Otto (C. Otto) ou em leito fluidizado (Lurgi-keramchemic) também podem ser aplicados, porém o ustulador por *spray* é o método mais empregado industrialmente para a regeneração de ácidos minerais, em decorrência do seu melhor desempenho operacional (Villegas *et al.*, 1980).

A operação de regeneração de HCl resulta na liberação de vapores de gás clorídrico (HCl gasoso, além de vapores de água e gases de combustão), e óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) sólido, que se constitui um subproduto com valor comercial. Os vapores contendo gás clorídrico podem ser recuperados via contato em contracorrente com água levemente ácida (em torno de 0,5% HCl) empregando-se colunas de absorção, gerando, ao final do processo, uma solução de HCl que pode ser reutilizada ou vendida. Na Figura 3.1 é ilustrada a interligação entre os processos de decapagem e de regeneração de ácido clorídrico, mostrando que o HCl é recuperado e reutilizado em circuito fechado.

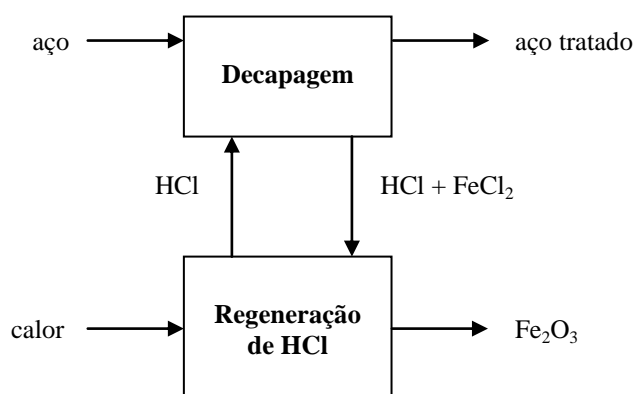


Figura 3.1-Circuito de operação dos processos de decapagem e regeneração de HCl.

O óxido de ferro gerado no processo de regeneração de HCl pode ser utilizado em outros setores industriais (produção de pigmentos para material cerâmico, por exemplo) ou mesmo na própria USIMINAS como, por exemplo, no alto-forno, sob a forma de sinter. Para tal, porém, é preciso que o produto atenda a algumas propriedades como granulometria (0,15mm até 10,0mm, sendo que 50% está na faixa de 7mm) e teor de cloro abaixo de 0,30% em sua composição final.

### 3.2 Processo de Regeneração de HCl por Pirohidrólise

O processo de regeneração do HCl da USIMINAS ocorre em duas etapas principais: decomposição do ácido usado em forno *spray*, seguida de absorção dos vapores de HCl. De certa forma, pode-se dizer que a etapa de decomposição é a mais importante, uma vez que nela ocorrem as transformações químicas que permitem a regeneração de ácido sob a forma de vapor e a conseqüente produção de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sólido. O HCl gasoso produzido é recuperado na etapa de absorção. Um esquema típico de uma rota de regeneração de HCl empregando o processo de pirohidrólise é mostrado esquematicamente na Figura 3.2.

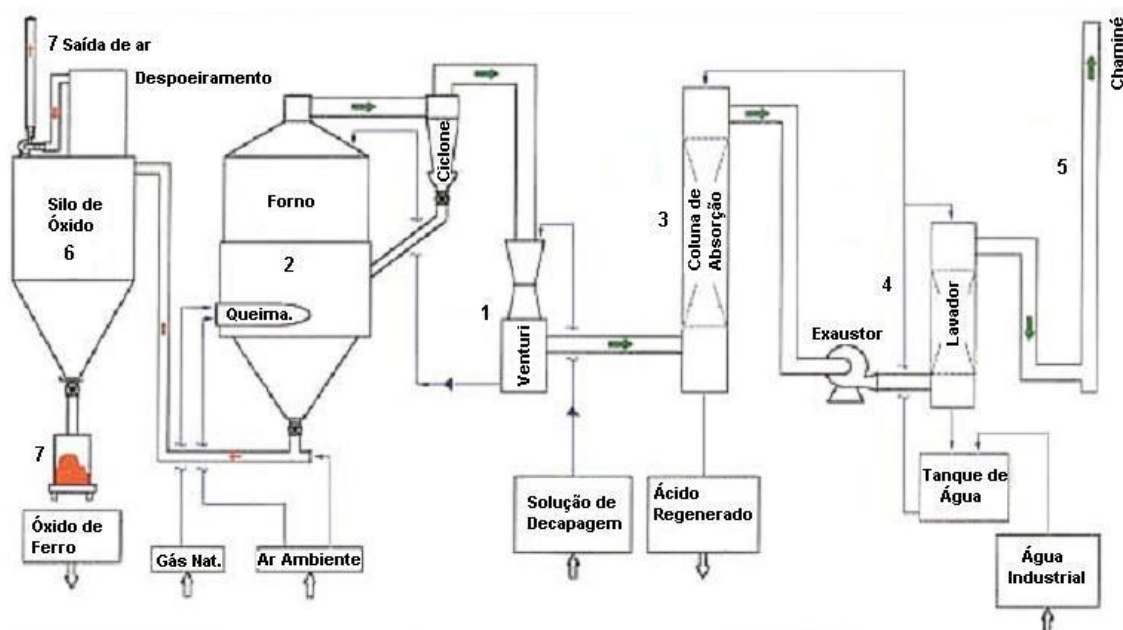


Figura 3.2-Rota típica empregada na regeneração de HCl por pirohidrólise.

As seguintes reações químicas ocorrem no interior do forno por *spray* (*spray roaster*), cuja temperatura varia entre 320 e 900°C (Karner e Hofkirchner, 1996):



Antes de alimentar o forno, o ácido proveniente da etapa de decapagem é pré-concentrado no venturi por contato direto com os gases quentes provenientes do forno. O forno tipo *spray* é um reator cilíndrico revestido com material cerâmico refratário que funciona virtualmente como um ciclone, conforme mostrado esquematicamente na Figura 3.3. Os queimadores posicionados na posição tangencial

são alimentados com ar e combustível (COG = “Coke Oven Gas”, em português, gás de coqueria), enquanto que a solução ácida pré-concentrada é distribuída na câmara de combustão através de lanças localizadas no topo do reator. Os gases de combustão formados no forno adquirem um movimento de redemoinho, o qual promove um alto grau de mistura dos componentes da reação. O ácido clorídrico livre e a água são rapidamente evaporados na zona de evaporação. O  $\text{FeCl}_2$  contido na solução forma diminutos cristais à medida que ocorre o processo de vaporização. Estes cristais, ao descenderem no equipamento, encontram temperatura crescente e entram em reação com os gases ascendentes produzidos pela queima do combustível em excesso de ar dando, assim, lugar à formação de gás clorídrico e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Gonçalves *et al.*, 1982).

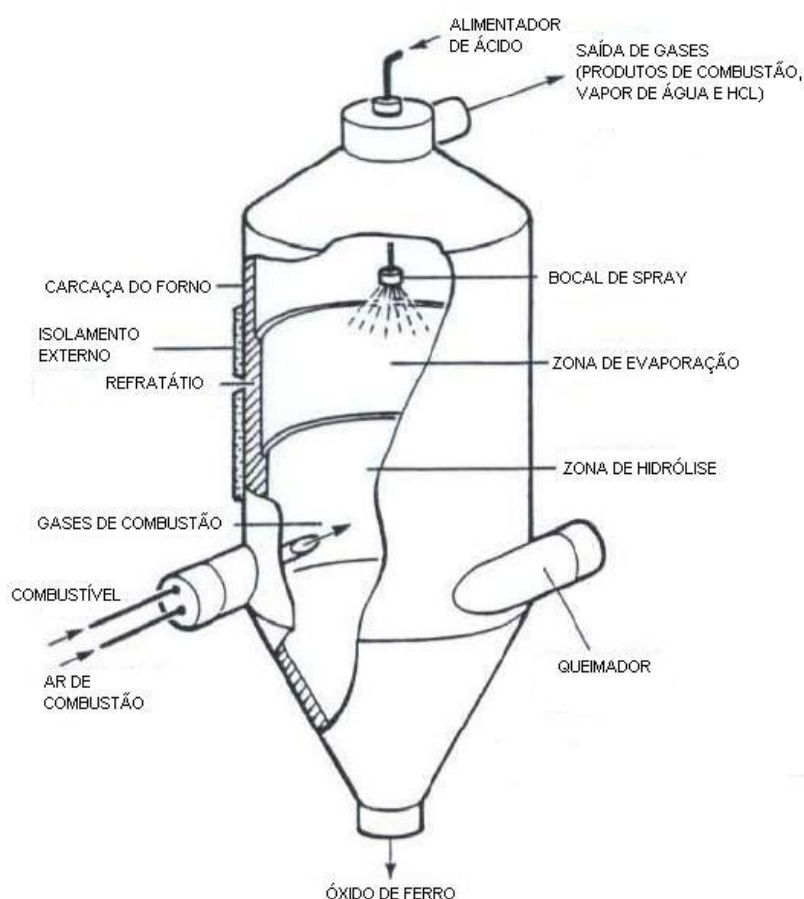


Figura 3.3-Desenho esquemático de um forno *spray*. (Harris, 1994).

De acordo com o modelo de formação do óxido de ferro proposto por Itoh *et al.* (1976), mostrado esquematicamente na Figura 3.4, pode-se compreender melhor o fenômeno de formação das partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no interior do forno por *spray*. No início, o efluente que sai dos bicos sob a forma de pequenas gotas entra em contato direto com

o gás de combustão, em temperatura elevada, dando início ao processo de evaporação da água a partir da superfície da gota. Em função dessa evaporação, ocorre a concentração do ácido clorídrico e do cloreto ferroso ( $\text{FeCl}_2$ ). Como resultado, tem-se o aumento na viscosidade e na resistência superficial do efluente que forma as gotas, tornando-as esféricas. O cloreto ferroso começa a se cristalizar dentro da gota e, finalmente, em função da evaporação da água e do ácido, forma-se um filme (casca) de grãos cristalinos de cloreto ferroso na superfície. Dada a contínua evaporação da água e do HCl, tem-se um aumento na pressão interna das partículas, que expulsa o vapor d'água e o ácido clorídrico remanescente, rompendo a casca e deixando furos na superfície do material particulado. Por fim, o restante do cloreto ferroso também se decompõe formando o óxido de ferro, completando o processo de produção de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sólido e HCl gasoso (Itoh *et al.*, 1976). Tem-se, portanto, que o processo envolve efeitos cinéticos e de transferência de massa combinados. Com isso, a granulometria do óxido produzido no forno depende de condições de operação do equipamento como tempo de residência (velocidade relativa das fases), relação de alimentação, concentração, temperatura, pressão, etc., que naturalmente afetam de forma significativa a cinética de nucleação do óxido de ferro produzido.

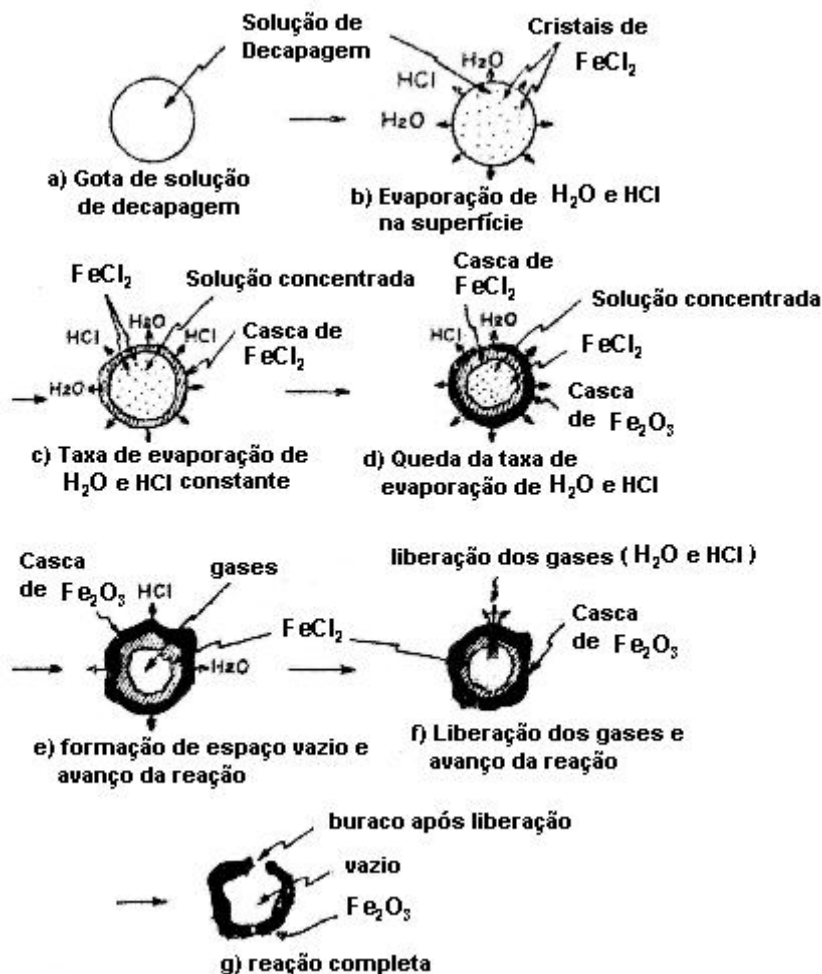


Figura 3.4-Modelo de formação do óxido de ferro no forno *spray* (Itoh,1976).

O óxido de ferro produzido é continuamente retirado do forno pela parte inferior do equipamento, de formato cônico, sendo encaminhado para estocagem ou disposição em local adequado.

Os gases produzidos no forno saem pela parte superior do equipamento e passam por um sistema de ciclones para a remoção de finos arrastados pela corrente gasosa. Uma parte dos finos retorna ao forno enquanto que os gases (com uma quantidade menor de particulados) passam no venturi, sendo resfriados a temperaturas da ordem de  $95^{\circ}C$ . Em seguida, são encaminhados para a coluna de absorção, na qual ocorrem fenômenos meramente de absorção física para a remoção preferencial de  $HCl$ .

A absorção é uma operação industrial na qual uma mistura gasosa entra em contato com um líquido com o objetivo da dissolução preferencial, na fase líquida, de um ou mais componentes da mistura gasosa (Perry, 1963). Trata-se de uma operação de transferência de massa, motivada por diferença de solubilidade do componente de

interesse entre as fases gasosa e líquida. Existem dois tipos de absorção: (i) absorção física, e (ii) absorção química, dependendo respectivamente da existência ou não de reação química com o componente de interesse. Reações químicas favorecem a taxa de absorção, a capacidade de carregamento da fase líquida, bem como a seletividade do processo. No caso da regeneração de HCl, não há reação química, uma vez que o HCl se solubiliza na água. Os gases provenientes do venturi são alimentados pela base da torre absorvedora e entram em contato com uma solução aquosa levemente ácida (em torno de 0,5% HCl) que escoam em contracorrente no leito empacotado; tal empacotamento tem por função aumentar o tempo de residência das fases, logo colunas menores são necessárias. Assim, HCl é removido da corrente gasosa por transferência de massa via processo de absorção (Villegas *et al.*, 1980).

O projeto de uma coluna de absorção considera que a transferência de HCl da fase gasosa para a líquida ocorre conforme é mostrado esquematicamente na Figura 3.5, em que  $y$  é a fração molar de HCl na fase gasosa,  $x$  a fração molar de HCl na fase líquida,  $G$  a taxa (vazão por área) molar total da corrente gasosa em  $\text{kmol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ , e  $L$  a taxa molar total da corrente líquida em  $\text{kmol}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$  (Trindade *et al.*, 2005).

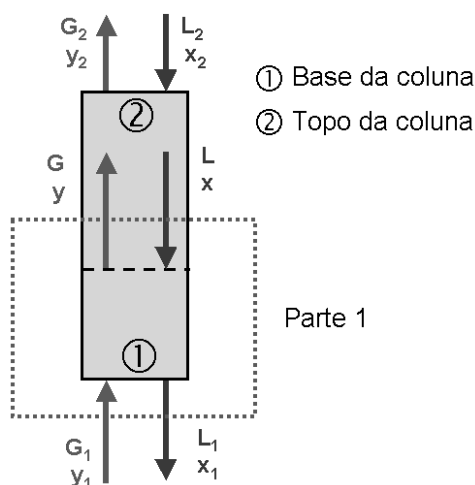


Figura 3.5-Esquema do funcionamento de uma coluna de absorção em contracorrente (Trindade *et al.*, 2005).

As quantidades  $L$ ,  $G$ ,  $x$  e  $y$  variam com a posição ao longo da coluna, uma vez que o HCl é permanentemente transferido da fase gasosa para a fase líquida. Em outras palavras,  $G_1 > G > G_2$  e  $y_1 > y > y_2$  para a fase gasosa, ao passo que  $L_1 > L > L_2$  e  $x_1 > x > x_2$  para a fase líquida. Em sistemas diluídos, ou seja, quando a quantidade de componente transferida é pequena com relação à quantidade de material inerte não

solúvel do gás, ou ainda quando a fase líquida é não volátil, pode-se assumir que  $G = G_1 = G_2 = \text{constante}$  e que  $L = L_1 = L_2 = \text{constante}$ , respectivamente.

Fazendo-se o balanço molar total ao longo do envoltório mostrado na Figura 3.5 (Parte 1), tem-se, para a operação em regime permanente (entra = sai):

$$Lx + G_1 y_1 = Gy + L_1 x_1 \quad (3.8)$$

que corresponde à linha de operação (ou linha operacional). Considerando  $L$  e  $G$  constantes, obtém-se:

$$y = \left(\frac{L}{G}\right)x + \left(Gy_1 - \frac{L}{G}x_1\right) \quad (3.9)$$

que equivale a uma reta na forma  $y = mx + c$ , com inclinação dada por  $L/G$  (ou seja, razão líquido/gás), como mostrado na Figura 3.6. A reta operacional une dois pontos, o ponto 1 ( $x_1, y_1$ ) que representa as condições na base da coluna e o ponto 2 ( $x_2, y_2$ ) que representa as condições operacionais no topo da coluna.

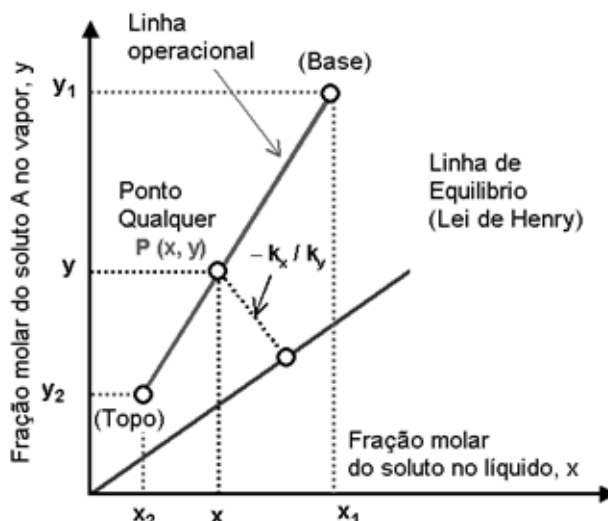


Figura 3.6-Representação gráfica da reta operacional e da linha de equilíbrio de solubilidade (Trindade *et al.*, 2005).

Para soluções diluídas ou quando a absorção é de natureza puramente física, a linha de equilíbrio (solubilidade) é também uma reta (ou próxima a uma reta), sendo representada pela lei de Henry ( $y = mx$ ), em que  $m$  é a constante da lei de Henry, específica do gás. Esta relação de equilíbrio corresponde à capacidade total de absorção para um dado sistema. Na Figura 3.6 são mostradas as linhas de equilíbrio e operacional traçadas num sistema de eixos coordenados representando as frações molares do componente transferido entre as fases. O ponto  $P(x, y)$  na reta operacional representa o contato gás-líquido para o qual é possível efetuar uma avaliação,

considerando duas películas adjacentes (camada limite), sendo  $k_x$  o coeficiente individual de transferência de massa da fase aquosa e  $k_y$  o equivalente para a fase gasosa. Quanto maior a distância entre a reta operacional e a linha de equilíbrio, maior a diferença de concentrações para a transferência de massa e, portanto, mais fácil será a separação (Cussler, 1997). Note que a linha operacional está sempre colocada acima da linha de equilíbrio.

Com base em representações gráficas como a mostrada na Figura 3.6 é possível calcular parâmetros operacionais importantes como, por exemplo, a quantidade mínima de líquido a ser usada para uma dada separação (razão mínima líquido/gás). Tal procedimento é mostrado esquematicamente na Figura 3.7. Suponha que se deseja remover uma dada quantidade de HCl da fase gasosa dada por  $G(y_1 - y_2)$ . As condições no topo da coluna (ponto D) são normalmente conhecidas ( $x_2$  é a fração molar de HCl no líquido que entra e  $y_2$  a fração molar de HCl na saída do gás), logo o ponto D é fixo. Assim, para absorver a quantidade de HCl, a reta de operação é deslocada para a direita, sendo o limite estabelecido quando esta atinge o ponto M, quando se verifica a razão mínima de líquido/gás ( $L_{\text{MIN}}/G$ ).

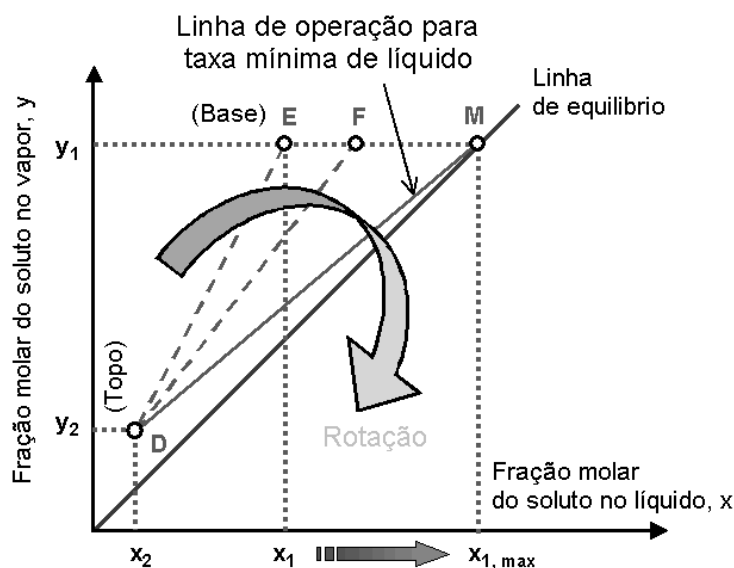


Figura 3.7-Determinação gráfica da razão mínima líquido/gás para sistemas de absorção (Trindade *et al.*, 2005).

Observa-se que a reta operacional se moveu para mais perto da linha de equilíbrio. Quando isto acontece, a força motriz para a transferência de massa de HCl é diminuída, e com isso o processo de absorção torna-se mais difícil. No ponto M, a reta operacional intercepta a linha de equilíbrio, o que equivale a uma situação de

gradiente de concentração nulo. Neste ponto não se pode mais reduzir a quantidade de líquido ( $L_{\text{MIN}}$ ), como já verificado, o que corresponde à máxima concentração de soluto no líquido de saída ( $x_{1\text{MAX}}$ ). Nesta situação, a quantidade mínima de líquido ( $L_{\text{MIN}}$ ) necessária à separação (gradiente nulo) corresponde a uma coluna de altura infinita (equivalente a um número infinito de pratos). O limite mínimo de líquido ( $L_{\text{MIN}}$ ) pode ser calculado gráfica ou analiticamente, a partir da inclinação da reta operacional (inclinação =  $L_{\text{MIN}}/G$ ).

$$\frac{L_{\text{MIN}}}{G} = y_1 - \frac{y_2}{x_{1\text{MAX}}} - x_2 \quad (3.10)$$

A quantidade de líquido alimentada na coluna é usualmente especificada como um múltiplo da quantidade mínima estimada. Se o limite de líquido necessário a uma dada absorção é inicialmente desconhecido, uma das primeiras tarefas a efetuar é o cálculo do limite mínimo de líquido. O valor de  $x_{1\text{MAX}}$  também pode ser calculado usando a Lei de Henry, pois se trata de um valor sobre a reta de equilíbrio com ordenada igual a  $y_1$ , ou seja,  $x_{1\text{MAX}} = y_1/m$ .

Alguns fatores importantes a serem verificados na escolha de um sistema de absorção são apresentados a seguir (Trindade *et al.*, 2005):

- Solubilidade no líquido: A solubilidade do componente ou soluto de interesse no líquido deve ser elevada. Isso aumenta a taxa de absorção, logo diminui a quantidade de solvente necessário. Geralmente um líquido de natureza química semelhante à do soluto a ser absorvido deve produzir boa solubilidade. A reação química também resulta freqüentemente num aumento de solubilidade, mas a reação deve obrigatoriamente ser reversível caso o líquido necessite ser recuperado. Por exemplo, o  $\text{H}_2\text{S}$  pode ser removido de misturas gasosas usando soluções com aminas, uma vez que o gás é rapidamente absorvido a baixas temperaturas e facilmente separado (*stripped*) a temperaturas mais elevadas. Por outro lado, soda cáustica também absorve  $\text{H}_2\text{S}$  de forma preferencial, porém não o liberta na operação de *stripping*.
- Volatilidade: O líquido deve possuir uma baixa pressão de vapor para reduzir as perdas de líquido no gás de exaustão da coluna de absorção.

- Viscosidade: Baixas viscosidades são preferíveis por favorecer as taxas de absorção, por facilitar o escoamento em colunas de recheio e transporte mediante bombas.
- Custo e segurança: O líquido deve ser barato e disponível, de modo que as perdas no processo não constituam grandes encargos e possam ser rapidamente repostas. Além disso, este deve ser preferencialmente atóxico, não inflamável e possuir elevada estabilidade química.

De volta ao processo de regeneração de HCl (vide Figura 3.2), os gases, após passarem pela coluna de absorção, saem com baixo teor de HCl, enquanto que os gases inertes presentes na corrente (nitrogênio, oxigênio e CO<sub>2</sub>) são removidos pela ação de um exaustor (ventilador) localizado na saída da coluna de absorção. Água é aspergida no interior do exaustor, que funciona como um lavador de gases para a remoção de traços de HCl remanescentes. A água usada no lavador é encaminhada à coluna de absorção. É importante salientar que uma pequena pressão negativa (vácuo) é mantida em toda a unidade, inclusive no forno, de modo a favorecer a remoção de HCl gasoso presente no forno, bem como evitar o escape de HCl para a atmosfera, durante a passagem pelas tubulações da unidade.

Na Figura 3.8 estão ilustradas as principais transformações no processo decomposição/absorção de HCl ou pirohidrólise.

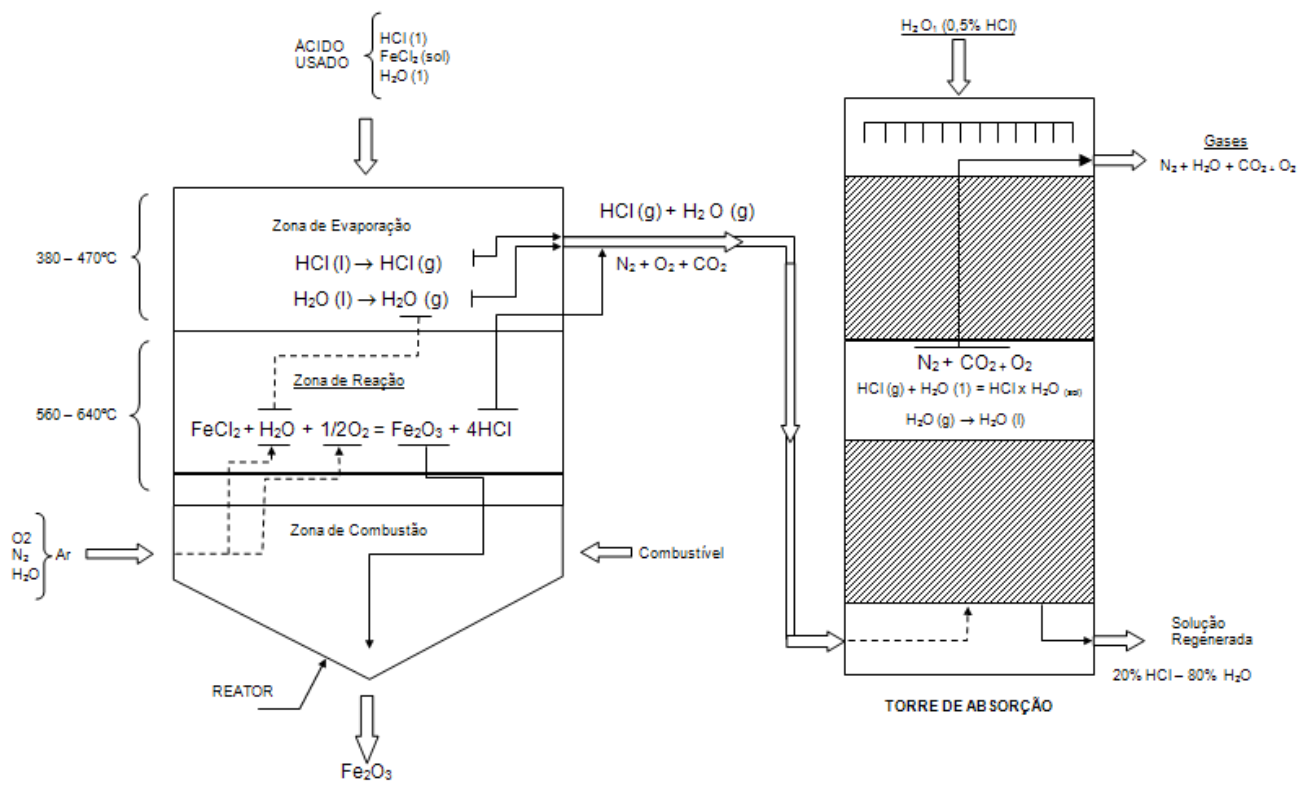


Figura 3.8-Transformações físico-químicas principais nas etapas de decomposição/absorção para a regeneração de HCl.

Finalmente, na Tabela III.1 encontram-se reunidos os principais parâmetros operacionais e seus efeitos na produção de óxido de ferro e HCl mediante o processo de pirotólise, utilizando-se um forno por *spray* seguido de coluna de absorção.

Tabela III. 1 - Parâmetros operacionais que afetam a produção de óxido e HCl em processos de pirotólise.

Parâmetros	Efeitos principais
Temperatura no forno	Afeta diretamente a qualidade do óxido e a quantidade de HCl produzido. O aumento na temperatura favorece tanto a evaporação quanto a difusão do HCl e do vapor d'água no interior das partículas de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A importância da temperatura em processos de pirotólise é ilustrada na Figura 3.9 para a recuperação de fluoretos.
Pressão de carga na lança no forno	A pressão de carga na lança está associada à vazão de alimentação de ácido usado no forno. Maiores pressões acarretam em aumento de HCl alimentado, logo, para uma dada temperatura, maiores pressões de carga resultarão em óxidos com maiores teores de HCl.

<b>Diferencial de pressão da coluna de absorção</b>	Afeta na passagem do gás. O aumento desse diferencial acarreta na passagem mais rápida do gás pela coluna. Tal aumento pode estar associado à sujeira acumulada no recheio ou distribuidor, o que prejudica a absorção do HCl.
<b>Velocidade do gás no exaustor</b>	Afeta toda a unidade. A elevação da velocidade fará com que o gás não tenha tempo suficiente para concentrar o HCl conforme desejado, afetando, também, o Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e, portanto, a eficiência da unidade.
<b>Relação ar/gás no forno (lambda)</b>	Afeta toda a unidade. Para uma análise mais precisa, deve-se levar em consideração o poder calorífico do gás. Um aumento na razão ar/gás pode melhorar a qualidade do óxido e a produção de HCl, devido ao aumento de queima do forno.

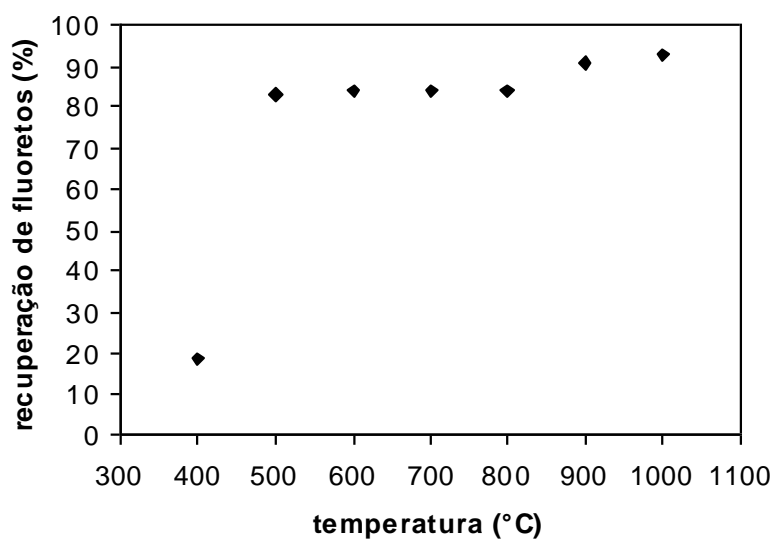
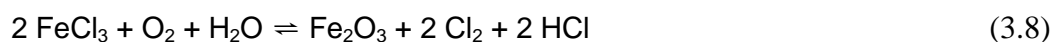


Figura 3.9-Efeito da temperatura na recuperação de fluoretos por pirohidrólise (Steel e Patrick, 2004).

O efeito dos parâmetros operacionais pode afetar, também, as reações que ocorrem nos equipamentos. Com relação ao elevado teor de cloro no Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produzido atualmente, alguns estudos realizados na USIMINAS indicam que a seguinte reação química pode estar ocorrendo na operação dos fornos:



Portanto, é importante compreender bem a operação destas unidades, bem como a inter-relação entre as variáveis operacionais, de modo a permitir uma atuação operacional eficiente por parte do engenheiro. Por esta razão, são descritas, a seguir, as unidades de regeneração de HCl da USIMINAS.

### 3.3 Unidades de Regeneração de HCl da USIMINAS

A USIMINAS possui três unidades de regeneração de HCl por pirohidrólise em operação e que utiliza o forno por *spray* seguida da absorção dos gases. As unidades 1 e 2 têm em comum o pátio de recebimento de material (tanques para HCl usado, HCl regenerado, HCl novo e água ácida), sistema de saída de óxido, e atende as decapagens 2, 3 e 4. A unidade 3 tem seu próprio pátio de recebimento, sistema de saída de óxido e atende principalmente ao PLTCM (Processo Contínuo de Decapagem e Laminação). Em todas as unidades, análises para verificar tanto o atendimento aos padrões da legislação ambiental quanto a emissão de gás e de material particulado na atmosfera são realizadas periodicamente.

#### 3.3.1 Unidades 1 e 2

Na Figura 3.10 é mostrado o esquema de produção nas unidades 1 e 2. O ácido usado proveniente das decapagens 2, 3 e 4 chega aos tanques de estocagem com especificações em torno de 140 a 220 g/L de HCl total, teor de ferro entre 90 e 140 g/L, e densidade de 1200 a 1280 g/L. Na área de estocagem existem tanques específicos para ácido usado, água ácida, ácido regenerado e ácido novo.

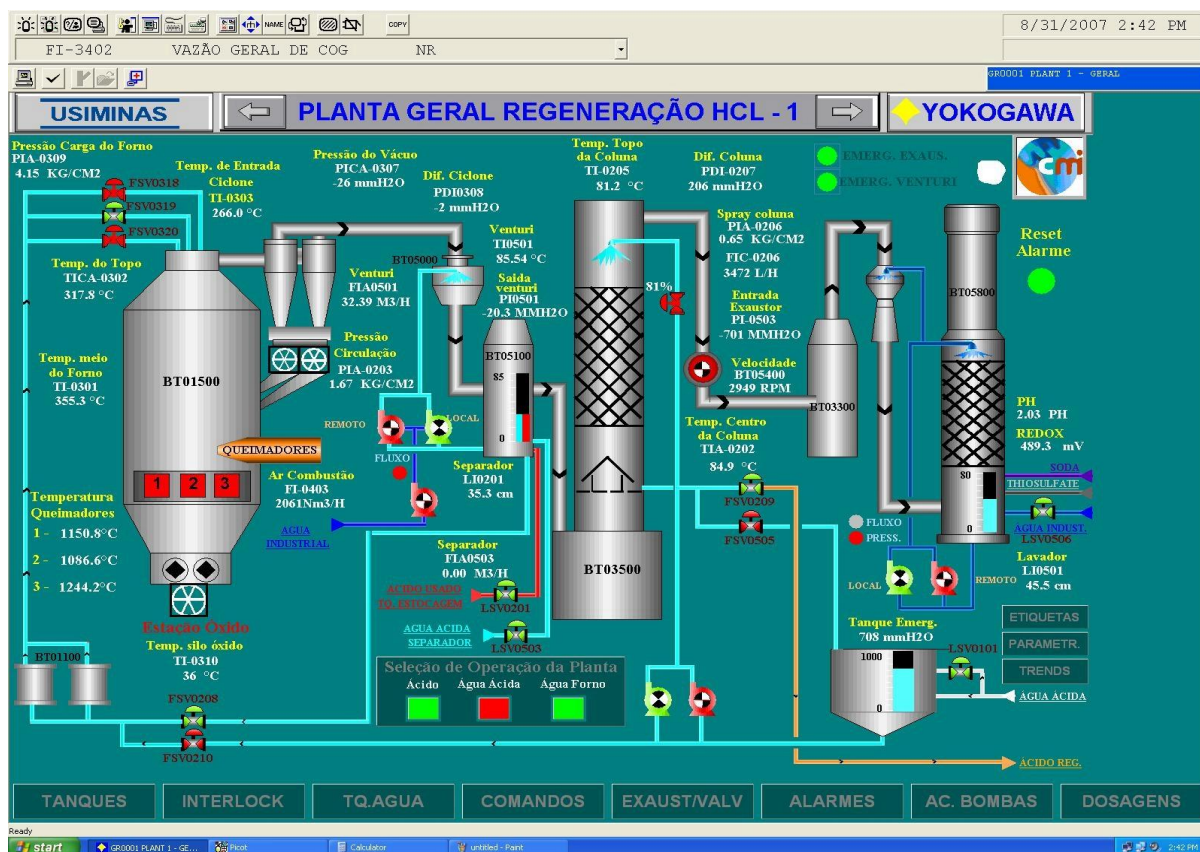


Figura 3.10-Fluxograma das unidades 1 e 2, tela do sistema de controle da planta.

Inicialmente, ao sair dos tanques de estocagem, o ácido usado passa por um filtro para a remoção de material em suspensão antes de ser enviado ao processo. Ao sair desse filtro, o ácido é enviado ao separador 01, no qual se separa ácido de água ácida. O ácido usado é enviado ao venturi, onde uma parte é recirculado com o separador (50-60%), enquanto que o restante alimenta o ustulador através de um sistema de caixas de pressão. A alimentação de ácido usado no forno é feita por aspersão da solução em finas gotículas através dos bicos de *spray* em três lanças (2 lanças com 3 bicos e 1 lança com 2 bicos).

A água e o HCl livre contidos no *spray* evaporam primeiro. As partículas, então contendo predominantemente  $\text{FeCl}_2$  e também  $\text{FeCl}_3$ , descem no forno que opera com temperaturas na faixa de 420 e 700°C. Os cloretos de ferro (II) e (III) são decompostos em HCl gasoso e óxido de ferro granulado na presença de vapor de água e oxigênio, conforme as reações 3.6 e 3.7, respectivamente.

A maior parte do óxido de ferro produzido sai direto pela parte inferior do forno. A outra parte é arrastada pelos gases da decomposição, sendo recuperado nos ciclones localizados na saída do forno e retornando ao mesmo. O material particulado não

coletado nos ciclones segue com os gases e é retirado no lavador, na coluna de absorção e na água de lavagem do exaustor, indo somente uma pequena parte para a atmosfera. De acordo com dados da unidade, 96% do ferro contido no ácido usado são recuperados, e cerca de 4% retorna ao processo no ácido regenerado.

Os gases provenientes do forno contêm ácido clorídrico, vapor superaquecido, gases de combustão e uma pequena quantidade de pó fino. Estes chegam ao venturi onde trocam calor com o ácido que está recirculando e aumentam sua concentração de HCl.

Os gases que saem do venturi passam, em seguida, pela coluna de absorção onde recebem água ácida em contracorrente e que absorve adiabaticamente o HCl gasoso, produzindo uma solução com 16 a 18% de HCl livre. Esse ácido regenerado é enviado aos tanques de estocagem e depois às decapagens. Os gases não absorvidos saem da coluna de absorção e passam por um exaustor antes de serem enviados a um segundo separador, que irá separar a solução que se forma no exaustor do restante do gás que continuará no processo. A solução formada é encaminhada para a ENA (Estação de Neutralização de Ácido) e o gás ao venturi alcalino, onde este gás passará por um banho de solução de água e soda cáustica para neutralizá-lo. Parte do gás proveniente deste venturi passará por mais um banho, da mesma solução, em um lavador, antes de ser lançado para a atmosfera por um exaustor que mantém todo o sistema da unidade de regeneração de HCl operando sob uma pressão negativa (-2mbar ou -0.002atm).

### 3.3.2 Unidade 3

Na Figura 3.11 é ilustrado o esquema de produção da unidade 3. O ácido usado é proveniente do PLTCM e chega com especificações em torno de 200 a 220 g/L de HCl total, teor de ferro de 130 g/L e densidade 1270 g/L. O ácido usado chega e sai dos tanques de estocagem com a concentração maior do que nas unidades 1 e 2. Na área de estocagem de material, o processo é o mesmo das outras unidades, ou seja, existem tanques de ácido usado, regenerado, água ácida, ácido novo (utilizado quando a linha não esta produzindo o suficiente para abastecer a decapagem do PLTCM). Na saída da estocagem para o processo de regeneração, o ácido também passa por um filtro para a limpeza do mesmo.

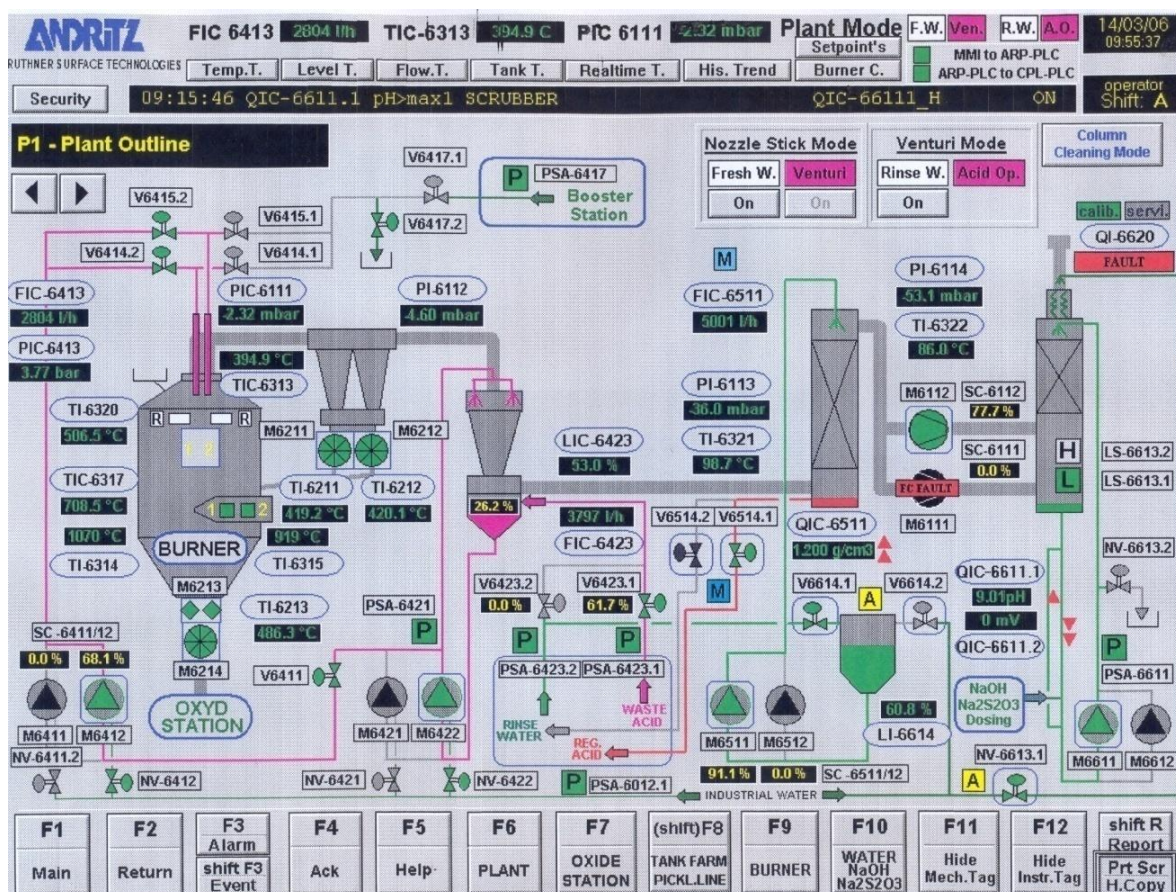


Figura 3.11-Fluxograma da unidade 3, tela do sistema de controle da planta.

A diferença desta unidade para as outras duas é que: (a) o venturi possui o separador localizado em sua parte inferior e não separadamente, (b) o forno possui duas lanças de 4 bicos e 2 queimadores, (c) a solução de ácido regenerado que sai da coluna de absorção possui concentração em torno de 18 a 20% de HCl livre, portanto maior em relação àquela obtida nas unidades 1 e 2, e (d) inexistência de um segundo venturi (ou seja, o venturi alcalino existente nas unidades 1 e 2), sendo o gás que sai da coluna de absorção enviado diretamente para um último lavador para neutralizá-lo e ser enviado para a atmosfera.

De acordo com dados dessa unidade, do ferro total presente no ácido usado proveniente das decapagens, 96,5% é recuperado sob a forma de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e o restante (3,5%) retorna ao processo no ácido regenerado.

### 3.3.3 Sistema de Operação das Unidades

As unidades de regeneração de HCl da USIMINAS foram projetadas para operar sob automação, o que reduz ao mínimo o trabalho manual com válvulas durante o

processo. Para o controle completo de operação das unidades, existem três chaves selecionadoras que correspondem a três etapas no processo e que são acionadas de acordo com as exigências operacionais, sendo assim denominadas:

- Programa água-ácida: é selecionado quando se está iniciando ou parando a operação da Unidade de regeneração ou em qualquer interrupção durante o processo.
- Programa ácido: é usado somente para operação com ácido propriamente dito.
- Programa água para o forno: é adicionado ao programa ácido quando se vai fazer limpeza nos bicos de *spray* durante a operação com ácido.

Todos os programas são selecionados da sala de controle, no painel principal das unidades.

Um sistema de *interlocks* proporciona a segurança operacional e dos equipamentos, com enfoque especial para o controle dos maçaricos, lanças e programas de operação.

## 4 METODOLOGIA

Neste capítulo, é apresentada a metodologia adotada para o estudo, tendo sido esta dividida nas seguintes etapas:

- Avaliação estatística dos dados históricos
- Avaliação estatística dos dados do forno – Planejamento de experimentos
- Caracterização do óxido de ferro produzido no forno

### 4.1 Avaliação estatística dos dados históricos

Inicialmente foram analisados dados históricos coletados na unidade 3 ao longo de um dado período de tempo, sem nenhuma intervenção na operação da mesma. Nenhum planejamento estatístico foi realizado, sendo os dados simplesmente coletados das planilhas de operação e controle da unidade industrial. Nesta análise, as variáveis-respostas foram:

Y1 = Material particulado emitido nos gases

Y2 = HCl emitido nos gases

Y3 = Cloro emitido nos gases

O objetivo desta análise é identificar e selecionar variáveis operacionais significativas que afetem a qualidade da emissão (a saber, gases de saída da coluna de lavagem ou chaminé) para, em seguida, estudá-las de forma mais detalhada. As seguintes variáveis foram avaliadas:

X1 = Temperatura de topo do forno

X2 = Pressão interna do forno

X3 = Vazão de alimentação do forno

X4 = Lambda – queimador 1

X5 = Lambda – queimador 2

X6 = Diferença de pressão da coluna de absorção

X7 = Vazão de água na coluna de absorção

X8 = Temperatura de entrada na coluna de absorção

X9 = Temperatura de saída na coluna de absorção

X10 = pH na coluna de lavagem

Destas, 5 estão relacionadas à operação do forno (X1 a X5), enquanto as outras 5 estão relacionadas à operação da coluna de absorção (X6 a X10). Foi coletado um conjunto de 21 dados históricos coletados na unidade 3 de regeneração de HCl da USIMINAS, no período de 05/2003 a 06/2008. Dado o número total reduzido de dados disponíveis para o ajuste numérico dos modelos de regressão, e como há um número relativamente elevado de parâmetros medidos (X1 a X10), procurou-se, nesta etapa do estudo, identificar as variáveis mais significativas para, assim, eliminar do estudo seguinte (usando-se um planejamento fatorial completo) aquelas de menor importância. Para tal, empregou-se matrizes de correlação entre as variáveis X e método de análise de componentes principais (Mingoti, 2005). Em seguida, modelos estatísticos foram propostos para descrever cada variável-resposta via ajuste de dados. A significância relativa de cada variável operacional X nos modelos também foi estimada. O estudo foi realizado empregando-se o pacote computacional STATISTICA versão 5.1. Porém, em função do resultado inconclusivo, optou-se por realizar a próxima etapa considerando-se somente a operação no forno.

## 4.2 Avaliação estatística dos dados do forno – Planejamento de experimentos

Nesta etapa, foram coletados dados experimentais no forno da unidade 1 de regeneração de HCl da USIMINAS utilizando-se um planejamento fatorial estatístico  $2^4$ . Foram medidas as seguintes variáveis-resposta no óxido de ferro produzido:

Y1 = Teor de cloro

Y2 = Teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Y3 = Teor de MnO

Y4 = Teor de  $\text{SiO}_2$

Y5 = Umidade

Y6 = pH

Y7 = Granulometria

em função dos seguintes parâmetros operacionais (parâmetros independentes) e níveis entre parêntesis:

X1 = temperatura no topo do forno (430 e 470°C)

X2 = vazão de alimentação do forno (85 e 100% do valor máximo)

X3 = pressão no forno (-25 e -15 mmH<sub>2</sub>O)

X4 = Lambda ou relação ar/gás (volumétrico) no forno (1.05 e 1.25)

As medidas foram realizadas em triplicata. A fim de não atrapalhar ou ao menos minimizar as perdas de produção do óxido de ferro foi adotado o seguinte procedimento de retirada de amostras em escala industrial:

1. Trabalhar com a planta em um faixa de temperatura por vez e variando os outros parâmetros (amostras 1 a 8 – 430°C e amostras 9 a 16 – 470°C);
2. Realizar limpeza de lança a cada troca de tanque de ácido usado e quando houver troca de turno;
3. A cada mudança nos níveis dos parâmetros, manter a planta sem mudanças por 2 horas e depois retirar as amostras de óxido na base do forno (em torno de 100g);

O estudo desta etapa também foi realizado empregando-se o pacote computacional STATISTICA versão 5.1. Utilizou-se a mesma metodologia adotada na etapa anterior.

### 4.3 Caracterização do óxido de ferro produzido no forno

- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Para a determinação de fases, utilizou-se o difratômetro Rigaku, com configuração  $\theta - 2\theta$ . A tensão e amperagem utilizadas foram de 40 quilovolts e 20 miliampères, respectivamente. O intervalo angular de varredura da amostra foi de  $4^\circ$  a  $70^\circ$ , com uma velocidade de varredura de 1 grau por minuto ( $^\circ/\text{min}$ ).

- MICROSCOPIA ÓTICA

As análises via microscopia ótica foram realizadas com microscópio ótico Zeiss, modelo Axio Imager A1. M. Utilizou-se, aproximadamente, 1,0 grama de amostra, colocada sobre a lâmina de vidro que se encontrava sobre um fundo de papel branco. O aumento utilizado e que permitiu melhor focalização foi o aumento de 25x. As imagens foram registradas em campo escuro.

- MEV

As análises via microscopia eletrônica de varredura foram realizadas com aparelho da Zeiss, modelo EVO. 50. Uma pequena quantidade da amostra foi colocada sobre uma fita de carbono dupla face, sendo o excesso retirado através de sopros de ar. Após isso, as amostras foram eletrodepositadas com ouro e encaminhadas à análise.

- GRANULOMETRIA

Para a determinação da distribuição granulométrica, utilizou-se o Analisador de Tamanho de Partículas - MASTERSIZER X, da Malverne, que utiliza a técnica de Difração a Laser. A amostra é adicionada a um dispersante, no caso água, até se obter uma obscuração entre 10 e 40%. Esta solução é mantida em agitação e, através de um fluxo contínuo, enviada para uma célula que se antepõe à lente (300mm), quando o feixe de laser passa por esta célula determinando a distribuição granulométrica.

#### 4.4 Métodos analíticos empregados

As amostras recolhidas no forno de regeneração (16 amostras em triplicata de 100g cada uma) foram submetidas a análises químicas diversas para avaliação de seus teores representativos de acordo com os seguintes métodos analíticos descritos a seguir.

- ANÁLISE DO TEOR DE CLORETO NO ÓXIDO DE FERRO: Método Volumétrico com tiocianato de amônia

A amostra é pesada, em torno de 20g, e dissolvida com 100 ml de ácido nítrico diluído em água destilada, aquecido e depois retirado uma amostra de 25 ml. A mesma é titulada com solução de tiocianato de amônia usando nitrato de prata, em torno de 10 ml, e sulfato férrico amoniacal, em torno de 5 ml, como indicador.

- ANÁLISE DE PPC (PERDA POR CALCINAÇÃO): Método Gravimétrico por Calcinação

A amostra é pesada (aproximadamente 5g), transferida para cadinho de porcelana e aquecida em mufla a aproximadamente 1000°C por 1 hora. Depois de resfriada, é pesada novamente. A diferença de peso da amostra antes e após a calcinação é a porcentagem da perda por calcinação (PPC).

- ANÁLISE DO TEOR DE UMIDADE

A amostra é pesada em uma balança analítica aferida (em torno de 5g da amostra). Leva-se à estufa por aproximadamente 1 hora, à 115°C, esfriada em um dessecador e pesada novamente. A diferença de peso da amostra antes e após a estufa dividido pelo peso antes da estufa constitui a porcentagem de umidade.

- ANÁLISE DE pH

A amostra é pesada, em torno de 5g, e transferida para um béquer, diluída em 50 ml de água (pH = 7) e depois filtrada duas vezes. O valor do pH do filtrado é o valor do pH da amostra.

- ANÁLISE DO TEOR DE  $\text{SiO}_2$  E  $\text{MnO}$

A amostra é pesada, em torno de 0,5g, e transferida para um balão de 25 ml onde é diluída com 10 ml de HCl concentrado. Aquecida na chapa por 40 minutos até a dissolução completa da amostra, espera-se esfriar e, em seguida, completa-se o balão com água destilada. A amostra, então, é enviada para análise por plasma – spectro flame modula, da marca SPECTRO, onde o aparelho promove a excitação eletrônica dos átomos dos elementos fazendo com que cada elemento emita uma radiação diferente em relação à cor e intensidade, o que dirá qual elemento presente e o teor do mesmo .

- ANÁLISE DO TEOR DE  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Inicialmente faz-se a análise de FeO (óxido de ferro II) pelo método volumétrico com dicromato de potássio e corrente de  $\text{CO}_2$ . Neste caso, a amostra é dissolvida com ácido clorídrico, em atmosfera de  $\text{CO}_2$ , esfriada e titulada com solução de dicromato de potássio padronizada, usando difelinamina sulfonato de bário como indicador.

Em seguida, analisa-se o ferro total (FeT) pelo método volumétrico com dicromato de potássio (ataque). Neste caso, a amostra é dissolvida com ácido clorídrico, o ferro é reduzido com solução de cloreto estanoso e seu excesso é oxidado com solução de cloreto de mercúrio. Junta-se a mistura ácida (água/ácido fosfórico/ácido sulfúrico) e titula-se com solução de dicromato de potássio padronizada, usando difelinamina sulfonato de bário como indicador. O teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é calculado a partir dos teores de FeO e FeT obtidos na amostra.

Exemplo:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 96,7\%$

$\text{FeO} = 3,00\%$  e  $\text{FeT} = 70,0\%$

Fe do FeO:  $3,00 \times 0,7773 = 2,33$

$(\text{FeT} - \text{Fe do FeO}) \times 1,43 = \text{Fe}_2\text{O}_3$

$70,0 \times 2,33 \times 1,43 = 96,8\%$

Os fatores são obtidos a partir do peso atômico dos elementos ( $\text{Fe} = 55,85 \text{ g/mol}$  e  $\text{O} = 16 \text{ g/mol}$ ).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise estatística dos dados experimentais foi realizada considerando-se dois diferentes conjuntos de informações.

Nenhum planejamento estatístico foi realizado, sendo os dados simplesmente coletados das planilhas de operação e controle da unidade industrial. Nesta análise, as variáveis-respostas foram: Y1 (Material Particulado emitido nos gases), Y2 (HCl emitido nos gases) e Y3 (Cloro emitido nos gases). O objetivo desta análise foi identificar e selecionar variáveis operacionais significativas que interfiram na qualidade dos produtos em questão para, em seguida, estudá-las de forma mais detalhada.

No segundo conjunto de informações analisado, os dados foram coletados obedecendo-se um planejamento fatorial estatístico  $2^4$  sendo os parâmetros operacionais escolhidos com base na primeira análise estatística. O objetivo desta segunda análise de dados é identificar e quantificar os efeitos estatisticamente significativos dos principais parâmetros operacionais estudados, nos níveis selecionados, para, assim, interferir de forma mais direcionada na operação da unidade visando à obtenção dos produtos com uma dada qualidade.

### 5.1 Avaliação estatística dos dados históricos da unidade 3

O conjunto de 21 dados históricos coletados na unidade 3 de regeneração de HCl da USIMINAS, no período de 05/2003 a 06/2008, é mostrado na Tabela V.2 Foram obtidas informações de operação no forno (parâmetros X1 a X5) e na coluna de absorção (parâmetros X6 a X10), tendo, como resposta, as seguintes variáveis: Y1 (Material Particulado emitido nos gases), Y2 (HCl emitido nos gases) e Y3 (Cloro emitido nos gases). De posse destes dados, pretendeu-se, mediante o uso de análise de regressão múltipla, obter correlações empíricas do tipo  $Y_j = f(X_1, X_2, \dots, X_{10})$ , para cada variável resposta ( $j = 1, 2$  e  $3$ ), de modo a se prever cada comportamento Y em função dos parâmetros X medidos na planta industrial. Porém, como o número total de dados disponíveis para o ajuste numérico dos modelos de regressão é relativamente pequeno (21 ao total) e há um número relativamente elevado de parâmetros medidos (X1 a X10), é preciso verificar, primeiramente, a existência de correlação entre os parâmetros X, de modo a eliminar aqueles que apresentem efeitos menos significativos ou que estejam correlacionados com outros parâmetros.

A existência de correlação entre os parâmetros X foi verificada, inicialmente, analisando-se os valores da matriz de correlação dos parâmetros medidos como mostrada na Tabela V.1. Tal matriz serve de referência para avaliar o grau de relacionamento linear entre pares de parâmetros. De acordo com os valores obtidos, tem-se que os parâmetros X4 e X5 (correlação = 0,97) encontram-se bastante correlacionados entre si, enquanto que os parâmetros X8 e X9 (correlação = 0,83) apresentam indício de correlação significativa. Diagramas de dispersão destes pares de parâmetros são mostrados na Figura 5.1, onde se verifica, visualmente, a existência de forte correlação entre ambos os pares de parâmetros mencionados.

Tabela V. 1 - Matriz de correlação dos parâmetros X mostrados na Tabela V.2.

	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10
X1	1,00	0,19	0,16	0,13	0,17	0,32	-0,23	-0,10	-0,18	-0,60
X2	0,19	1,00	-0,45	0,40	0,38	0,19	-0,25	0,69	0,53	-0,15
X3	0,16	-0,45	1,00	0,06	0,12	0,03	-0,18	-0,38	-0,32	-0,03
X4	0,13	0,40	0,06	1,00	<b>0,97</b>	-0,21	-0,38	0,31	0,17	-0,16
X5	0,17	0,38	0,12	0,97	1,00	-0,09	-0,34	0,30	0,12	-0,20
X6	0,32	0,19	0,03	-0,21	-0,09	1,00	0,04	0,30	0,04	-0,14
X7	-0,23	-0,25	-0,18	-0,38	-0,34	0,04	1,00	-0,20	-0,17	0,65
X8	-0,10	0,69	-0,38	0,31	0,30	0,30	-0,20	1,00	<b>0,83</b>	0,17
X9	-0,18	0,53	-0,32	0,17	0,12	0,04	-0,17	0,83	1,00	0,24
X10	-0,60	-0,15	-0,03	-0,16	-0,20	-0,14	0,65	0,17	0,24	1,00

Tabela V. 2 - Dados históricos da unidade 3 de regeneração de HCl da USIMINAS.

Temp. no topo (°C)	Forno					Coluna de Absorção e Coluna de Lavagem					Variável resposta			
	Pressão interna (mbar)	Vazão de alimen. (Uh)	Lambda queimador 1	Lambda queimador 2	Diferença de Pressão (mbar)	Vazão água (Uh)	Temp. de entrada (°C)	Temp. de saída (°C)	pH na coluna de lavagem	Material Particulado (mg/Nm³)	HCl (mg/Nm³)	Cloro (mg/Nm³)		
X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10	Y1	Y2	Y3		
470	-2,3	2793	4,20	4,18	-11,1	4693	97,9	86,6	7,9	205,46	6,14	18,58		
467	-1,8	2850	4,87	4,93	-13,9	4699	98,2	86,5	7,55	89,54	6,77	6,59		
463	-1,9	2802	4,59	4,70	-12,4	4808	97,5	84,2	7,51	127,71	10,23	9,19		
459	-2,0	2843	2,71	3,49	-12,7	4201	97	84	7,47	99,99	6,86	7,84		
457	-2,2	2850	5,47	5,36	-11,9	4600	95,7	83,8	1,6	93,53	7,14	27,71		
448	-2,0	2799	4,59	4,54	-12,7	5013	97,9	85,3	10,13	-	14,6	2,3		
447	-2,2	2841	5,20	5,23	-10,9	4664	97	83,4	1,61	156,85	2,93	12,04		
435	-2,5	2804	4,48	4,56	-8,8	5391	97	86,9	9,47	-	20,1	1,1		
432	-1,6	2802	4,72	4,73	-11,9	4608	97,9	85,4	7,51	76,42	4,95	9,62		
429	-2,6	3043	4,17	4,15	-12,8	4705	95,2	83,5	8,28	171,95	6,98	11,73		
418	-1,7	2808	4,59	4,52	-13,2	5013	98	86,6	9,58	104,2	-	-		
417	-2,1	2760	5,22	5,19	-11,3	4594	97,9	85	7,51	69,79	13,1	10,09		
402	-2,1	2795	4,55	4,58	-12,1	4998	98,2	85,3	9,86	-	14,8	2,8		
400	-2,7	2802	4,21	4,16	-20,1	5092	94,1	82,6	8,78	144,54	8,12	20,39		
399	-2,0	2804	4,53	4,54	-10,3	5010	97,9	86,6	9,71	109,3	-	-		
391	-2,1	2700	4,36	4,36	-10,4	5019	97,6	84,5	9,0	95,68	8,67	6,59		
389	-2,5	3001	4,56	4,63	-11,9	5007	97,7	85	9,8	-	13	1		
388	-2,0	2694	4,73	4,55	-18,7	5001	98,2	86,9	9,45	-	15,2	2,4		
385	-2,1	2700	3,32	3,29	-9,8	4998	98	86	9,0	115,81	7,37	6,6		
369	-2,2	2802	4,47	4,68	-12,9	5007	98	86,4	9,45	-	17	1,7		
344	-2,0	2808	4,74	4,58	-19,1	4494	98,8	87,2	9,47	140,3	-	-		

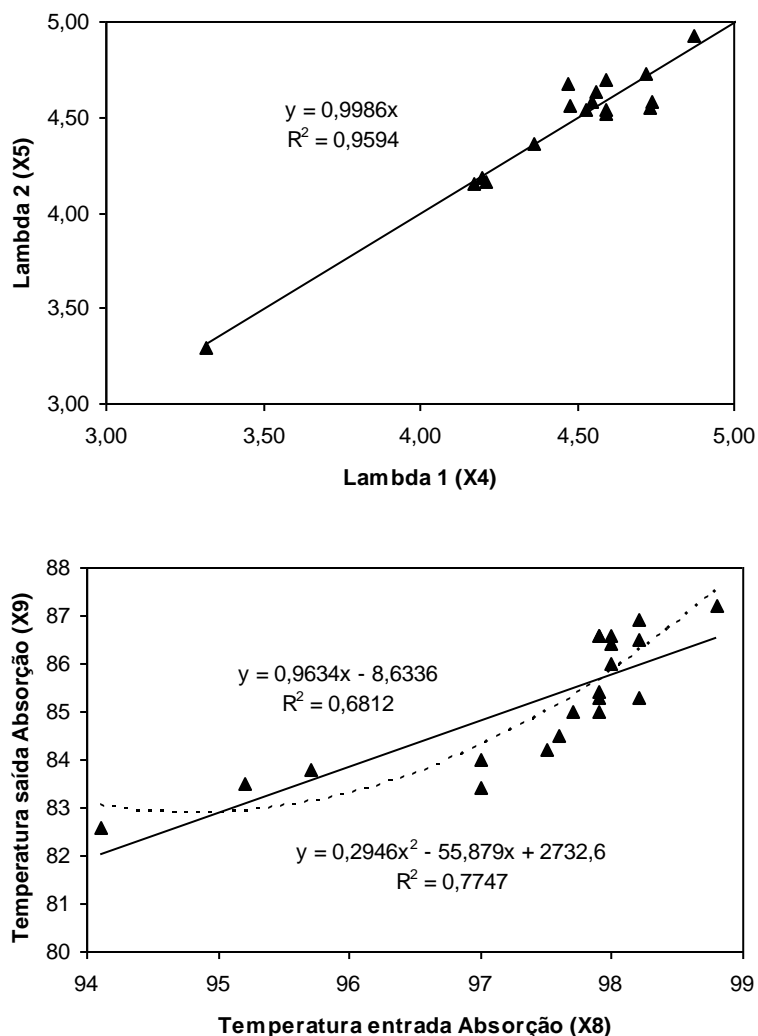


Figura 5.1-Diagrama de dispersão dos pares (X4, X5) e (X8, X9) que apresentaram índices de correlação entre si.

Assim, com base nesta avaliação preliminar, tem-se que os parâmetros X4 ou X5 podem ser eliminados do conjunto de dados analisados, da mesma forma que os parâmetros X8 ou X9.

A fim de subsidiar a avaliação da significância dos parâmetros medidos, fez-se, em seguida, a análise de componentes principais (Mingoti, 2005) empregando-se o software STATÍSTICA, considerando-se os 10 parâmetros medidos (X1 a X10). O resultado obtido, mostrado na Tabela V.3, informa que somente 6 dos 10 parâmetros são necessários para explicar até 95,4% da variância total dos dados. Portanto, é possível eliminar pelo menos 4 parâmetros e obter, assim, um modelo de regressão múltipla que explique o comportamento das variáveis respostas  $Y_j$  de forma

satisfatória ( $R^2 > 95\%$ ), sem a existência de correlações significativas entre os parâmetros medidos X.

Tabela V. 3 - Análise dos componentes principais dos parâmetros X.

	<b>Variância total (%)</b>	<b>Percentual cumulativo</b>
<b>1</b>	31,85276	31,85276
<b>2</b>	24,03821	55,89097
<b>3</b>	16,13383	72,02480
<b>4</b>	9,906549	81,93135
<b>5</b>	8,777552	90,70890
<b>6</b>	4,692535	95,40143
<b>7</b>	2,655464	98,05690
<b>8</b>	1,190726	99,24762
<b>9</b>	0,655422	99,90305
<b>10</b>	0,096955	100

Uma vez analisado os parâmetros medidos, procedeu-se, então, a análise de regressão múltipla dos dados para ajuste das variáveis respostas Y1, Y2 e Y3.

Para a variável resposta Y1 (Material Particulado emitido nos gases), a análise de regressão múltipla resultou na obtenção de um modelo empírico que descreve satisfatoriamente ( $R^2 = 0,9989$ ) o comportamento experimental observado para Y1 quando todos os 10 parâmetros são considerados no modelo. O resultado da regressão é mostrado na Tabela V.4, em que beta e B representam os coeficientes de regressão (os pesos padronizado e não-padronizado, respectivamente), os respectivos erros padrões e a significância estatística (parâmetros de t-Student e p-valor) que mede a qualidade do ajuste.

Tabela V. 4 - Parâmetros de regressão para Y1 considerando-se os 10 parâmetros.

	<b>Beta</b>	<b>St. Err. of Beta</b>	<b>B</b>	<b>St. Err. of B</b>	<b>t(1)</b>	<b>p-level</b>
<b>Intercpt</b>			3611,49	744,1149	4,853404	0,129359
<b>X1</b>	1,884378	0,117104	2,007559	0,12476	16,09143	0,039512
<b>X2</b>	-0,46715	0,076827	-56,9684	9,369006	-6,08052	0,103769
<b>X3</b>	-0,77961	0,113803	-0,3570	0,052112	-6,85052	0,092278
<b>X4</b>	-2,32440	0,662321	-195,649	55,74862	-3,50948	0,176717
<b>X5</b>	1,731263	0,667308	142,985	55,1130	2,594397	0,234211
<b>X6</b>	-0,19875	0,056719	-2,38383	0,680307	-3,50405	0,176977
<b>X7</b>	-2,04341	0,195462	-0,39552	0,037834	-10,4543	0,060711
<b>X8</b>	-0,23149	0,222092	-6,80908	6,532681	-1,04231	0,486813
<b>X9</b>	-0,69783	0,126514	-19,1914	3,479338	-5,51582	0,114177
<b>X10</b>	2,498996	0,201988	113,7121	9,191087	12,37199	0,051345
R = 0,999481		R <sup>2</sup> = 0,998962		Adjusted R <sup>2</sup> = 0,988582		
F(10,1) = 96,237		p < 0,07918		Std. Error of estimate: 4,2484		

A qualidade do ajuste pode ser avaliada pelo p-valor, que deve ser inferior a 0,05 para que o parâmetro ajustado seja estatisticamente significativo, sem a ocorrência de correlações com outros valores ajustados. De acordo com os valores mostrados na Tabela V.4, com exceção de X1, o p-valor excede o limite em todos os demais parâmetros estimados, principalmente para X8. Assim, este foi excluído do conjunto de dados e novo ajuste realizado. Desta vez, o p-valor excedeu o limite de 0,05 somente para X4 (p-valor = 0,0703) e X5 (p-valor = 0,1355). Excluindo X5 em função do maior p-valor, X6 mostrou-se correlacionado (p-valor = 0,0632), sendo também excluído do conjunto. O resultado final para Y1 é mostrado na Tabela V.5, em que todos os parâmetros ajustados apresentam p-valor < 0,05 com coeficiente de ajuste satisfatório ( $R^2 = 0,9676$ ).

Tabela V. 5 - Parâmetros de regressão para Y1 (p-valor < 0,05).

	Beta	St. Err. Of Beta	B	St. Err. Of B	t(4)	p-level
<b>Intercpt</b>			2944,424	897,3875	3,281106	0,030469
<b>X1</b>	1,844789	0,320483	1,965382	0,341433	5,756273	0,004517
<b>X2</b>	-0,53539	0,147369	-65,2914	17,9716	-3,63303	0,022101
<b>X3</b>	-0,63801	0,188408	-0,29216	0,086275	-3,38633	0,027623
<b>X4</b>	-0,54555	0,12918	-45,92	10,87328	-4,2232	0,013443
<b>X7</b>	-1,82445	0,341008	-0,35314	0,066005	-5,35017	0,005885
<b>X9</b>	-0,8313	0,273387	-22,8622	7,518591	-3,04076	0,038374
<b>X10</b>	2,318607	0,44621	105,5038	20,30395	5,19622	0,006533
R = 0,983675		R <sup>2</sup> = 0,967617		Adjusted R <sup>2</sup> = 0,910946		
F(7,4) = 17,074		p < 0,00782		Std. Error of estimate: 11,865		

O mesmo procedimento foi realizado para Y2 (HCl emitido nos gases) e Y3 (Cloro emitido nos gases), sendo os resultados definitivos (excluindo-se os parâmetros com p-valor > 0,05) mostrados nas Tabelas V.6 e V.7, respectivamente. O coeficiente de ajuste para Y2 é relativamente baixo ( $R^2 = 0,7346$ ), enquanto que para Y3 este se mostrou satisfatório ( $R^2 = 0,9009$ ). A comparação entre os valores experimentais e calculados pelos modelos de regressão múltipla para Y1, Y2 e Y3 é mostrada na Figura 5.2, onde se verifica a adequação dos modelos propostos. O parâmetro X6 se mostrou não significativo nos três modelos logo, para a faixa de valores avaliada, a diferença de pressão na coluna de absorção não afetou as variáveis estudadas.

Tabela V. 6 - Parâmetros de regressão para Y2 (p-valor &lt; 0,05).

	Beta	St. Err. of Beta	B	St. Err. of B	t(11)	p-level
<b>Intercpt</b>			-40,4235	9,570018	-4,22397	0,001427
<b>X5</b>	0,562581	0,160206	4,998748	1,42349	3,511614	0,004870
<b>X10</b>	0,798877	0,160206	3,282566	0,658282	4,986566	0,000411
R = 0,857090		R <sup>2</sup> = 0,734603		Adjusted R <sup>2</sup> = 0,686349		
F(2,11) = 15,224		p < 0,00068		Std. Error of estimate: 2,2383		

Tabela V. 7 - Parâmetros de regressão para Y3 (p-valor &lt; 0,05).

	Beta	St. Err. of Beta	B	St. Err. of B	t(8)	p-level
<b>Intercpt</b>			444,7374	92,42885	4,811674	0,001335
<b>X1</b>	0,373053	0,149667	0,066819	0,026808	2,492555	0,037373
<b>X2</b>	-0,56127	0,19785	-11,2195	3,954892	-2,83686	0,021918
<b>X3</b>	-0,66944	0,14686	-0,03985	0,008743	-4,55837	0,001854
<b>X7</b>	-0,54113	0,157516	-0,01825	0,005313	-3,43543	0,008883
<b>X8</b>	-0,59967	0,160493	-2,95489	0,790836	-3,73641	0,005735
R = 0,949185		R <sup>2</sup> = 0,900952		Adjusted R <sup>2</sup> = 0,839047		
F(5,8) = 14,554		p < 0,00077		Std. Error of estimate: 2,4196		

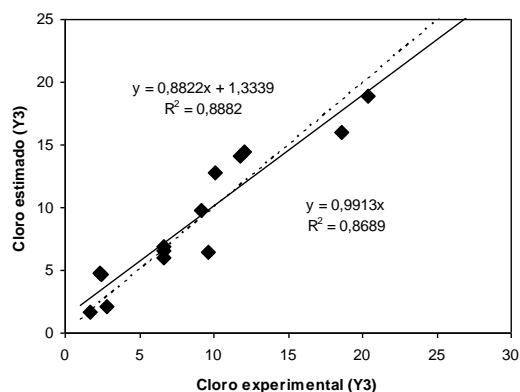
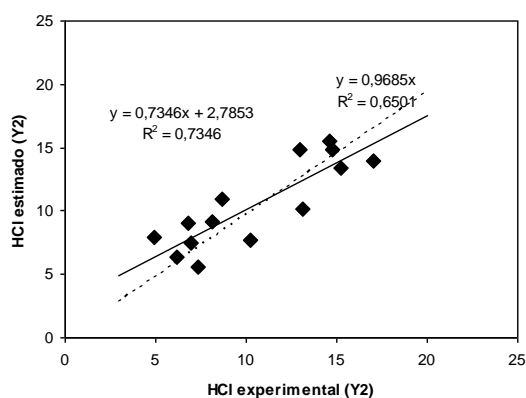
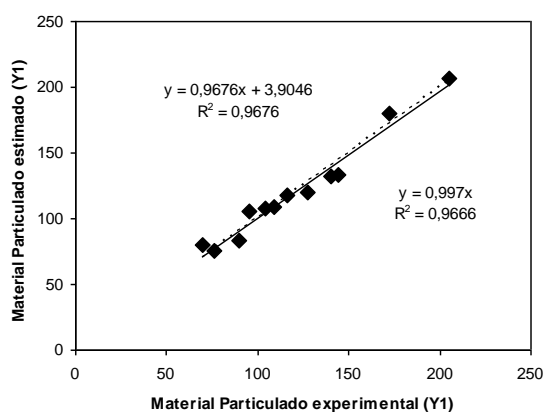


Figura 5.2-Comparação entre os valores experimentais e calculados pelos modelos de regressão múltipla para Y1, Y2 e Y3.

Considerando-se que os modelos de regressão obtidos no ajuste são válidos para descrever os comportamentos reais das variáveis Y1, Y2 e Y3, dentro de uma margem de incerteza que pode ser verificada a partir dos respectivos coeficientes de ajuste ( $R^2$ ), é possível inferir sobre a significância dos parâmetros significativos para cada modelo. Para tal, é necessário normalizar os parâmetros ajustados (X) multiplicando os valores respectivos de B pelo valor máximo medido para cada parâmetro ( $X_{max}$ ). Assim, pode-se obter uma significância relativa (percentual) que traduz o efeito de cada parâmetro X, o que facilita a interpretação real dos modelos.

Na Tabela V.8 encontram-se listados os efeitos dos parâmetros ajustados para a variável Y1. De acordo com os resultados, verifica-se que os parâmetros relacionados à coluna de absorção e coluna de lavagem (X7, X9 e X10) respondem por quase 70% da significância do efeito. O forno também irá afetar na emissão de material particulado, porém em menor proporção, em torno de 30%. No caso do forno, menores quantidades de particulados são geradas com a diminuição na temperatura de operação (X1) e o aumento na vazão de alimentação (X3) neste equipamento; tais efeitos contribuem de forma semelhante, em torno de 12,5-13,0%, logo podem ser compensados mediante a operação do forno. O efeito relativo da pressão no forno (X2) e do lambda do queimador 1 (X4), conjuntamente, equivale a somente 5% do efeito total identificado no estudo. Os maiores efeitos são observados mesmo na operação da coluna, assim, menores quantidades de particulados podem ser obtidos aumentando-se a vazão de água de lavagem (X7), aumentando-se a temperatura na saída da coluna (X9) e, ainda, diminuindo-se o pH da água de lavagem (X10).

Tabela V. 8 - Efeitos relativos dos parâmetros ajustados para Y1.

<b>Y1 (Material Particulado)</b>	<b>B</b>	<b>B*X<sub>max</sub></b>	<b>Efeito (%)</b>
<b>Intercpt</b>	2944,424		
<b>X1 (TTF)</b>	1,965382	922,94	12,9
<b>X2 (PIF)</b>	-65,2914	-103,81	- 1,5
<b>X3 (VAF)</b>	-0,29216	-889,04	- 12,5
<b>X4 (LQ1)</b>	-45,92	-251,18	- 3,5
<b>X7 (VAL)</b>	-0,35314	-1903,78	- 26,7
<b>X9 (TSC)</b>	-22,8622	-1993,58	- 27,9
<b>X10 (pHL)</b>	105,5038	1068,75	15,0
<b>Total</b>	-	7133,08	100

Com relação à variável Y2 (HCl emitido nos gases), a diminuição do HCl emitido deve-se, essencialmente, à redução no lambda dos queimadores do forno (levando-se em conta no caso somente o queimador 2 (X5) na prática é como se os dois queimadores

estivessem regulados da mesma maneira, o que seria o ideal para a situação) e à diminuição no pH na água de lavagem (X10). Comparando-se com o resultado anterior, o uso de soluções mais ácidas na lavagem dos gases (chaminé) reduz significativamente tanto a emissão de material particulado quanto o teor de HCl emitido. Uma redução no lambda, ao contrário, produz efeitos desejáveis no que tange à redução do teor de HCl emitido, mas acarreta em aumento na emissão de material particulado. No entanto, como é mostrado na Tabela V.9, o efeito do lambda no HCl é muito mais significativo (44,6%) do que aquele verificado para os particulados (3,5%).

Tabela V. 9 - Efeitos relativos dos parâmetros ajustados para Y2.

<b>Y2 (HCl)</b>	<b>B</b>	<b>B*X<sub>max</sub></b>	<b>Efeito (%)</b>
<b>Intercpt</b>	-40,4235		
<b>X5 (LQ2)</b>	4,998748	26,79	44,6
<b>X10 (pHL)</b>	3,282566	33,25	55,4
<b>Total</b>		60,04	100

Por fim, os efeitos percentuais dos parâmetros ajustados ao modelo de regressão para Y3 (cloro emitido nos gases) são mostrados na Tabela V.10. De acordo com o modelo, mais de 90% do efeito é decorrente das variáveis X3, X7 e X8. Assim, menores teores de cloro emitidos serão obtidos aumentando-se as vazões de alimentação no forno (X3) e de água de lavagem (X7), associadas principalmente a maiores temperaturas na entrada da coluna de absorção (X8). O aumento deste último parâmetro deve resultar em aumento na temperatura de saída da coluna de absorção (X9), o que favorece para a diminuição na emissão de material particulado.

Tabela V. 10 - Efeitos relativos dos parâmetros ajustados para Y3.

<b>Y3 (Cloro)</b>	<b>B</b>	<b>B*X<sub>max</sub></b>	<b>Efeito (%)</b>
<b>Intercpt</b>	444,7374		
<b>X1 (TTF)</b>	0,066819	31,38	5,6
<b>X2 (PIF)</b>	-11,2195	-17,84	- 3,2
<b>X3 (VAF)</b>	-0,03985	-121,26	- 21,6
<b>X7 (VAL)</b>	-0,01825	-98,38	- 17,5
<b>X8 (TEC)</b>	-2,95489	-291,94	- 52,1
<b>Total</b>		560,80	100

Resumindo, verifica-se que os parâmetros investigados estão, de certa forma, bastante ligados entre si, tanto aqueles relacionados à operação do forno quanto aos da coluna de absorção. Não foi possível reduzir de forma significativa o número de parâmetros operacionais, provavelmente devido à escassez de dados experimentais usados nesta análise. Dos dez parâmetros avaliados, apenas um (X6) pôde ser eliminado do conjunto em decorrência da baixa significância com as três variáveis-

respostas Y estudadas. Dois pares de parâmetros (X4-X5 e X8-X9) apresentaram-se correlacionados entre si, o que permitiria eliminar um parâmetro de cada par, porém todos apresentaram significância com alguma variável-resposta Y, a saber: X4 e X9 com Y1, X5 com Y2 e X8 com Y3, assim não foi possível eliminá-los do conjunto. E, finalmente, somente o modelo para Y1 apresentou  $R^2$  superior a 0,95, porém dependente de muitos parâmetros. Assim, a análise geral com os dados históricos se mostrou inconclusiva, não tendo sido possível identificar os parâmetros mais importantes na operação da unidade de regeneração de HCl. Com isso, os resultados apresentados nas Tabelas V.8 a V.10 referentes à importância de cada parâmetro estudado são somente instrutivos e seus valores não devem ser considerados definitivos. Por estas razões, resolveu-se fazer o estudo fatorial utilizando-se somente os parâmetros operacionais do forno, conforme mostrados a seguir, sendo avaliada apenas a qualidade do óxido de ferro produzido.

## **5.2 Avaliação estatística dos dados da unidade 1- Operação do Forno**

Na Tabela V.11 encontram-se reunidos os dados coletados no forno da unidade 1 de regeneração de HCl da USIMINAS para os ensaios de planejamento fatorial estatístico. Foram medidos (variáveis-resposta, dependentes, X) os teores percentuais de cloro,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ , MnO e Umidade, além do PPC (percentual de perda por calcinação, que auxilia no cálculo do teor de  $Fe_2O_3$ ) e pH do óxido de ferro produzido no forno em função dos seguintes parâmetros operacionais (parâmetros independentes, fixados, Y) temperatura no topo do forno (T), vazão de alimentação de efluente no forno (Q), pressão no forno (P) e Lambda ou relação ar/gás de alimentação no forno (L). Os valores mostrados na Tabela V.11 representam médias dos resultados coletados em triplicata. Os valores de cada medida, bem como o desvio padrão das medidas, estão listados no apêndice.

Tabela V. 11 - Dados do fatorial estatístico coletados no forno da unidade 1 de regeneração de HCl da USIMINAS.

Ensaio	Temperatura de topo do forno (°C) T	Vazão de alimentação do forno (%) Q	Pressão de do forno (mmH <sub>2</sub> O) P	Relação ar/gás forno (Lambda) L	Cloro (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	MnO (%)	Umidade (%)	PPC (%)	pH
1	430	85	-25	1.05	0.66	93.1	0.027	0.43	1.30	3.82	2.7
2	430	85	-25	1.25	0.71	90.9	0.030	0.40	0.95	3.73	2.7
3	430	85	-15	1.05	0.68	93.4	0.030	0.42	1.00	3.27	2.8
4	430	85	-15	1.25	0.64	91.6	0.037	0.42	0.66	4.72	2.6
5	430	100	-25	1.05	0.68	93.9	0.040	0.46	1.25	3.19	2.9
6	430	100	-25	1.25	0.64	95.3	0.017	0.43	0.81	2.84	3.1
7	430	100	-15	1.05	0.70	91.0	0.033	0.46	1.40	4.28	2.9
8	430	100	-15	1.25	0.67	95.9	0.030	0.42	1.03	2.53	2.9
9	470	85	-25	1.05	0.32	96.8	0.050	0.42	0.87	1.71	3.4
10	470	85	-25	1.25	0.30	96.9	0.063	0.43	1.00	1.70	3.1
11	470	85	-15	1.05	0.34	95.6	0.043	0.41	0.86	1.80	3.2
12	470	85	-15	1.25	0.37	95.8	0.050	0.39	0.59	1.56	3.2
13	470	100	-25	1.05	0.11	98.5	0.067	0.49	0.34	0.61	3.4
14	470	100	-25	1.25	0.16	97.6	0.065	0.50	0.41	1.14	3.2
15	470	100	-15	1.05	0.15	97.7	0.053	0.50	0.43	0.98	3.3
16	470	100	-15	1.25	0.18	97.2	0.050	0.37	0.59	1.03	3.3

Inicialmente avaliaram-se os efeitos principais entre os parâmetros estudados, para cada variável medida. Os resultados, obtidos usando-se o pacote de Planejamento Fatorial do software STATISTICA, encontram-se resumidos na Tabela V.12, sendo mostrados somente os efeitos significativos de 1ª e 2ª ordem (p-valor < 0,05). As interações de ordem superior não foram consideradas na análise, pois estas apresentaram efeitos pouco significativos.

Tabela V. 12 - Efeitos estatisticamente significativos das variáveis investigadas.

Variável	Efeitos significativos		Pontos excluídos (outliers)
	1ª ordem	2ª ordem	
Cloro	T, Q	TQ	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T, Q	-	7
SiO <sub>2</sub>	T, Q, P	TP, QL	6
MnO	T, Q	TQ	2 e 16
Umidade	T, L	TQ, TL, QP	-
PPC	T, Q	-	4 e 7
pH	T, Q	-	-

De acordo com a Tabela V.12, os parâmetros operacionais mais significativos são temperatura e vazão, afetando todas as variáveis Y estudadas, enquanto que pressão e lambda influenciam significativamente somente nos teores de SiO<sub>2</sub> e umidade do óxido de ferro produzido. Os valores dos coeficientes de regressão incluindo o

coeficiente de ajuste  $R^2$  são mostrados na Tabela V.13, sendo os valores dos coeficientes não-correlacionados ( $p$ -valor  $< 0,05$ ) marcados em cinza. Verifica-se que não há uma correspondência entre os parâmetros significativos da Tabela V.12 com os respectivos coeficientes não correlacionados na Tabela V.13. Assim, novo ajuste foi realizado considerando-se somente as interações estatisticamente significativas mostradas na Tabela V.12, sendo os resultados finais apresentados na Tabela V.14, incluindo o coeficiente de ajuste  $R^2$ .

Tabela V. 13 - Coeficientes de regressão de 1ª e 2ª ordens (planejamento completo).

	Cloro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	Umidade	PPC	pH
<b>Mean</b>	-4.982	31.831	0.209	4.484	-6.570	30.987	-19.132
<b>T</b>	0.013	0.168	-0.001	-0.011	0.015	-0.041	0.055
<b>Q</b>	0.133	1.111	0.001	-0.049	0.423	0.056	0.108
<b>P</b>	-0.046	1.631	0.018	-0.011	-0.249	-0.720	0.041
<b>L</b>	-2.435	-57.656	0.140	0.462	-25.852	-29.697	4.120
<b>TQ</b>	0.000	-0.003	0.000	0.000	-0.001	0.000	0.000
<b>TP</b>	0.000	-0.004	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
<b>TL</b>	0.005	0.059	0.000	0.000	0.050	0.047	-0.017
<b>QP</b>	0.000	0.005	0.000	0.000	0.003	0.002	0.000
<b>QL</b>	0.000	0.292	-0.004	-0.005	0.020	0.062	0.032
<b>PL</b>	-0.005	-0.078	0.000	-0.008	-0.030	-0.125	0.001
<b>R<sup>2</sup></b>	0.994	0.950	0.990	0.951	0.962	0.993	0.965

Tabela V. 14 - Coeficientes de regressão de 1ª e 2ª ordens (considerando-se somente os efeitos significativos listados na Tabela V.12).

	Cloro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> (*)	MnO	Umidade (*)	PPC	pH
<b>Mean</b>	-6,7446	43,9388	-5,26x10 <sup>-3</sup>	5,1192	32,3860	28,4807	-2,8217
<b>T</b>	0,0172	0.0855	2,16x10 <sup>-6</sup>	-0.0110	-0.0660	-0.0479	0.0107
<b>Q</b>	0,1302	0.1392	2,60x10 <sup>-4</sup>	-0.0537	-	-0.0503	0.0113
<b>P</b>	-	-	1,18x10 <sup>-2</sup>	-	-	-	-
<b>L</b>	-	-	-	-	-23.4365	-	-
<b>TQ</b>	-3,03x10 <sup>-4</sup>	-	-	1,26x10 <sup>-4</sup>	-2.11x10 <sup>-5</sup>	-	-
<b>TP</b>	-	-	-2,76x10 <sup>-5</sup>	-	-	-	-
<b>TL</b>	-	-	-	-	0.0501	-	-
<b>QP</b>	-	-	-	-	-3.25x10 <sup>-5</sup>	-	-
<b>QL</b>	-	-	1,06x10 <sup>-4</sup>	-	-	-	-
<b>PL</b>	-	-	-	-	-	-	-
<b>R<sup>2</sup></b>	0,988	0,863	0.912	0,858	0,671	0.961	0.870

(\*) Coeficientes correlacionados entre si ( $p$ -valor  $> 0.05$ ).

Como reflexo da remoção dos efeitos não significativos, tem-se uma diminuição esperada nos coeficientes de ajuste  $R^2$ , sendo esta mais acentuada para os modelos de  $Fe_2O_3$ , MnO, Umidade e pH. Além disso, os coeficientes dos modelos para  $SiO_2$  e umidade apresentados na Tabela V.14 encontram-se correlacionados entre si ( $p$ -valor  $> 0.05$ ), logo não foi possível encontrar um modelo estatístico para estas duas variáveis. Os efeitos percentuais dos coeficientes ajustados, obtidos multiplicando-se cada coeficiente pelo valor limite máximo das respectivas variáveis operacionais estudadas, são mostrados na Tabela V.15, e a equação do modelo estatístico para Cloro,  $Fe_2O_3$ , MnO, PPC e pH é dada por:

$$Y_j = a_0 + a_1T + a_2Q + b_1TQ \quad (5.1)$$

Cujos coeficientes encontram-se listados na Tabela V.14, sendo que  $a_0 = \text{Mean}$ ,  $a_i$  se refere ao coeficiente de 1ª ordem e  $b_i$  ao de 2ª ordem da variável  $i$ .

Tabela V. 15 - Efeitos percentuais dos coeficientes de regressão.

	<b>Cloro</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>MnO</b>	<b>PPC</b>	<b>pH</b>
<b>Mean</b>	16,1	44,8	23,7	50,8	31,4
<b>T</b>	19,3	41,0	23,9	40,2	56,0
<b>Q</b>	31,1	14,2	24,9	9,0	12,6
<b>TQ</b>	33,5	-	27,5	-	-
<b>Total</b>	100	100	100	100	100

Uma comparação entre os valores experimentais e aqueles estimados pelos modelos estatísticos usando os coeficientes da Tabela V.14 é mostrada na Figura 5.3.

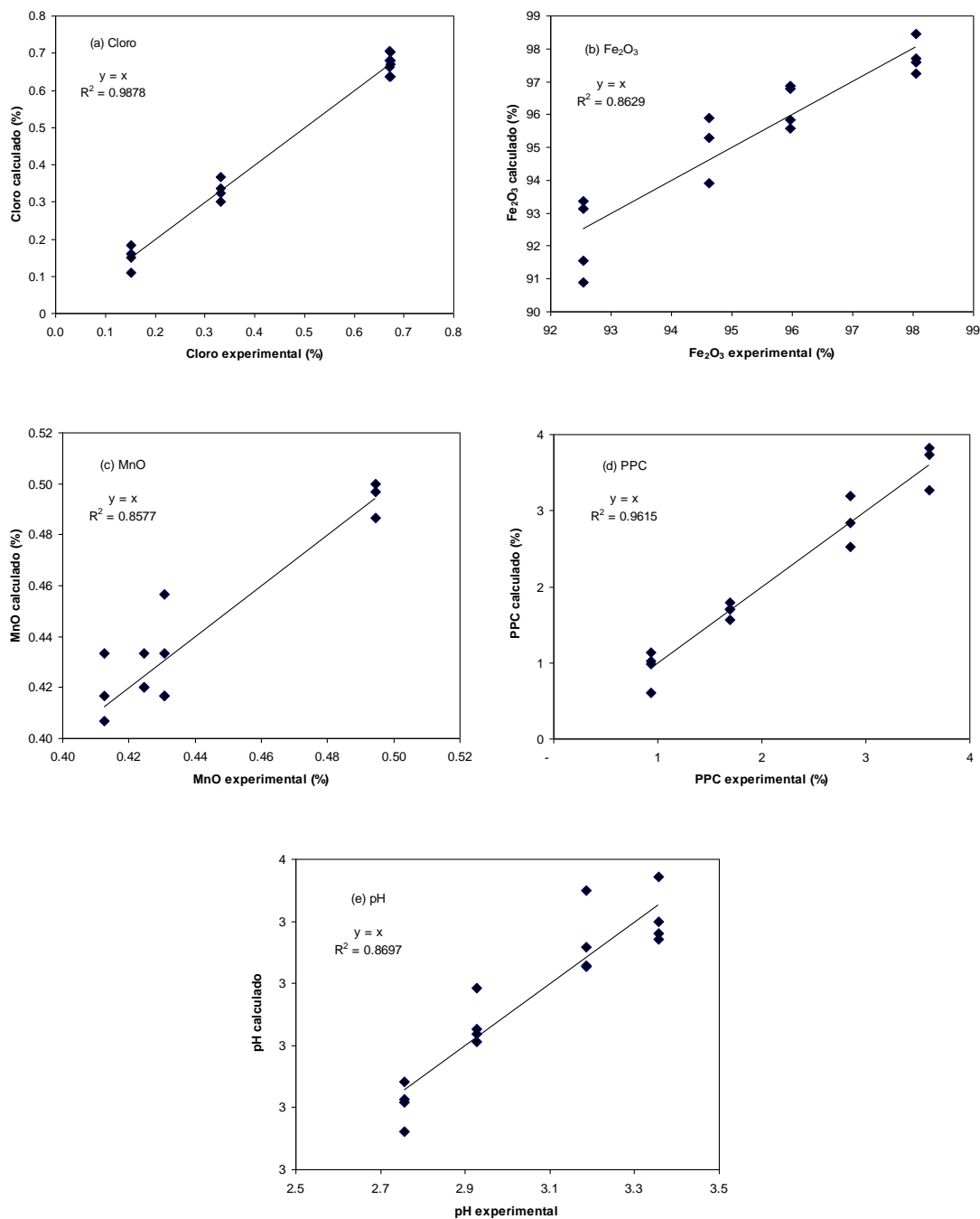


Figura 5.3-Comparação entre os valores experimentais e calculados pelos modelos estatísticos utilizando-se os coeficientes da Tabela V.14.

Analisando-se os coeficientes ajustados aos dados de cloro (Tabela V.14), tem-se que maiores teores de cloro no óxido produzido são obtidos com o aumento na temperatura e na vazão de alimentação, individualmente, porém o aumento combinado destas mesmas variáveis acarreta na diminuição do mesmo teor. Logo, é importante estabelecer os limites mínimos para T e Q, que minimizem o teor de cloro no óxido de ferro. A equação do modelo para o cloro pode ser re-escrita da seguinte forma:

$$[\% \text{Cl}] = a_0 + a_1 T + (a_2 - b_1 T) Q = a_0 + a_2 Q + (a_1 - b_1 Q) T \quad (5.2)$$

Assim, para minimizar o teor de cloro, os termos entre parêntesis devem ser negativos, logo, de acordo com as condições estudadas,  $T > a_2/b_1 \approx 430^\circ\text{C}$  e  $Q > a_1/b_1 \approx 56,7\%$ . Acima destes limites, o aumento em  $T$  ou em  $Q$  promove a redução no teor de cloro no óxido de ferro. No caso da temperatura, este efeito está associado ao favorecimento da decomposição térmica do  $\text{FeCl}_2$ . Já com relação à vazão, maiores vazões favorecem teores menores de cloro no óxido devido à formação por completo do *spray* na saída de solução na lança, o que facilita a formação de gotículas menores e separadas, favorecendo a decomposição do  $\text{HCl}$  em óxido de ferro, ou seja, a reação por completo no forno. Na Figura 5.4 é ilustrada a relação entre a solução saindo da lança com vazões variáveis desde valores abaixo de 50% até 100%.

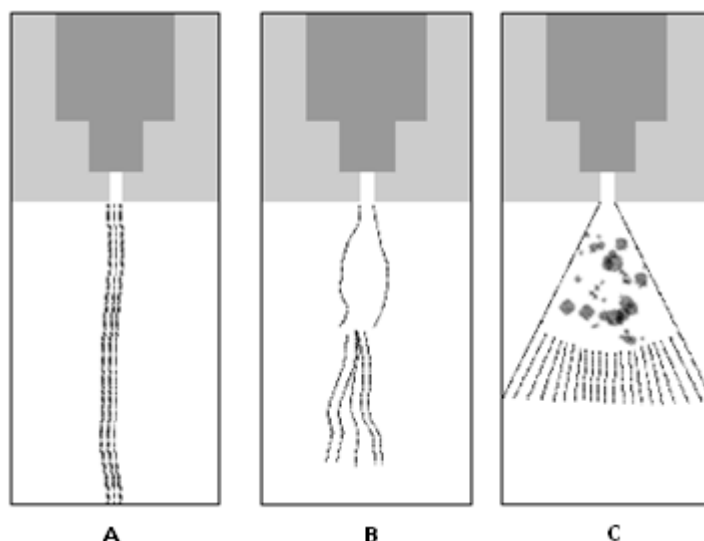


Figura 5.4-Relação entre vazões da solução na lança de injeção de carga no forno. (A) abaixo de 50%, (B) aproximadamente 80% e (C) 100%.

Realizando-se assim a análise dos coeficientes ajustados aos dados de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ , PPC e pH (Tabela V.14), tem-se que o aumento na temperatura e na vazão promove aumento no teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e no valor do pH, enquanto menores valores de  $\text{MnO}$  e PPC são obtidos. As equações dos modelos para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ , PPC e pH são mostradas a seguir. As mesmas razões apontadas para explicar o teor de cloro no óxido frente às variáveis temperatura e vazão justificam os efeitos aqui observados, porém vale lembrar que somente o modelo para PPC apresentou coeficiente de ajuste satisfatório ( $R^2 > 0,95$ ). Cada variável é discutida a seguir.

$$[\% \text{Fe}_2\text{O}_3] = a_0 + a_1 T + a_2 Q \quad (5.3)$$

$$[\%MnO] = a_0 - a_1T - a_2Q + b_1TQ = a_0 - a_1T - (a_2 - b_1T)Q \quad (5.4)$$

$$[\%PPC] = a_0 - a_1T - a_2Q \quad (5.5)$$

$$[pH] = -a_0 + a_1T + a_2Q \quad (5.6)$$

Para maximizar o teor de  $Fe_2O_3$  no óxido, deve-se aumentar T ou Q, uma vez que a decomposição térmica do  $FeCl_2$  é favorecida. Outro fator importante relacionado ao teor de  $Fe_2O_3$  é a qualidade do ácido usado (ou solução de decapagem) que foi alimentado durante as corridas experimentais de regeneração de HCl. Como mostrado na Figura 5.5 (vide também a Tabela V.11), mesmo trabalhando-se com faixas de temperatura e vazão mais elevadas (o que se mostrou mais adequado), não se consegue atingir o teor ideal mínimo de 98,5% de  $Fe_2O_3$  caso o teor de ferro total no ácido usado esteja baixo. Logo, é preciso alimentar o ácido usado na unidade de regeneração de HCl em concentrações superiores a 130 g/L de ferro.

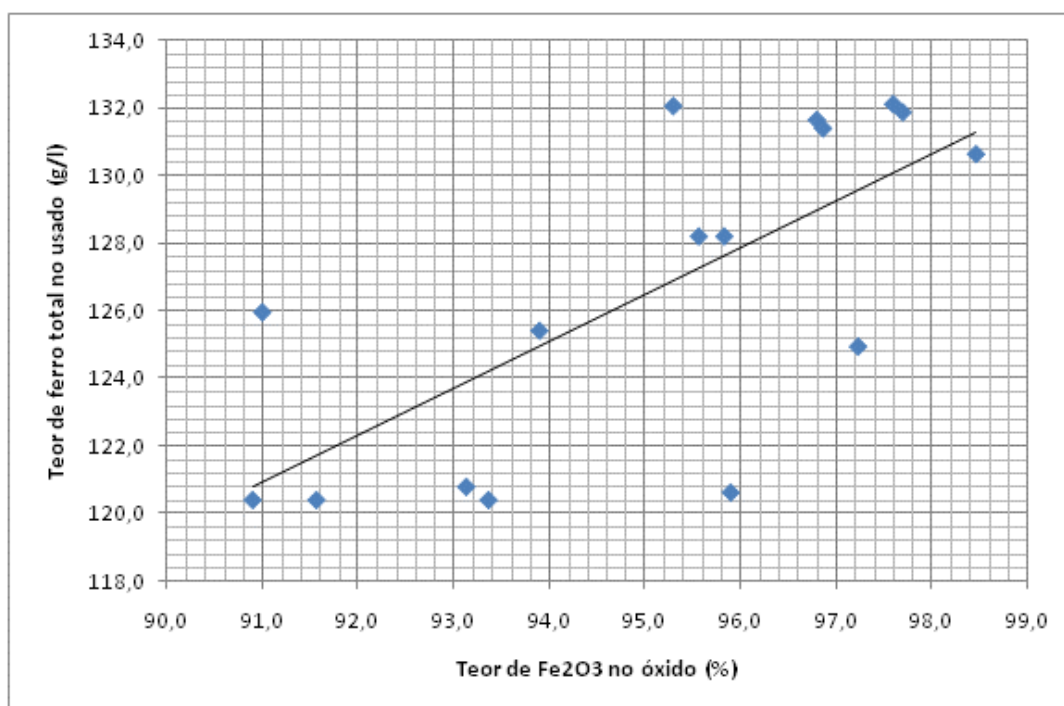


Figura 5.5-Relação entre o teor de ferro total presente no ácido usado e teor de  $Fe_2O_3$  no óxido.

Os teores de  $MnO$  e  $SiO_2$  também se mostraram dependentes do ácido usado de alimentação, mais especificamente, do tipo ou qualidade do aço que foi trabalhado nas decapagens, pois alguns aços possuem maiores teores de  $MnO$  ou  $SiO_2$ . Desta forma é possível obter faixas menores dos mesmos. Como não é realizada normalmente a

separação destes ácidos usados quando se trabalha com aços com teores mais elevados destes dois elementos, ficou complicado um controle mais adequado dos mesmos. Porém, o resultado revela onde atuar quando se desejar controlar os teores de MnO e SiO<sub>2</sub>.

Quanto ao teor de PPC, quanto menor esse teor maior será a quantidade de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no óxido o que de fato melhora a qualidade do produto. De acordo com a Eq. (5.5), para minimizar o teor de PPC deve-se aumentar T ou Q.

Em relação ao pH, este aumenta com a elevação de T ou Q. Um pH em torno de 7 seria o ideal para o óxido, pois representa que o teor de cloreto existente está tão baixo que representaria a evaporação por completo do cloreto em forma de gás. A relação entre o teor de cloreto presente no óxido e o pH é mostrado na Figura 5.6.

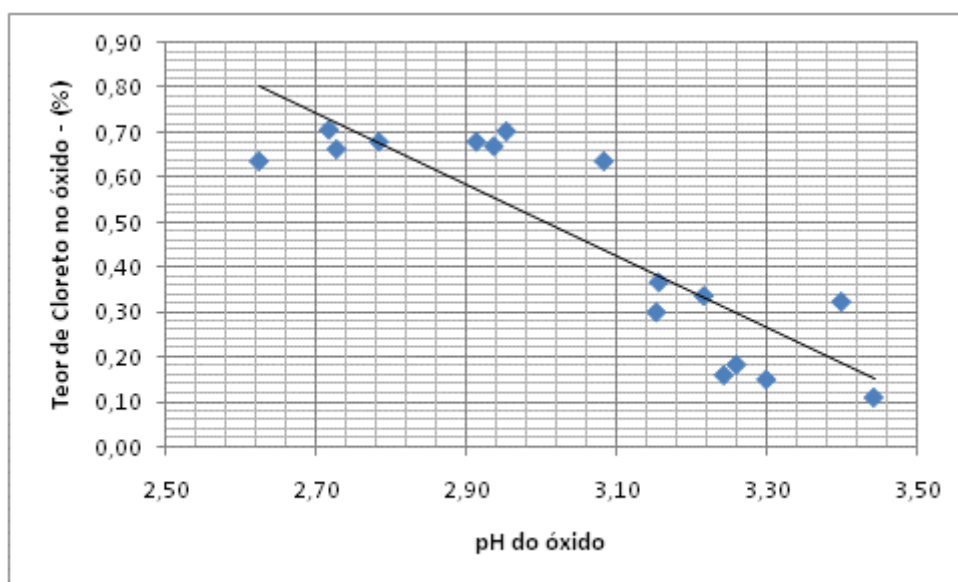


Figura 5.6-Relação entre teor de cloreto e o pH do óxido.

Além dos fatores discutidos, outro fator importante para se obter determinada aplicação do óxido de ferro produzido é a granulometria. A depender da faixa granulométrica encontrada ao final do processo, é possível avaliar se este material tem condições de ser reutilizado na própria usina, sob a forma de sinter ou mesmo uma possível formação de pelota. Realizada então a análise granulométrica no material, o mesmo apresentou granulometria muito variada, porém com faixa abaixo de 0,4mm, sendo 50% entre 0,1 e 0,2mm, como mostrado no Apêndice II. Na Figura 5.7 são mostradas imagens do óxido de ferro obtidos no Microscópio eletrônico de varredura (MEV) com ampliação de 50 e 200 vezes, para ilustrar a variação de faixa granulométrica e o buraco nas partículas sólidas do óxido quando o mesmo está se

formando no processo de decomposição térmica. Na Figura 5.8 é mostrado o comportamento da granulometria do óxido produzido com relação à temperatura do forno. Para efeito de análise entre granulometria e temperatura, como mostrado na Figura 5.8, avaliou-se somente os dados da moda (dados retirados da Tabela J no Apêndice II) encontrada na análise granulométrica, o que não influencia no resultado, pois o objetivo é somente o estudo da influência das faixas granulométricas de acordo com os parâmetros do forno em função da temperatura.

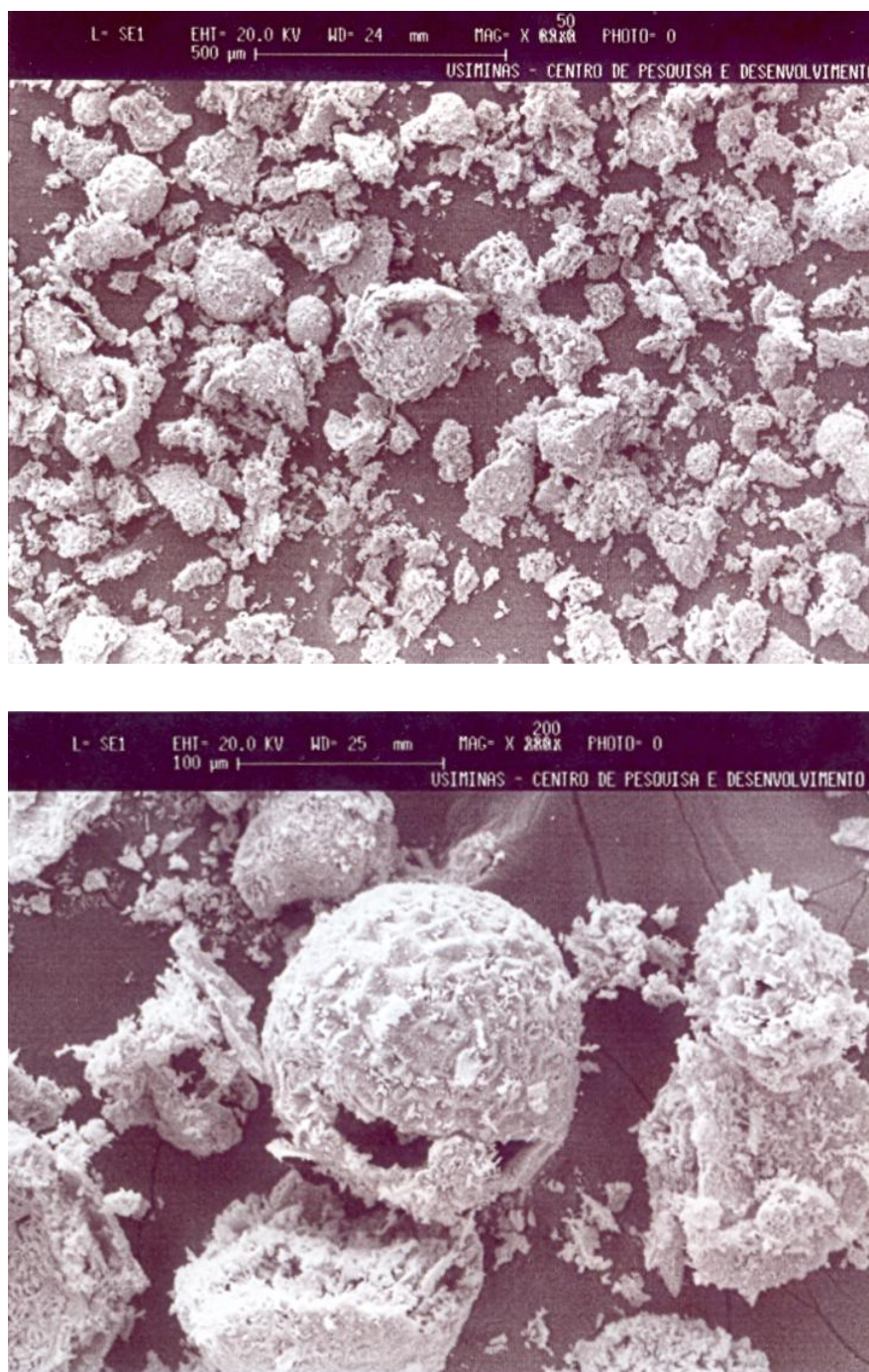


Figura 5.7-Imagens do óxido no microscópio eletrônico de varredura (MEV), com ampliação de 50X e 200X.

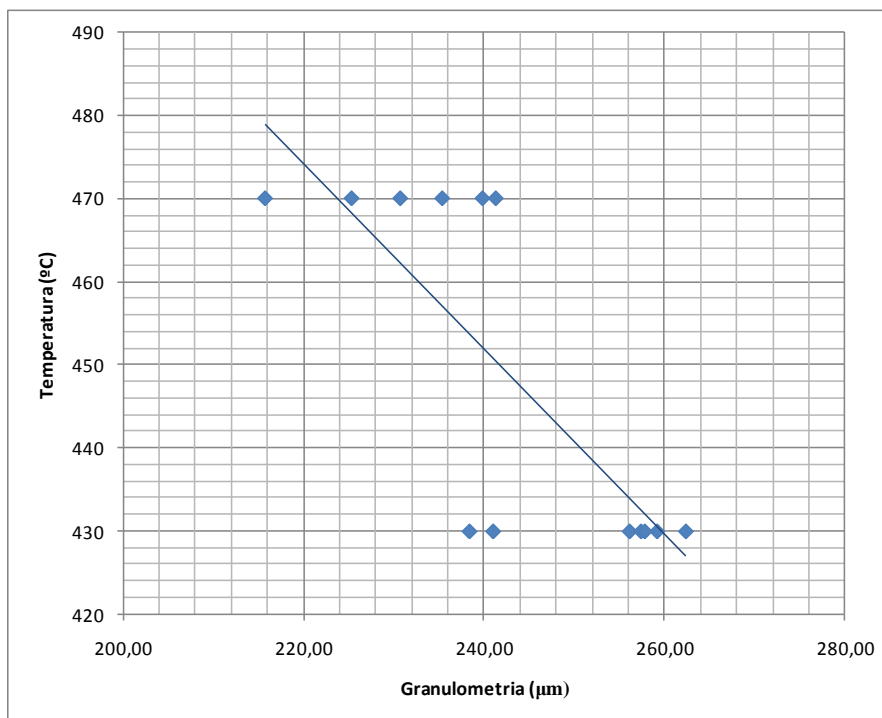
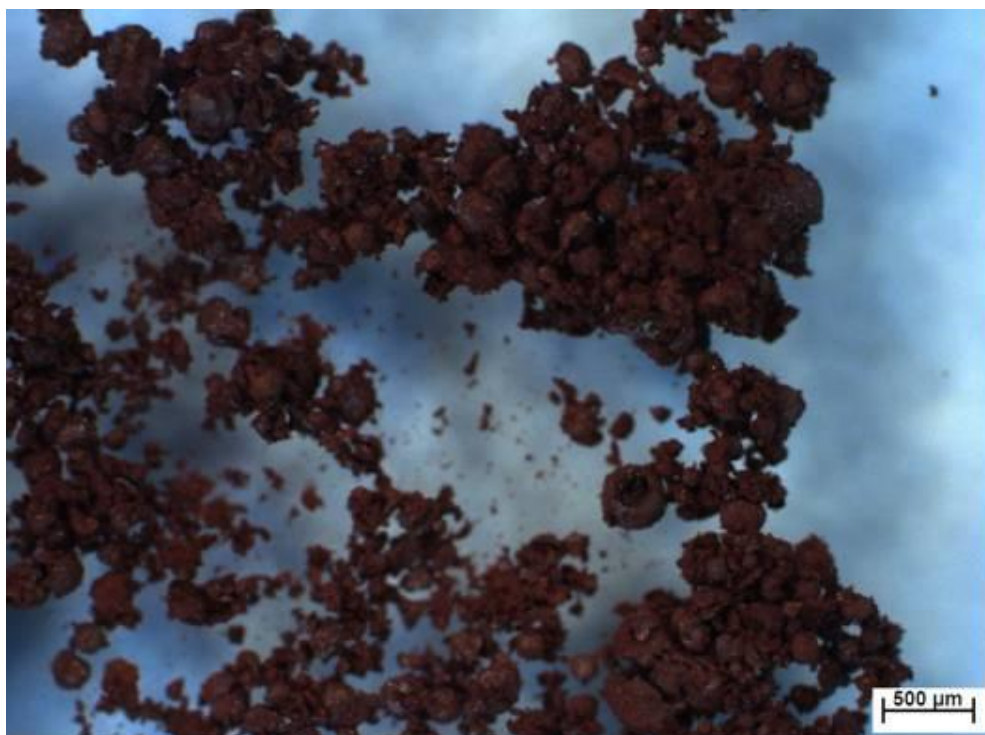
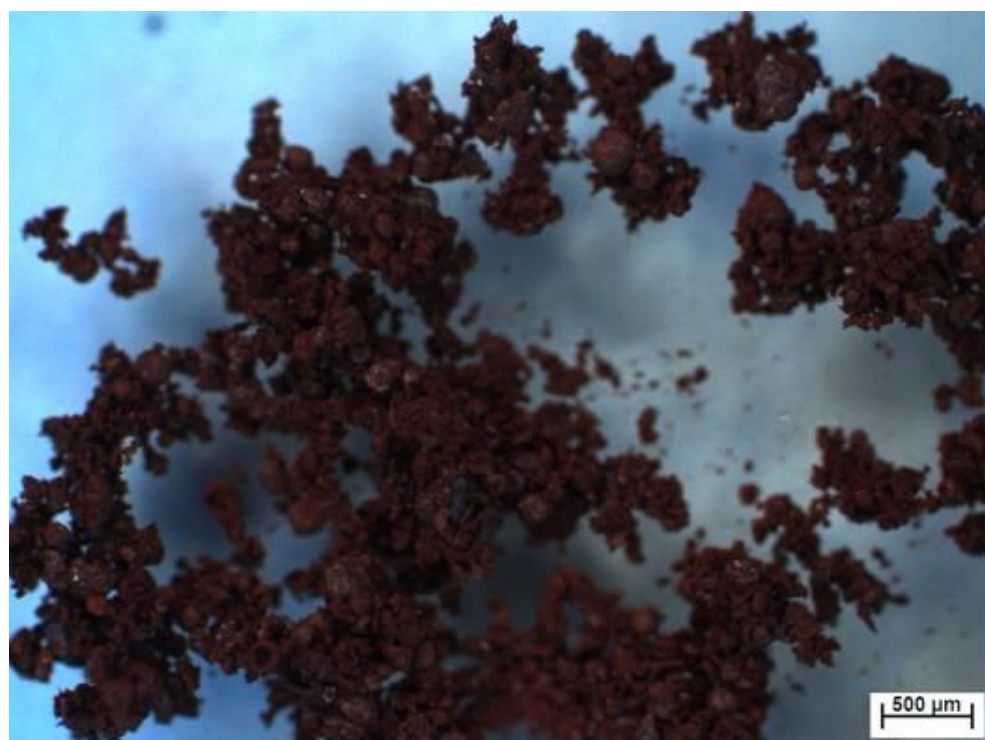


Figura 5.8-Relação granulométrica do óxido versus temperatura.

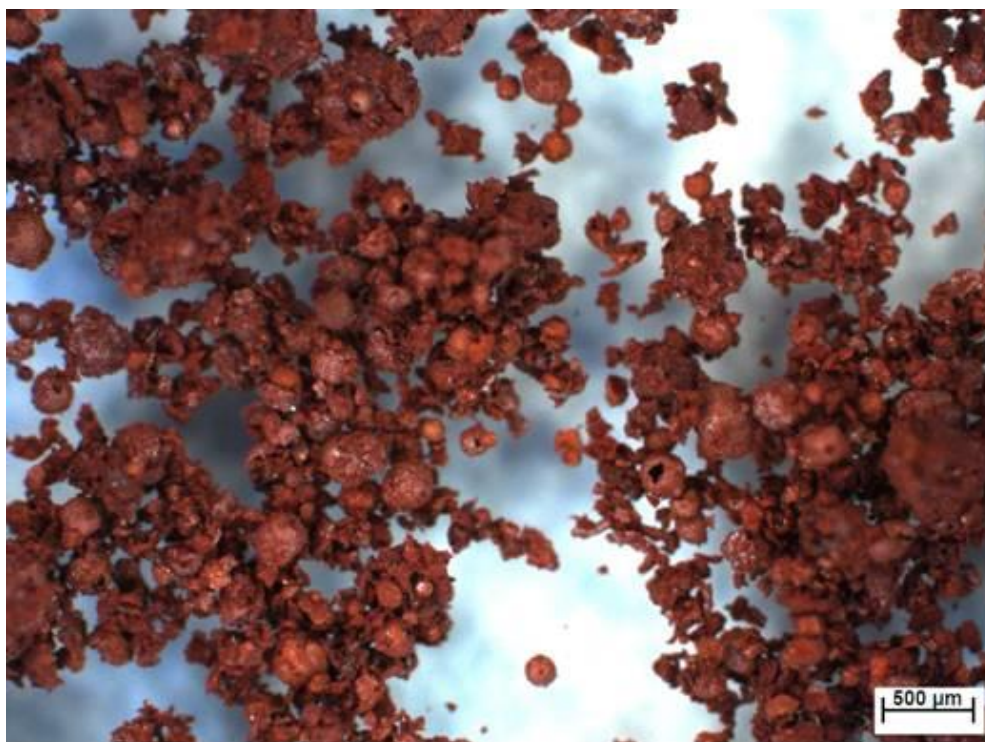
Através de imagens do óxido de ferro realizadas no microscópio óptico (vide figura 5.9) é possível observar a influência da temperatura e vazão em relação à granulometria do mesmo. Em temperaturas mais elevadas o óxido apresenta granulometria menor devido uma melhor queima do material, ou seja, completa evaporação da solução existente e completa formação de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (como mostrado nas equações 3.6 e 3.7). Com relação à vazão fica clara a influência com a granulometria quando comparada as imagens com mesma faixa de temperatura. Nota-se que quanto menor a vazão de carga no forno maior a granulometria devido a não formação de superfície esférica (não formação de *spray*) o que diminui a área de contato da solução com o ambiente do forno e também devido ao menor tempo de residência do mesmo ao forno, o que atrapalha a formação do óxido por completo apresentando assim elevados teores de cloreto em sua composição.



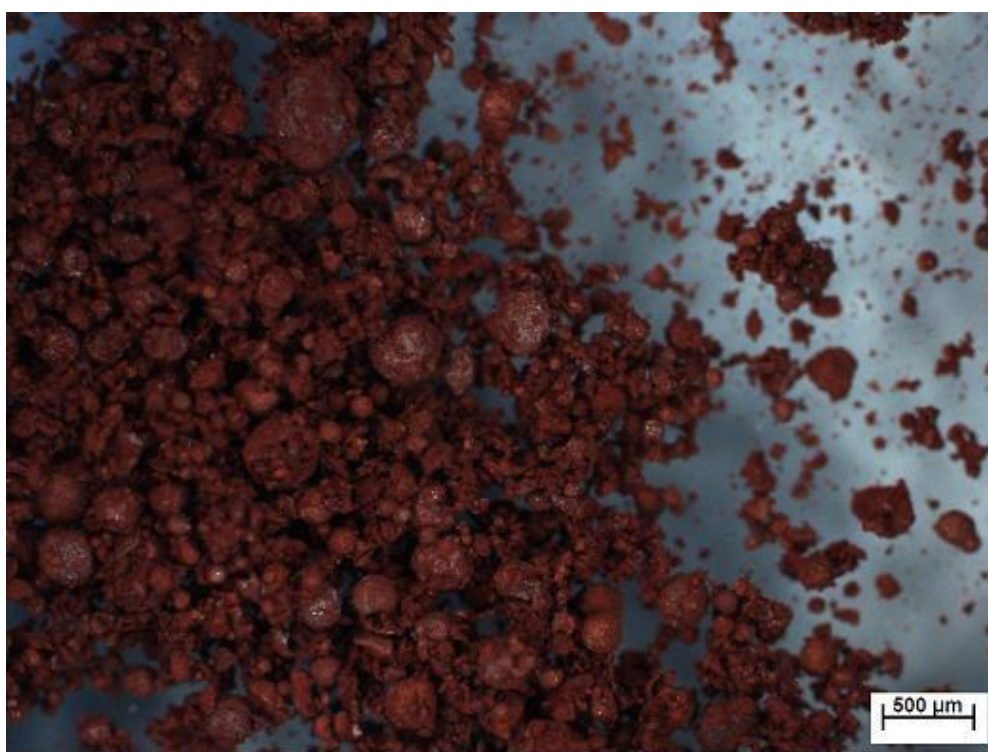
A) Temperatura de 430°C e vazão de 100%.



B) Temperatura de 470°C e vazão de 100%.



C) Temperatura de 470°C e vazão de 85%.



D) Temperatura de 430°C e vazão de 85%.

Figura 5.9- Imagens do óxido no microscópio ótico, com ampliação de 25X, para amostras variando temperatura e vazão.

Por fim, foi realizada uma análise de raios-X para confirmação das fases presentes no óxido. Através do difratograma inicial (picos em cinza) é feita a análise de comparação entre os cartões padrões e o difratograma para avaliar qual ou quais as fases encontram-se presentes, conforme mostrado na Figura 5.10. De acordo com esta análise, a única fase identificada na amostra é hematita.

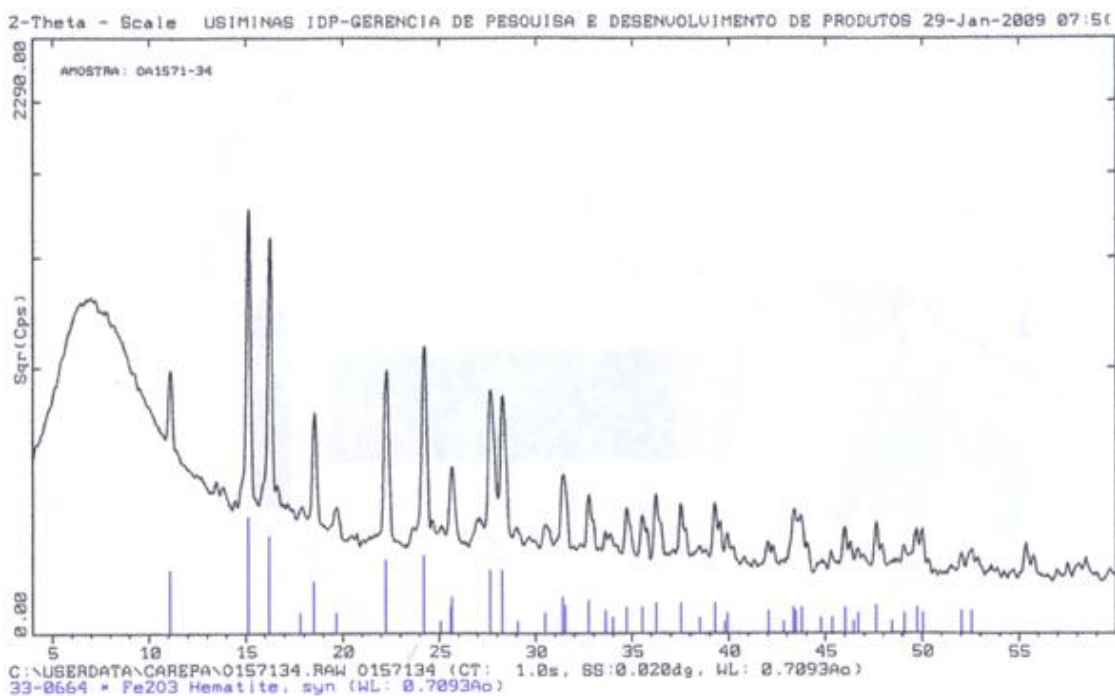


Figura 5.10-Difratograma de Raio X do óxido de ferro produzido

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 6.1 Conclusões

Em relação aos dados históricos, os parâmetros investigados revelaram estar bastante ligados entre si, tanto aqueles relacionados à operação do forno quanto aos da coluna de absorção. Com isso não foi possível identificar os parâmetros mais importantes de operação devido, ainda, ao número reduzido de dados em relação à quantidade de parâmetros. Sendo assim, a análise mostrou-se inconclusiva.

Em relação à avaliação estatística (planejamento fatorial) que foi restrita à operação do forno de regeneração, ficou evidenciada a significância dos parâmetros, principalmente temperatura e vazão de alimentação. Modelos estatísticos para diversos parâmetros operacionais foram desenvolvidos (com exceção para  $\text{SiO}_2$  e umidade), sendo estes válidos somente para a faixa operacional investigada.

O teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se mostrou dependente da concentração de ferro presente no ácido usado alimentado, enquanto que os teores de  $\text{MnO}$  e  $\text{SiO}_2$  se mostraram dependentes do tipo de aço decapado.

A granulometria mostrou-se correlacionada com os parâmetros, onde os de maior influência foram temperatura e vazão. Percebeu-se que para serem obtidas granulometrias mais baixas, o ideal é trabalhar com faixas mais altas de temperatura e vazão em conjunto ( $470^\circ\text{C}$  e 100%).

Menores valores de cloro no óxido são obtidos quando se opera o forno com temperatura e vazão fixados nos valores superiores investigados no estudo ( $470^\circ\text{C}$  e 100%). O aumento da temperatura favorece a decomposição térmica do  $\text{HCl}$  enquanto que o aumento da vazão favorece à dispersão do ácido usado alimentado no forno.

Dentro do que foi avaliado para o óxido de ferro (composição adequada para comercialização) foi obtido um resultado satisfatório através do que foi desenvolvido em relação à quantidade de material que atendesse as especificações. Somente 10% do total (900t) do material antes do estudo era comercializado e atualmente quase 100% (300t, devido à baixa produtividade) do material produzido atualmente esta sendo vendido, o que fica claro o benefício do trabalho para o melhor resultado da planta de regeneração no que tange o óxido de ferro.

## 6.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Com base nos resultados encontrados neste trabalho, sugere-se as seguintes atividades para trabalhos futuros envolvendo as plantas de regeneração de HCl da USIMINAS:

- Avaliar a influência da sílica e do MnO nas propriedades do óxido de ferro produzido;
- Identificar via planejamento estatístico de experimentos, o efeito dos parâmetros operacionais mais significativos que permitam a obtenção de um melhor controle dos gases emitidos;
- Estudar diferentes qualidades de óxido de ferro para a formação de pelotas, a serem utilizadas no alto-forno.
- Segregar as soluções e/ou misturar ácidos usados de composições diferentes visando à obtenção de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com teor específico de  $\text{SiO}_2$  e MnO.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- COPAM 11/86. Deliberação Normativa, Estado de Minas Gerais, Diário do Executivo, 10/01/1987.
- Csicsovszki, G., Kekesi, T., Torok, T.I., 2005. "Selective recovery of Zn and Fe from spent pickling solutions by the combination of anion exchange and membrane electrowinning techniques", *Hydrometallurgy*, 77, 19–28.
- Cussler, E.L., 1997. "Diffusion – Mass transfer in fluid systems". Cambridge Univ. Press, 2<sup>a</sup> ed., 245-264.
- Gonçalves, J.O., Moutinho, E.A.C., Pereira, A.H., 1982. "Sistema de regeneração de HCl da USIMINAS". In: Simpósio de Laminação da COLAM, Ipatinga, 3-19.
- Harris, L.J.F., 1994. "Introduction to spray roasting process for hydrochloric acid regeneration and its application to mineral processing". In: *Hydrometallurgy*, Cambridge. London: Chapman & Hall, 923-937.
- Itoh, S., Endo, I., Maki, K., Kosaka, A., 1976. "Ferric oxide produced by spray roasting of HCl pickling liquor". *Tetsu-to-Hagane*, 62(8), 1035-1044.
- Jandová, J., Maixner, J., Grygar, T., 2002. "Reprocessing of zinc galvanic waste sludge by selective precipitation", *Ceramics-Silikaty*, 46, 52–55.
- Karner, W., Hofkirchner, W., 1996. "Modern pickling and acid regeneration technology". *Metallurgical Plant and Technology International*, 19(2), 92-100.
- Mansur, M.B., Rocha, S.D.F., Magalhães, F.S., Benedetto, J.S., 2008. "Selective extraction of zinc(II) over iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid–liquid extraction", *Journal of Hazardous Materials*, 150, 669–678.
- Mingoti, S. A. "Análise de dados através de métodos de Estatística Multivariada: uma abordagem aplicada". Belo Horizonte: Editora da UFMG, 2005.
- Perry, J.H., 1963. "Chemical Engineer's Handbook", Cap. 14, McGraw-Hill, Tokyo, Japan.

- Steel, K.M., Patrick, J.W., 2004. "Re-generation of hydrofluoric acid and selective separation of Si(IV) in a process for producing ultra-clean coal", *Fuel Processing Technology*, 86, 179–190.
- Tomaszewska, M., Gryta, M., Morawski, A.W., 2001. "Recovery of hydrochloric acid from metal pickling solutions by membrane distillation", *Separation and Purification Technology*, 22–23, 591–600.
- Trindade, T., Palmeira, V., Silva, J.M., Anastácio, P., 2005. "Extração líquido-líquido e absorção gasosa", *Modelação e simulação de unidades processuais*, Instituto Superior de Engenharia da Lisboa, Módulo 4, 15–20.
- Villegas, E.A., 1980. "Regeneração de HCl e produção de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de soluções residuais de decapagem". In: *Congresso Anual da ABM, São Paulo*, v.3, 213-228.
- Wolfgang, D., Kladnig, F., 2003. "A review of steel pickling and acid regeneration: an environmental contribution". *International Journal of Materials and Product Technology*, 19(6), 550-561.

## APÊNDICE

### APÊNDICE I – Análises químicas

Tabela A – Análise do teor de ferro total no ácido usado.

<b>Ácido Usado</b>					
<b>Fe Total (g/l)</b>					
<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>MEDIA</b>	<b>DESV PAD</b>	<b>100*DESV/MEDIA</b>
130,80	115,78	115,78	<b>120,8</b>	8,7	7,2
114,31	115,78	131,10	<b>120,4</b>	9,3	7,7
114,31	115,78	131,10	<b>120,4</b>	9,3	7,7
114,31	115,78	131,10	<b>120,4</b>	9,3	7,7
114,31	130,80	131,10	<b>125,4</b>	9,6	7,7
132,61	131,77	131,77	<b>132,1</b>	0,5	0,4
114,31	131,77	131,77	<b>126,0</b>	10,1	8,0
114,31	115,78	131,77	<b>120,6</b>	9,7	8,0
131,31	131,80	131,80	<b>131,6</b>	0,3	0,2
130,56	131,80	131,80	<b>131,4</b>	0,7	0,5
134,80	124,89	124,89	<b>128,2</b>	5,7	4,5
134,80	124,89	124,89	<b>128,2</b>	5,7	4,5
133,72	129,08	129,08	<b>130,6</b>	2,7	2,1
135,99	130,52	129,80	<b>132,1</b>	3,4	2,6
135,99	129,80	129,80	<b>131,9</b>	3,6	2,7
135,99	119,41	119,41	<b>124,9</b>	9,6	7,7

Tabela B - Análise do teor de ferro total no ácido regenerado.

<b>Ácido Regenerado</b>					
<b>Fe Total (g/l)</b>					
<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>MEDIA</b>	<b>DESV PAD</b>	<b>100*DESV/MEDIA</b>
13,19	6,28	5,60	<b>8,4</b>	4,2	50,3
6,12	6,64	6,10	<b>6,3</b>	0,3	4,9
5,59	6,12	4,97	<b>5,6</b>	0,6	10,4
5,41	5,23	6,39	<b>5,7</b>	0,6	11,0
3,63	13,19	7,16	<b>8,0</b>	4,8	60,5
8,44	7,61	6,47	<b>7,5</b>	1,0	13,2
4,41	6,75	6,84	<b>6,0</b>	1,4	23,0
5,13	8,00	9,62	<b>7,6</b>	2,3	30,0
6,94	9,34	8,28	<b>8,2</b>	1,2	14,7
3,45	9,62	9,49	<b>7,5</b>	3,5	46,9
7,51	4,69	4,13	<b>5,4</b>	1,8	33,3
5,24	5,94	6,29	<b>5,8</b>	0,5	9,2
7,34	6,36	5,83	<b>6,5</b>	0,8	11,8
7,95	3,19	7,40	<b>6,2</b>	2,6	42,1
9,62	6,59	6,14	<b>7,5</b>	1,9	25,4
9,99	8,35	8,45	<b>8,9</b>	0,9	10,3

Tabela C - Análise do teor de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente no óxido de ferro.

Fe2O3 (%)					
A	B	C	MEDIA	DESV PAD	100*DESV/MEDIA
90,0	92,4	97,0	<b>93,1</b>	3,6	3,8
86,0	94,1	92,6	<b>90,9</b>	4,3	4,7
90,4	93,7	96,0	<b>93,4</b>	2,8	3,0
85,6	92,7	96,4	<b>91,6</b>	5,5	6,0
92,0	94,4	95,3	<b>93,9</b>	1,7	1,8
96,4	97,0	92,5	<b>95,3</b>	2,4	2,6
94,0	90,5	88,5	<b>91,0</b>	2,8	3,1
94,3	97,1	96,3	<b>95,9</b>	1,4	1,5
96,9	96,9	96,6	<b>96,8</b>	0,2	0,2
97,0	96,6	97,0	<b>96,9</b>	0,2	0,2
97,5	93,6	95,6	<b>95,6</b>	2,0	2,0
95,7	95,7	96,1	<b>95,8</b>	0,2	0,2
98,0	98,7	98,7	<b>98,5</b>	0,4	0,4
97,4	97,7	97,7	<b>97,6</b>	0,2	0,2
98,2	97,9	97,0	<b>97,7</b>	0,6	0,6
98,3	97,6	95,8	<b>97,2</b>	1,3	1,3

Tabela D - Análise do teor de SiO<sub>2</sub> presente no óxido de ferro.

SiO2 (%)					
A	B	C	MEDIA	DESV PAD	100*DESV/MEDIA
0,03	0,02	0,03	<b>0,03</b>	0,01	22
0,04	0,03	0,02	<b>0,03</b>	0,01	33
0,02	0,04	0,03	<b>0,03</b>	0,01	33
0,04	0,05	0,02	<b>0,04</b>	0,02	42
0,05	0,03	0,04	<b>0,04</b>	0,01	25
0,19	0,03	0,02	<b>0,08</b>	0,10	119
0,03	0,03	0,04	<b>0,03</b>	0,01	17
0,03	0,02	0,04	<b>0,03</b>	0,01	33
0,10	0,02	0,03	<b>0,05</b>	0,04	87
0,10	0,06	0,03	<b>0,06</b>	0,04	55
0,05	0,03	0,05	<b>0,04</b>	0,01	27
0,07	0,04	0,04	<b>0,05</b>	0,02	35
0,05	0,09	0,06	<b>0,07</b>	0,02	31
< 0,02	0,06	0,07	<b>0,07</b>	0,01	11
0,06	0,06	0,04	<b>0,05</b>	0,01	22
0,04	0,02	0,09	<b>0,05</b>	0,04	72

Tabela E - Análise do teor de MnO presente no óxido de ferro.

MnO (%)					
A	B	C	MEDIA	DESV PAD	100*DESV/MEDIA
0,46	0,38	0,46	<b>0,43</b>	0,05	11
0,38	0,38	0,45	<b>0,40</b>	0,04	10
0,38	0,39	0,49	<b>0,42</b>	0,06	14
0,38	0,38	0,50	<b>0,42</b>	0,07	16
0,39	0,49	0,49	<b>0,46</b>	0,06	13
0,41	0,46	0,43	<b>0,43</b>	0,03	6
0,38	0,45	0,42	<b>0,42</b>	0,04	8
0,39	0,39	0,47	<b>0,42</b>	0,05	11
0,40	0,41	0,44	<b>0,42</b>	0,02	5
0,39	0,46	0,45	<b>0,43</b>	0,04	9
0,38	0,42	0,42	<b>0,41</b>	0,02	6
0,37	0,40	0,41	<b>0,39</b>	0,02	5
0,36	0,55	0,55	<b>0,49</b>	0,11	23
0,36	0,55	0,58	<b>0,50</b>	0,12	24
0,36	0,57	0,57	<b>0,50</b>	0,12	24
0,36	0,37	0,39	<b>0,37</b>	0,02	4

Tabela F - Análise do teor de Umidade presente no óxido de ferro.

Umidade (%)					
A	B	C	MEDIA	DESV PAD	100*DESV/MEDIA
2,62	0,90	0,37	<b>1,30</b>	1,18	91
1,53	0,58	0,75	<b>0,95</b>	0,51	53
2,18	0,38	0,46	<b>1,01</b>	1,02	101
1,10	0,57	0,30	<b>0,66</b>	0,41	62
1,96	1,58	0,22	<b>1,25</b>	0,91	73
1,18	0,54	0,70	<b>0,81</b>	0,33	41
1,33	0,33	2,55	<b>1,40</b>	1,11	79
0,94	0,55	1,60	<b>1,03</b>	0,53	52
0,85	0,85	0,91	<b>0,87</b>	0,03	4
1,17	0,79	1,04	<b>1,00</b>	0,19	19
0,69	0,86	1,03	<b>0,86</b>	0,17	20
0,42	0,63	0,73	<b>0,59</b>	0,16	27
< 0,10	0,10	0,34	<b>0,22</b>	0,17	77
0,10	0,77	0,35	<b>0,41</b>	0,34	83
< 0,10	0,60	0,27	<b>0,44</b>	0,23	54
< 0,10	0,26	0,93	<b>0,60</b>	0,47	80

Tabela G - Análise do teor de PPC (Porcentagem de Perda por Calcinação) presente no óxido de ferro.

PPC (%)					
A	B	C	MEDIA	DESV PAD	100*DESV/MEDIA
5,00	4,87	1,60	<b>3,82</b>	1,93	50
3,57	4,24	3,39	<b>3,73</b>	0,45	12
5,49	2,87	1,45	<b>3,27</b>	2,05	63
7,76	4,75	1,64	<b>4,72</b>	3,06	65
4,59	3,85	1,13	<b>3,19</b>	1,82	57
2,67	1,25	4,61	<b>2,84</b>	1,69	59
4,15	3,87	4,83	<b>4,28</b>	0,49	12
3,33	1,34	2,91	<b>2,53</b>	1,05	42
2,11	1,70	1,31	<b>1,71</b>	0,40	23
2,26	1,42	1,43	<b>1,70</b>	0,48	28
1,65	1,85	1,89	<b>1,80</b>	0,13	7
1,90	1,57	1,21	<b>1,56</b>	0,35	22
0,32	0,55	0,95	<b>0,61</b>	0,32	53
0,59	1,70	1,12	<b>1,14</b>	0,56	49
0,38	1,28	1,29	<b>0,98</b>	0,52	53
0,68	0,86	1,54	<b>1,03</b>	0,45	44

Tabela H - Análise do pH do óxido de ferro.

pH					
A	B	C	MEDIA	DESV PAD	100*DESV/MEDIA
2,68	2,86	2,64	<b>2,7</b>	0,1	4
2,43	2,95	2,77	<b>2,7</b>	0,3	10
2,62	2,85	2,88	<b>2,8</b>	0,1	5
2,27	2,72	2,88	<b>2,6</b>	0,3	12
3,02	2,62	3,10	<b>2,9</b>	0,3	9
3,20	3,12	2,93	<b>3,1</b>	0,1	4
3,03	2,85	2,98	<b>3,0</b>	0,1	3
2,99	2,84	2,98	<b>2,9</b>	0,1	3
3,30	3,62	3,28	<b>3,4</b>	0,2	6
2,64	3,61	3,21	<b>3,2</b>	0,5	15
3,22	3,36	3,07	<b>3,2</b>	0,1	5
2,91	3,42	3,14	<b>3,2</b>	0,3	8
3,72	3,50	3,11	<b>3,4</b>	0,3	9
3,58	3,14	3,01	<b>3,2</b>	0,3	9
3,67	3,11	3,12	<b>3,3</b>	0,3	10
3,27	3,45	3,06	<b>3,3</b>	0,2	6

Tabela I - Análise do teor de cloreto presente no óxido de ferro.

Cl <sup>-</sup> (%)					
A	B	C	MEDIA	DESV PAD	100*DESV/MEDIA
0,69	0,72	0,58	<b>0,66</b>	0,07	11
0,70	0,72	0,70	<b>0,71</b>	0,01	2
0,68	0,70	0,66	<b>0,68</b>	0,02	3
0,67	0,58	0,66	<b>0,64</b>	0,05	8
0,70	0,70	0,64	<b>0,68</b>	0,03	5
0,64	0,62	0,65	<b>0,64</b>	0,02	2
0,69	0,72	0,70	<b>0,70</b>	0,02	2
0,69	0,65	0,67	<b>0,67</b>	0,02	3
0,33	0,34	0,30	<b>0,32</b>	0,02	6
0,31	0,30	0,29	<b>0,30</b>	0,01	3
0,32	0,34	0,35	<b>0,34</b>	0,02	5
0,34	0,38	0,38	<b>0,37</b>	0,02	6
0,10	0,12	0,11	<b>0,11</b>	0,01	9
0,15	0,17	0,16	<b>0,16</b>	0,01	6
0,14	0,16	0,15	<b>0,15</b>	0,01	7
0,17	0,19	0,19	<b>0,18</b>	0,01	6

## APÊNDICE II – Caracterização do Material

Tabela J – Análise da granulometria do óxido de ferro com valores da moda (tabela K).

Granulometria ( $\mu\text{m}$ )					
A	B	C	MEDIA	DESV PAD	100*DESV/MEDIA
238,32	227,45	226,43	<b>230,73</b>	6,59	3
237,89	184,50	224,86	<b>215,75</b>	27,84	13
286,85	215,71	246,48	<b>249,68</b>	35,68	14
244,99	237,33	241,64	<b>241,32</b>	3,84	2
239,55	233,14	233,47	<b>235,39</b>	3,61	2
214,23	257,87	203,92	<b>225,34</b>	28,64	13
278,68	249,22	277,78	<b>268,56</b>	16,75	6
242,22	234,46	242,87	<b>239,85</b>	4,68	2
262,67	258,36	256,59	<b>259,21</b>	3,13	1
215,97	270,27	226,36	<b>237,53</b>	28,82	12
273,75	248,51	246,21	<b>256,16</b>	15,28	6
236,06	241,99	245,06	<b>241,04</b>	4,58	2
262,33	234,87	289,98	<b>262,39</b>	27,56	11
249,36	257,94	207,93	<b>238,41</b>	26,74	11
259,44	278,53	234,30	<b>257,42</b>	22,18	9
221,96	274,48	277,09	<b>257,84</b>	31,10	12

Tabela K - Análise da granulometria do óxido de ferro através do Master Size.

Resultados de granulometria do óxido de ferro proveniente da Regeneração de HCl					
Nº Amostra	Residual (%)	Mediana ( $\mu\text{m}$ )	d10 ( $\mu\text{m}$ )	d90 ( $\mu\text{m}$ )	Moda ( $\mu\text{m}$ )
A01	0,516	177,47	33,40	342,01	238,32
A02	0,489	166,63	17,36	329,54	237,89
A03	0,369	164,07	10,63	375,76	286,85
A04	0,587	155,57	10,49	335,26	244,99
A05	0,568	146,03	11,46	322,44	239,55
A06	0,432	150,26	31,83	311,97	214,23
A07	0,492	191,93	20,76	367,65	278,68
A08	0,492	161,22	13,81	329,37	242,22
A09	0,510	176,86	27,65	351,47	262,67
A10	0,357	149,71	18,76	319,45	215,97
A11	0,581	201,85	34,59	368,63	273,75
A12	0,404	151,38	13,30	325,24	236,06
A13	0,569	184,31	34,16	370,34	262,33
A14	0,694	188,93	35,51	347,52	249,36
A15	0,771	202,02	46,77	363,06	259,44
A16	0,406	125,99	10,07	297,69	221,96
B01	0,663	126,21	9,28	314,29	227,45
B02	0,676	91,34	6,69	288,90	184,50
B03	0,737	123,87	9,28	295,35	215,71
B04	0,609	158,74	12,45	328,16	237,33
B05	0,715	135,47	11,21	315,98	233,14
B06	0,616	151,79	14,53	342,90	257,87
B07	0,807	183,06	20,44	348,19	249,22
B08	0,567	176,40	38,97	336,79	234,46
B09	0,484	186,61	32,88	354,48	258,36
B10	0,435	203,52	41,78	382,04	270,27
B11	0,662	191,11	31,50	359,05	248,51
B12	0,357	176,28	20,37	344,54	241,99
B13	0,493	170,53	36,37	330,27	234,87
B14	0,555	202,90	44,78	356,24	257,94
B15	0,410	167,69	22,52	369,49	278,53
B16	0,468	192,68	30,07	386,13	274,48
C01	0,627	164,67	22,20	325,31	226,43
C02	0,598	148,93	17,96	314,33	224,86
C03	0,720	173,85	21,35	346,27	246,48
C04	0,369	156,12	21,75	340,01	241,64
C05	0,688	157,87	19,33	323,35	233,47
C06	0,618	136,59	21,79	299,95	203,92
C07	0,766	174,59	12,34	363,32	277,78
C08	0,511	183,27	27,73	338,83	242,87
C09	0,392	161,64	21,82	349,89	256,59
C10	0,366	133,68	10,91	318,87	226,36
C11	0,573	187,91	21,24	347,12	246,21
C12	0,568	192,49	28,40	346,32	245,06
C13	0,440	188,28	29,54	398,33	289,98
C14	0,385	134,56	18,88	306,62	207,93
C15	0,415	161,14	25,91	331,44	234,30
C16	0,559	217,57	49,63	391,08	277,09