

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Modelagem do processo de desfosforação de ferro-gusa líquido

Autor: Marcus Novaes Motta

Orientador: Prof. Luiz Fernando Andrade de Castro/2017

Marcus Novaes Motta

Modelagem do processo de desfosforação de ferro-gusa líquido

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa

Orientador: Prof. Luiz Fernando Andrade de Castro

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
2017

M921m	<p>Motta, Marcus Novaes. Modelagem do processo de desfosforação de ferro-gusa líquido [manuscrito] / Marcus Novaes Motta. – 2017. xv, 73 f., enc.: il.</p> <p>Orientador: Luiz Fernando Andrade de Castro.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Bibliografia: f. 71-73.</p> <p>1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia extrativa - Teses. 3. Modelagem matemática - Teses. 4. Ferro-gusa - Teses. I. Castro, Luiz Fernando Andrade de. II. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. III. Título.</p>
	CDU: 669(043)

Aos meus pais e minha irmã.
Para minha esposa Raquel e meu filho Pedro
À toda minha família que, com muito carinho e apoio, não
mediram esforços para que eu concluísse mais esta
etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, por mais esta conquista e por me conduzir e iluminar pelos caminhos da vida.

Aos meus pais, José Jurandi e Rita Helena. À minha irmã Cássia, pelas orações e pela paciência nos momentos de ausências.

À minha amada família, minha noiva Raquel e meu filho Pedro, pelo amor, amizade, carinho e companheirismo, como também, por toda a paciência com minha ansiedade, dedicação e constantes ausências.

Aos diretores da empresa Tecnosulfur S/A, pela oportunidade de crescimento profissional e pessoal.

Aos colegas de trabalho que contribuíram para o andamento desta dissertação, em especial, o amigo José Flávio, por ter me inspirado na escolha do tema, pelo apoio, pela crença no meu potencial, pelo incentivo e motivação.

À empresa Siderúrgica Alterosa S/A, objeto deste estudo, muito obrigado pela oportunidade de realizar este trabalho. Em especial, ao Cláudio Coursin, pela atenção e disponibilidade durante o acompanhamento das corridas experimentais.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas da UFMG, verdadeiros mestres, dos quais sempre guardarei a honra e o prazer do convívio. Seus ensinamentos me incentivaram a seguir a vocação profissional e acadêmica. Em especial, agradeço ao meu orientador, Professor Luiz Fernando Andrade de Castro, pela sabedoria compartilhada e paciência em me conduzir na construção e finalização desta dissertação.

Aos funcionários da secretaria da Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas da UFMG, Maria Aparecida Pacheco e Nelson Antônio de Azevedo, pela dedicação e atenção.

Aos meus colegas, Leandro Almeida e Levi Fernandes, que colaboraram com os seus conhecimentos para o desenvolvimento deste estudo.

Aos demais colegas, amigos e familiares que contribuíram com uma palavra de motivação ou gesto de apoio e, que aqui, se fosse citá-los, não haveria espaço nesta página.

A todos, muito obrigado!

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTAS DE TABELAS.....	XI
LISTA DE NOTAÇÕES.....	XII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Pré-Tratamento do ferro-Gusa.....	4
3.2. Termodinâmica do processo de desfosforação	7
3.3. Basicidade de escórias	13
3.3.1. Basicidade Ótica.....	14
3.3.2. Capacidade de Fosfato	17
3.3.3. Relação entre basicidade ótica e capacidade de fósforo	19
3.4. Cinética da desfosforação	22
3.5 Conceito termodinâmico do modelo de distribuição de fósforo entre metal e escória.....	29
4. METODOLOGIA	33
4.1. Etapas do processo de desfosforação	33
4.2. Estação de desfosforação de ferro-gusa em panela.....	33
4.3. Agente desfosforante.....	35
4.4. Construção do modelo de regressão.....	36
4.4.1. Coleta e preparo dos dados.....	37
4.4.2. Redução do número de variáveis explicativas.....	38
4.4.3. Refinamento e seleção do modelo	38
4.4.4. Validação do modelo.....	39
4.4.5. Análise dos resultados	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1. Desenvolvimento do modelo de previsão de partição de fósforo	40
5.2. Coleta e preparo dos dados.....	41
5.3. Redução do número de variáveis explicativas.....	51
5.4. Refinamento e Seleção do Modelo.....	52
5.5. Validação do modelo.....	55
5.6. Resultado do modelo de previsão do teor de fósforo ao final do tratamento de desfosforação de ferro-gusa em panela	62

6. CONCLUSÕES.....	68
7. RELEVÂNCIA DO TRABALHO.....	69
8. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Balanço de massa típico de fósforo e enxofre em um alto-forno (KITAMURA, 2014)	4
Figura 3.2 - Figura 3.2 – Condições requeridas para alta eficiência de reação para cada impureza	6
Figura 3.2 - Efeito do teor de CaO e FeO na escória, sobre a desfosforação (ROSENQVIST, 1986)	8
Figura 3.3 - Efeito da temperatura e atividade do CaO sobre a atividade do fósforo. (CAMPOS, 1984)	13
Figura 3.4 - Valores calculados de basicidade ótica para alguns óxidos (DUFFY; INGRAM, 1992).....	16
Figura 3.5 - A dependência do coeficiente de atividade do P ₂ O ₅ sobre a composição da escória, as linhas retas indicam os valores calculados usando a equação (3.39) (SUITO, 1995).	17
Figura 3.6 - Capacidade de fosfato de vários óxidos (TSUKIHASHI et al. (1990); KOBAYASHI et al. (2004).	18
Figura 3.7 - Contornos da capacidade de iso-fosfato no sistema CaO-SiO ₂ -FeO a 1300°C (IM et al., 1996).	19
Figura 3.8 - logCP(1) como uma função de basicidade ótica, sendo utilizado o valor de $\Delta(\text{FeO}) = 0,51$ para esses cálculos.....	20
Figura 3.9 - logCPM ₃ (Para o monômero; M), como uma função da basicidade ótica utilizando os valores de $\Delta(\text{FeO})$ 0,51, 1,03 e 0,94	21
Figura 3.10 - Reações que ocorrem simultaneamente com a reação desfosforação	23
Figura 3.11 - Comparação dos resultados experimentais com os valores calculados utilizando o modelo de reação acoplado KITAMURA et al (2009).	25
Figura 3.12 - Atividade de oxigênio calculada na interface escória-metal (KITAMURA et al, 2009)	26
Figura 3.13 - Influência da taxa de injeção de oxigênio no coeficiente da taxa de reação volumétrica (KP), calculado usando a Equação (3.55) para uma operação industrial (KITAMURA et al (2009)) ..	27
Figura 3.14 - Influência do teor de silício sobre o coeficiente de taxa da reação volumétrica (KP), calculado usando a equação (3.56) para uma operação industrial (SHIWAKU et al. (1988).....	27
Figura 3.15 - Figura esquemática das reações transitórias e permanentes durante o processo de desfosforação	28
Figura 3.16 - Influência da unidade de consumo de cal injetado em relação taxa de desfosforação em experiências utilizando um convertedor Q-BOP (SHIWAKU et al., 1988.	28
Figura 3.17 - Influência da profundidade de injeção sobre a eficiência da reação transitória (UMEZAWA et al. (1986).	29

Figura 4.1 - Figura esquemática da estação de desfosforação de gusa em panela	35
Figura 5.1 - Fluxo de produção de ferro-gusa baixo fósforo	42
Figura 5.2 - Taxa de desfosforação das corridas acompanhadas no experimento	43
Figura 5.3 - Distribuição da variável resposta: partição de fósforo.....	44
Figura 5.4 - Distribuição da variável explicativa: peso de ferro-gusa (t).....	44
Figura 5.5 - Distribuição da variável explicativa: teor de fósforo inicial ferro-gusa (%)	45
Figura 5.6 - Distribuição da variável explicativa: teor de silício inicial no ferro-gusa (%)	45
Figura 5.7 - Distribuição da variável explicativa: temperatura inicial ferro-gusa (°C)	46
Figura 5.8 - Distribuição da variável explicativa: consumo específico de agente desfosforante (kg/t)	46
Figura 5.9 - Distribuição da variável explicativa: taxa de injeção desfosforante (kg/min)	47
Figura 5.10 - Distribuição da variável explicativa: teor de fósforo final no ferro-gusa (%)	47
Figura 5.11 - Gráfico de probabilidade normal e resultados do teste de normalidade Anderson Darling, lote 1.....	48
Figura 5.12 - Gráfico dos resíduos versus valores ajustados	53
Figura 5.13 - Gráfico dos resíduos versus ordem de observação.....	54
Figura 5.14 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos	54
Figura 5.15 - Gráfico de histograma dos resíduos	55
Figura 5.16 - Distribuição da variável resposta: partição de fósforo.....	56
Figura 5.17 - Distribuição da variável explicativa: peso de ferro-gusa (t).....	56
Figura 5.18 - Distribuição da variável explicativa: teor de fósforo (P) inicial (%)	57
Figura 5.19 - Distribuição da variável explicativa: teor de silício (Si) inicial (%)	57
Figura 5.20 - Distribuição da variável explicativa: temperatura inicial do ferro-gusa (°C)	58
Figura 5.21 - Distribuição da variável explicativa: consumo específico de agente desfosforante (kg/t)	58
Figura 5.22 - Gráfico de probabilidade normal e resultados do teste de normalidade Anderson Darling, lote 2.....	59
Figura 5.23 - Gráfico dos resíduos versus valores ajustados lote 2.....	60
Figura 5.24 - Gráfico dos resíduos versus ordem de observação lote 2	60
Figura 5.25 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos lote 2.....	61
Figura 5.26 - Gráfico de histograma dos resíduos lote 2	61
Figura 5.27 - Gráfico comparativo da partição de fósforo entre os valores observados e os valores preditos.	62
Figura 5.28 - Distribuição do teor de fósforo final observado nas corridas do lote 3	64

Figura 5.29 - Distribuição do teor de fósforo final predito nas corridas do lote 3	64
Figura 5.30 - Gráfico de histograma dos resíduos lote 3	65
Figura 5.31 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos lote 3.....	65
Figura 5.32 - Gráfico dos resíduos versus valores ajustados lote 3.....	66
Figura 5.33 - Gráfico dos resíduos versus ordem de observação lote 3	66
Figura 5.34 - Gráfico de probabilidade normal para do teor de fósforo final observado nas corridas do lote 3	67

LISTAS DE TABELAS

Tabela 4.1 - Características do ferro-gusa utilizado no experimento	34
Tabela 4.2 - Especificação química e física do agente desfosforante utilizado no experimento.....	36
Tabela 5.1- Descrição das variáveis do estudo do modelo proposto	48
Tabela 5.2 - Análise de multicolinearidade entre as variáveis explicativas.	49
Tabela 5.3 - Os resultados do ajuste do modelo univariado da partição de fósforo.	50
Tabela 5.4 - Melhor subconjunto Minitab 17	51
Tabela 5.5 - Resultado da regressão de melhor subconjunto.	52
Tabela 5.6 - Resultado da análise de variância	52
Tabela 5.7- Descrição das variáveis do estudo do modelo proposto	59

LISTA DE NOTAÇÕES

ΔG^0 : variação da energia livre padrão de formação, J/mol

ΔG : variação da energia livre de formação, J/mol

K : constante de equilíbrio químico

$a_{P_2O_5}$: atividade raoultiana do pentóxido de fósforo

h_p : atividade henriana do fósforo dissolvido a 1% no metal

h_o : atividade henriana do oxigênio dissolvido a 1% no metal

C_p : capacidade de Fósforo

T : temperatura, kelvin

R : constante dos gases, cal/mol*K

a : atividade

P_{O_2} : pressão parcial de oxigênio, atm

P_{CO} : pressão parcial de CO, atm

Δ : basicidade ótica para óxidos

Δ_{th} : basicidade ótica calculada para alguns óxidos

$\gamma_{P_2O_5}$: coeficiente de atividade do pentóxido de fósforo

N : fração molar

[]: corresponde ao metal;

(): corresponde a escória;

J_M : densidade molar do fluxo do elemento M^{2n+} ($mol\ m^{-2}s^{-1}$);

k_m e k_s : são respectivamente os coeficientes de transferência de massa na camada de película da metal líquido e da escórias ($m\ s^{-1}$);

ρ_m e ρ_s : são respectivamente as densidades do metal líquido e da escória ($kg\ m^{-3}$);

M_M e M_{MO_n} : são respectivamente o peso atômico do elemento M_M e o peso molecular do M_{MO_n} ;

C : número total de moles da escória na fase líquida;

f : coeficiente de atividade;

K_M : constante de equilíbrio da equação;

γ_{MO_n} : coeficiente de atividade do MO_n .

b : concentrações de massa

*: concentrações de interface

P_{CO}^* : pressão parcial de CO na interface;

G_{CO} : constante de velocidade para a geração de gás CO ($mol\ m^{-2}s^{-1}$)

t : tempo em segundos;

A : área interfacial (m^2);

V : volume do metal líquido (m^3);

k : coeficiente de transferência de massa global ($m.s^{-1}$);

L : taxa de distribuição de equilíbrio de fósforo entre a escória e o metal.

$\log \left[\frac{(\%P_2O_5)}{[\%P](Fe_t)^{5/2}} \right]$: partição de fósforo

RESUMO

Em virtude da exploração das minas de minério de ferro a qualidade desta matéria-prima está reduzindo consideravelmente, resultando no aumento significativo do teor de fósforo nos minérios de ferro com o passar dos anos. O mercado consumidor de aço está no sentido inverso, com exigências cada vez mais rigorosas, principalmente em relação os teores residuais de elementos indesejáveis como o fósforo, em que os processos de fabricação e de tratamento do aço são limitados e/ou de custo elevado. Com a necessidade de obter um ferro-gusa com níveis de fósforo final mais baixos e com o menor custo do processo de desfosforação, o pré-tratamento do ferro-gusa torna-se um importante aliado das siderúrgicas. Objetivando maior eficiência no tratamento de desfosforação estudado, foi desenvolvido um modelo matemático capaz de prever o teor de fósforo ao final do tratamento de desfosforação em uma estação de pré-tratamento de ferro-gusa em panela. O modelo levou em consideração a quantidade de ferro-gusa líquido a ser tratado, o teor de fósforo inicial, a temperatura inicial, o teor de silício inicial e o consumo específico de agente desfosforante. Esses dados foram coletados durante o acompanhamento do processo atual da estação de desfosforação. Para o desenvolvimento do modelo foram realizadas corridas experimentais na Siderúrgica Alterosa S/A que possui uma planta de desfosforação de ferro-gusa em panela, com a utilização de agente desfosforante micropulverizado produzido na Tecnosulfur S/A. O modelo foi desenvolvido com base no conceito de regressão linear múltipla e demonstrou ser eficiente na predição do teor de fósforo final no ferro-gusa após o tratamento de desfosforação em uma estação em panela.

ABSTRACT

Due to the exploitation of iron ore mines the quality of this raw material is considerably reduced, resulting in a significant increase in phosphorus content in iron ore over the years. The consumer steel market is in the opposite direction, with increasingly stringent requirements, especially in relation to residual levels of undesirable elements such as phosphorus and where steel manufacturing and treatment processes are limited and/or costly. With the need to obtain a pig iron with lower final phosphorus levels and with the lowest cost of the dephosphorization process, pre-treatment of hot metal becomes an important ally of steelmakers. Aiming for greater efficiency in the treatment of dephosphorus studied, a mathematical model was developed capable of predicting the phosphorus content at the end of the dephosphorization treatment in a hot metal pre-treatment station. The model took into account the amount of liquid hot metal to be treated, the initial phosphorus content, the initial temperature, the initial silicon content and the specific consumption of the dephosphorizing agent. These data were collected during the monitoring of the current process of the dephosphorization station. For the development of the model, experimental heats were carried out at Siderúrgica Alterosa S/A, which has a hot metal dephosphorization plant using a micropowdered dephosphorizing agent produced at Tecnosulfur S/A. The model was developed based on the concept of multiple linear regression, and proved to be efficient in predicting the final phosphorus content in pig iron after the treatment of dephosphorization in a ladle station.

1. INTRODUÇÃO

No atual estágio de desenvolvimento da sociedade é impossível imaginar o mundo sem o uso do aço. A produção de aço é um forte indicador do estágio de desenvolvimento econômico de um país. Seu consumo cresce proporcionalmente à construção de edifícios, execução de obras públicas, instalação de meios de comunicação e produção de equipamentos. "Esses materiais já se tornaram corriqueiros no cotidiano, mas "fabricá-los, exige técnica que deve ser renovada de forma cíclica, por isso o investimento constante das siderúrgicas em pesquisa" (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2016, p. 1). Ressalta-se que tanto o início quanto o processo de aperfeiçoamento da utilização do ferro representaram muitos desafios e conquistas para a humanidade

Com a exploração das minas de minério de ferro a qualidade dessa matéria-prima está diminuindo e o teor de fósforo aumentando com o passar dos anos. Observa-se que o mercado consumidor de aço está no sentido inverso. Isto é, percebe-se exigências cada vez mais rigorosas, principalmente em relação aos teores residuais de elementos indesejáveis, como o fósforo, e nos processos de fabricação e de tratamento do aço para a remoção deste elemento, principalmente quando são limitados e/ou de custo mais elevado.

Segundo BANNENBERG e LACHMUN (1994), a presença do fósforo na composição do aço é considerada, na maioria das vezes, como impureza, pois, em apenas nos casos especiais, ele é adicionado em forma de elemento de liga. O fósforo tem efeito negativo nas propriedades de tenacidade e, particularmente, na fragilização por têmpera. Além disso, quanto mais elevado o teor de fósforo maior a segregação central, levando a uma estrutura extremamente frágil no centro da placa ou lingote.

Visando ao atendimento da crescente demanda do mercado consumidor de aços de baixos teores de fósforo, a siderurgia tem otimizado seus processos de fabricação com o objetivo de atender a qualidade exigida no produto final, atingindo a produtividade necessária do equipamento e custo competitivo.

Com o atual cenário das condições operacionais para fabricação de ferro-gusa, a partir do alto-forno com as matérias-primas disponíveis no mercado, o pré-tratamento do ferro-

gusa líquido, em termos de desfosforação, torna-se importante para as siderúrgicas atenderem as exigências de seus clientes em relação a qualidade do aço solicitado.

A distribuição de fósforo no metal-escória é difícil de prever. Muitos modelos foram investigados e publicados ao longo das décadas. Alguns modelos presentes na literatura estão apresentados na tabela 1.1 (URBAN, 2015).

Tabela 1.1 – Fórmulas que descrevem a partição de fósforo. (URBAN, 2015)

Fonte	Fórmula de correlação
Gemma, 1987	$L \frac{(\%P)}{[\%P]} = -3,113 + \frac{8198,1}{T(K)} - 0,2075 * \log [\%C] + 0,3956 * \log(\%Fe_{total}) + 0,6639 * \log\left[\frac{\%CaO}{\%SiO_2}\right]$
Chukwulebe, 1996	$L \frac{(\%P)}{[\%P]} = 5,41 - 0,00218 * T(K) + 0,0032 * (\%FeO) + 0,0228 * \left[\frac{\%CaO}{\%SiO_2}\right] + 0,0029 * (\%MgO)$
Esai, 2010	$L \frac{(\%P)}{[\%P]} = -5,71 - \frac{13590}{T(K)} + 0,384 * \log(\%Fe_{total}) + 0,431 * \left[\frac{\%CaO}{\%SiO_2}\right] - 0,361 * \log(\%MgO)$
Meishan, 2011	$L \frac{(\%P)}{[\%P]} = -5,41 - \frac{10173}{T(K)} + 0,0088 * \log(\%C) + 0,855 * \log(\%Fe_{total}) + 0,346 * \left[\frac{\%CaO}{\%SiO_2}\right] - 0,144 * \log(\%MgO)$
Turkdogan, 1996	$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = 10,6 + 2,5 * \log(\%FeO) + 0,5 * \log(\%P_2O_5) + 5,0 * \log(\%CaO)$
Balajiva, 1946	$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = -0,36 + 0,5 * T(K) + 2,5 \log(\%FeO) + 5,9 \log(\%CaO) + 0,5 * \log(\%P_2O_5)$
Balajiva, 1947	$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = 5,9 * \log(\%CaO) + 2,5 * \log(\%FeO) + 0,5 * \log(P_2O_5) + 0,5 * C + 0,36$
Healy's model	$\log \frac{(\%P)}{[\%P]} = \frac{22350}{T} + 0,08 * (\%CaO) + 2,5 * \log(Fe_t) - 16$
Suito, 1995	$\log \frac{(\%P)}{[\%P] * (\%Fe_t)^{3/2}} = -10,52 + \frac{11570}{T(K)} + 0,72\{(\%CaO) + 0,3(\%MgO) + 0,6(\%P_2O_5 + \%MnO)\}$

Com o objetivo de aumentar a eficiência do tratamento de desfosforação de ferro-gusa em panela, otimizando a quantidade de agente desfosforante utilizado durante o tratamento para a remoção do fósforo, desenvolveu-se um modelo para ser utilizado na estação de desfosforação de ferro-gusa em panela da Siderúrgica Alterosa S/A.

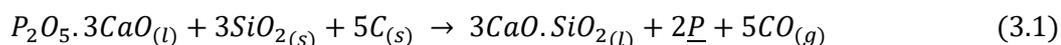
2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver um modelo matemático, que seja capaz de prever o teor de fósforo ao final do tratamento de desfosforação de ferro-gusa líquido em uma estação de desfosforação de ferro-gusa em panela, melhorando o acerto do teor final de fósforo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Pré-Tratamento do ferro-Gusa

De acordo com MARTINS JÚNIOR (2003), o fósforo presente no ferro-gusa líquido é originário das matérias-primas carregadas no alto-forno e sua redução ocorre de acordo com a reação (3.1), abaixo:



A figura 3.1 mostra um balanço de massa típico de fósforo e enxofre em um alto-forno, onde, cerca de 70% de fósforo é originário do minério de ferro (que inclui o sinter e as pelotas) e, cerca de 20% deste, tem sua origem a partir de coque e carvão KITAMURA (2014).

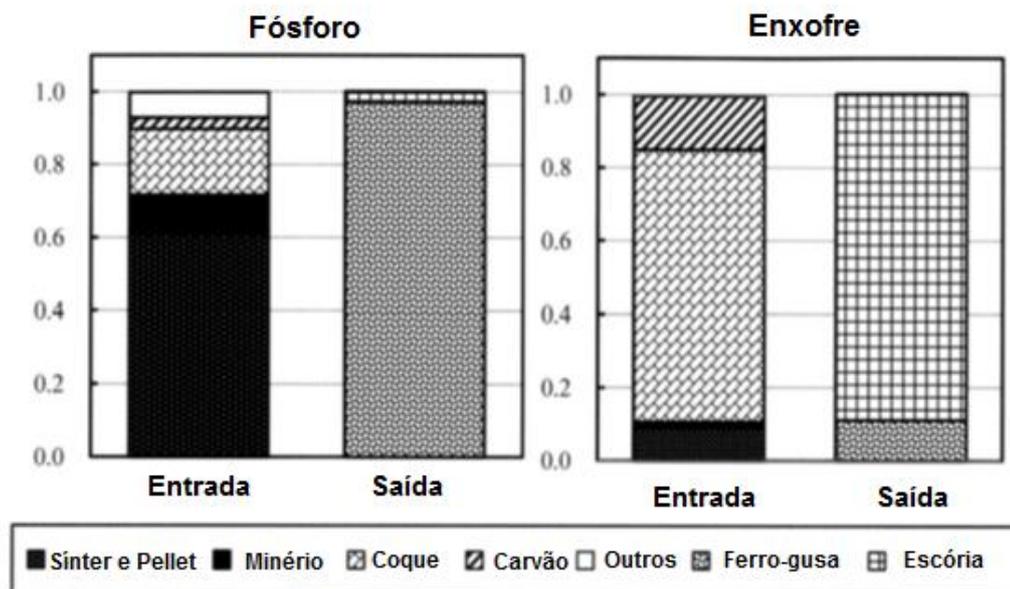


Figura 3.1 – Balanço de massa típico de fósforo e enxofre em um alto-forno (KITAMURA, 2014)

No alto-forno, que apresenta um ambiente altamente redutor, as taxas de desfosforação são praticamente nulas e, como a reação (3.1), não pode ser alterada com mudanças nos parâmetros operacionais do alto-forno. Todo o fósforo carregado por intermédio das matérias-primas, minério de ferro e/ou carvão vegetal é incorporado no ferro-gusa.

Diante disto, se o fósforo não puder ser eliminado em alguma etapa de beneficiamento das matérias-primas antes de serem carregadas no alto-forno, este elemento deve ser retirado nas etapas subsequentes da produção do aço. A remoção pode ser realizada em uma etapa chamada de pré-tratamento do ferro-gusa, utilizando carros torpedos ou painéis de transferência de gusa ou, então, no refino primário do aço nos convertedores ou fornos elétricos à arco.

Segundo VIANA (2007), o ferro-gusa líquido possui teores de silício variando entre 0,20% a 1,0%, dependendo da operação do alto-forno. O silício possui mais afinidade com o oxigênio quando comparado com o fósforo e, com isso, a reação de desfosforação será mais eficiente quanto menor for o teor de silício no ferro-gusa a ser tratado. Portanto, a presença do silício é prejudicial para o tratamento de desfosforação, pois este elemento é oxidado antes do fósforo, inibindo a eficiência do tratamento. A sílica formada com a oxidação do silício consome radicais básicos, aumentando o custo do tratamento e provocando o retorno do fósforo ao ferro-gusa líquido.

Dessa forma, com o intuito de aumentar a performance do tratamento de desfosforação, é necessário realizar a dessiliciação do ferro-gusa, sendo que esse processo gera uma escória rica em sílica - SiO_2 . A remoção dessa escória é muito importante para melhorar a eficiência de desfosforação.

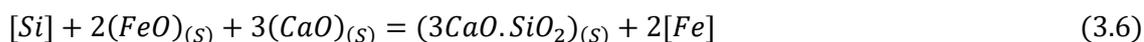
O processo de dessiliciação é necessário, pois o silício possui grande afinidade com o oxigênio e, portanto, oxida antes do fósforo. Diante disso, o silício é removido antes de serem realizadas as demais etapas de pré-tratamento do ferro-gusa. Segundo CARVALHO (1977) e TURKDOGAN (1996), as reações de oxidação do silício e da fixação da sílica na escória são mostradas por intermédio das equações:



$$\Delta G^0 = -821.780 + 221 T \text{ (J/mol)} \quad (3.3)$$



$$\Delta G^0 = -356.020 + 130,47 T \text{ (J/mol)} \quad (3.5)$$



$$\Delta G^0 = -128.400 + 1,9 T \text{ (J/mol)} \quad (3.7)$$

Após esse processo, o ferro-gusa, com o teor de silício abaixo de 0,20%, é enviado para a estação de pré-tratamento do ferro-gusa. Esse tratamento pode ser realizado em carros torpedos ou em panelas.

O pré-tratamento de ferro-gusa significa a remoção de impurezas como enxofre e fósforo do ferro-gusa por meio da adição de misturas reagentes. Normalmente, para a remoção de enxofre e do fósforo, estas misturas são injetadas no seio do ferro-gusa na forma de pó, pois com a redução da granulometria ocorre um aumento da superfície de contato e, conseqüentemente, da velocidade das reações de refino.

Para o processo de pré-tratamento de ferro-gusa, as melhores condições termodinâmicas (temperatura, basicidade e atividade do oxigênio) adequadas para a remoção de cada impureza são mostradas na figura 3.2 (KITAMURA, 2002).

	Temperatura	Basicidade	Atividade de oxigênio
Desfosforação	Baixa	Alta	Alta
Dessulfuração	Alta	Alta	Baixa
Dessiliciação	Baixa	Alta	Alta

Figura 3.2 - Condições requeridas para alta eficiência de reação para cada impureza.

Segundo SUIHON (1987), o objetivo do pré-tratamento de ferro-gusa é diferenciar as funções de refino do convertedor e restringi-lo para duas funções: a de descarburar e de aquecer o ferro-gusa eliminando completamente a sua função de desfosforar.

3.2. Termodinâmica do processo de desfosforação

Segundo MARTINS JÚNIOR (2003), o fósforo é, talvez, o único elemento que passa totalmente para o ferro-gusa ao ser reduzido o seu composto carregado no alto-forno. Esse elemento acompanha o minério de ferro e/ou carvão vegetal, principalmente sob forma de fosfato de cálcio, que é reduzido na presença da sílica, como mostra a equação (3.1):

Esta redução se processa facilmente e, é quase 100% completa, em que, a fração (%P na escória do alto-forno) / (%P no ferro-gusa) pode ser da ordem de um décimo.

De acordo com ROSENQVIST (1986), a distribuição do fósforo não pode ser significativamente melhorada por intermédio das mudanças nas condições operacionais do alto-forno e a quantidade desse elemento no ferro-gusa depende diretamente do seu teor presente no minério de ferro e carvão vegetal utilizados. Dessa forma, se o fósforo não puder ser removido na etapa do beneficiamento do minério de ferro, sua remoção deve ocorrer no processo de fabricação do aço. Entretanto, a energia livre de Gibbs para a equação (3.8) tem alto valor positivo para as temperaturas de refino ($\Delta G \gg 0$).



$$\Delta G^0 = -163.244 + 138,63T \text{ (J/mol)} \quad (3.9)$$

Em que, pela equação (3.10), no equilíbrio à 1400 °C, tem-se:

$$K_T = \frac{a_{\text{P}_2\text{O}_5}}{h_{\text{P}}^2 \times h_{\text{O}}^5} = 1,064 \times 10^{-9} \quad (3.10)$$

Sendo os valores das atividades Henriana e Raoultiana normalmente menores que um, o valor de equilíbrio da atividade do P_2O_5 deve ser extremamente pequeno indicando que não é possível manter oxidado diretamente o fósforo contido no aço. Entretanto, a estabilidade do óxido é facilitada pela presença de uma escória básica, por intermédio da formação pentóxido de fósforo. Esta é uma indicação importante de que a desfosforação somente ocorre na interface banho-escória. Além disso, sendo este um processo que sucede na interface, é importante que esta área superficial seja a maior possível.

Na figura 3.3 é possível observar que a fração de distribuição ($\%P_2O_5$) / P , aumenta consideravelmente com o aumento da basicidade, bem como com o aumento da quantidade de FeO, presente na escória. Para escórias ácidas a fração de distribuição é praticamente zero. Ainda, a oxidação e a escorificação do fósforo é um processo fortemente exotérmico, fazendo com que essa fração de distribuição aumente com o decréscimo da temperatura.

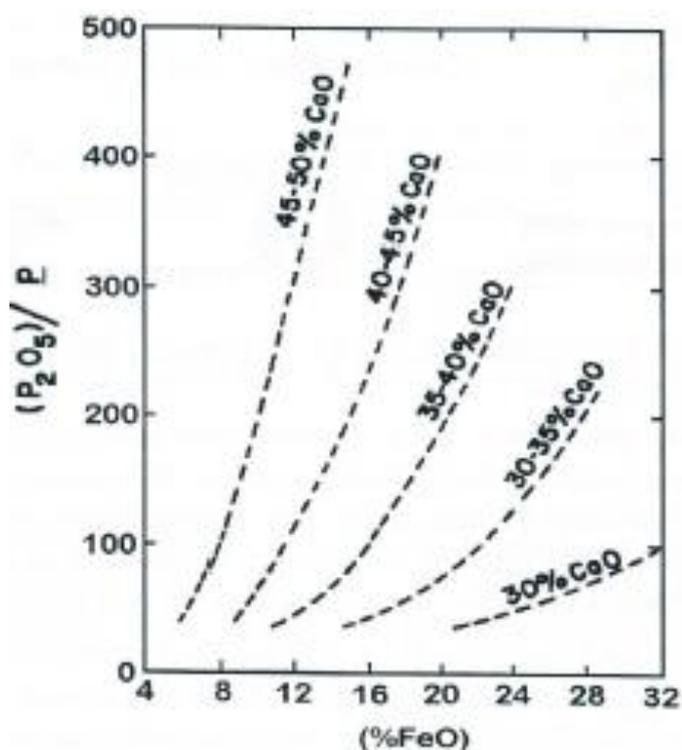


Figura 3.3 – Efeito do teor de CaO e FeO na escória, sobre a desfosforação (ROSENQVIST, 1986)

A cal é responsável pela diminuição do coeficiente de atividade do P_2O_5 , tornando a reação de desfosforação efetiva e retardando a refosforação do ferro-gusa. Segundo TURKDOGAN (1996), a reação mais provável para reação de desfosforação é a reação dada na equação (3.11), em que, a oxidação do fósforo, é descrita mediante a teoria iônica das escórias, considerando a soma das reações catódicas e anódicas:



E, a constante de equilíbrio, ou capacidade de fosfato, é dada pela equação (3.12):

$$C_P = \frac{a_{PO_4^{-3}}}{a_P \times a_O^{5/2} \times a_{O^{-2}}^{3/2}} \quad (3.12)$$

Rearranjando os termos e considerando-se as devidas atividades Raoultiana e Henriana para as espécies presentes no banho, tem-se a equação (3.13):

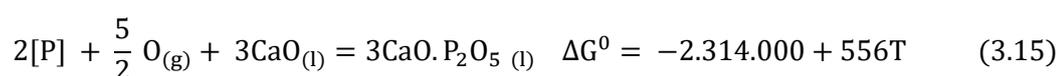
$$\frac{x_{PO_4^{-3}}}{[\%P]} = \frac{f_P \times C_P \times a_O^{5/2} \times a_{O^{-2}}^{3/2}}{\gamma_{PO_4^{-3}}} \quad (3.13)$$

Que na prática, por intermédio da equação (3.14), pode ser simplificada da seguinte forma:

$$C_P = \frac{(\%P)}{[\%P]} \quad (3.14)$$

De acordo com CUNHA (2006), a distribuição do fósforo entre a escória e o banho (coeficiente de partição) é proporcional, tanto à atividade do O quanto na atividade do O^{-2} . Em outras palavras, a distribuição do fósforo, C_P , cresce na medida em que se aumenta a quantidade de FeO e CaO, como mostrado na figura (3.1).

Considerando a equação (3.15) para a escorificação do fósforo:



Obtêm-se, para o sistema em equilíbrio, a equação (3.16):

$$\Delta G_P^0 = -RT \ln \frac{a_{3CaO \cdot P_2O_5}}{a_{CaO}^3 \times h_P^2 \times P_{O_2}^{5/2}} \quad (3.16)$$

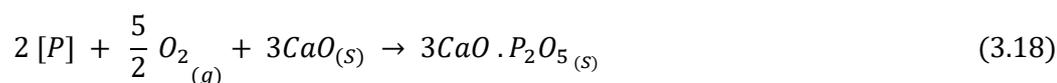
Em que, rearranjando os termos, pode-se chegar na seguinte forma dada pela equação (3.17):

$$\ln \% \underline{P} = \frac{1}{2} \ln a_{3CaO \cdot P_2O_5} + \frac{\Delta G_P^0}{2RT} - \frac{5 \mu_{O_2}}{4RT} - \frac{3}{2} \ln a_{CaO} - \ln f_P \quad (3.17)$$

Segundo CAMPOS (1985), ao considerar apenas o aspecto termodinâmico, os fatores que influenciam a desfosforação são: a presença de elementos que afetam a atividade do fósforo no aço, a temperatura, a atividade do CaO da escória e um alto potencial de oxigênio:

- Presença de elementos que aumentam a atividade do fósforo (f_P): a presença de elementos que aumentam o coeficiente de atividade do fósforo poderia ser benéfica, mas estima-se que, para a desfosforação, este termo tenha importância reduzida;
- Temperatura (T): deve ser baixa, para propiciar um alto valor negativo para o termo $\frac{\Delta G_P^0}{2RT} - \frac{5\mu_{O_2}}{4RT}$, lembrando que o numerador, (ΔG_P^0), é um número negativo;
Atividade do CaO na escória (a_{CaO}): deve ser a maior possível, o que corresponde ao aumento da basicidade;
- Potencial de oxigênio (μ_{O_2}): deve ser o mais alto possível, para favorecer a reação. Como a reação se dá na interface metal/escória, o potencial de oxigênio que comanda a desfosforação é aquele estabelecido pelo equilíbrio Fe/FeO na interface. É importante que não só o banho esteja oxidado, mas também a escória.

Quando se utiliza o CaO como agente desfosforante, a equação de desfosforação terá o seguinte aspecto:



$$\Delta G^0 = -499190 + 154,16 T \quad (J/mol) \quad (3.19)$$

Para calcular a energia livre (ΔG), por intermédio da equação de desfosforação (3.18), tem-se que:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (3.20)$$

Substituindo a equação (3.19) na (3.20) e fazendo as seguintes considerações:

$$a_{3CaO.P_2O_5} \cong 1;$$

$$a_{CaO} \cong 1 \text{ (situação propícia para desfosforação);}$$

$$h_p = \%P = 0,10 \text{ (teor típico de fósforo no ferro-gusa).}$$

Tem-se que:

$$\Delta G = -499190 + 154,16 T + RT \ln \frac{a_{3CaO.P_2O_5}}{(a_{CaO})^3 \cdot (h_p)^2 \cdot (P_{O_2})^{\frac{5}{2}}} \quad (3.21)$$

$$\Delta G = -239035 - \frac{5}{2} RT \ln P_{O_2} \text{ (J)} \quad (3.22)$$

Segundo CAMPOLINO (1994), o potencial de oxigênio demonstrado na equação (3.21) pode ser avaliado por dois métodos apresentados pelas equações:



Com o ferro-gusa sendo saturado em carbono pode-se fazer a avaliação do potencial de oxigênio pela equação (3.23), da seguinte forma:

$$\Delta G^\circ = 26840 - 20,85T = -RT \ln \frac{P_{CO}}{a_C (P_{O_2})^{\frac{1}{2}}} \quad (3.25)$$

Na saturação e em ambientes abertos:

$$a_C = 1;$$

$$P_{CO} = 1.$$

$$RT \ln P_{O_2} = -53680 - 41,70T \quad (3.26)$$

Substituindo a equação (3.26) na (3.18), a temperatura de 1330°C, tem-se que:

$$\Delta G = 62.277,75 \text{ (J)}$$

Sendo o $\Delta G > 0$, indica que termodinamicamente a desfosforação não ocorre em ambiente redutor como encontrado no alto-forno.

Quando o potencial de oxigênio é determinado pela equação (3.24), em que o ambiente é saturado em oxigênio, tem-se:

$$\Delta G^\circ = -113800 + 23,64T = -RT \ln \frac{(a_{FeO})^2}{(a_{Fe})^2 (P_{O_2})} \quad (3.27)$$

Assumindo que:

$$a_{Fe} = 1;$$

$$a_{FeO} = 1.$$

$$RT \ln P_{O_2} = -113800 + 23,64T \quad (3.28)$$

Substituindo a equação (3.28) na (3.25), a temperatura de 1330°C, tem-se que:

$$\Delta G = -49.272,30 \text{ (J)}$$

Sendo o $\Delta G < 0$, indica a possibilidade de ocorrer a reação de desfosforação em ambientes saturados de oxigênio.

A equação 3.17 também pode ser avaliada da seguinte maneira, sendo:

$$\mu_{O_2}^{sat} = -113800 + 23,64T \quad (3.29)$$

$$\ln h_p = 23,92 - \frac{54024}{T} + \frac{1}{2} \ln \frac{a_{3CaO} \cdot P_2O_5}{a_{CaO}^3} \quad (3.30)$$

A figura 3.4 mostra a avaliação da equação (3.30) quanto ao efeito da temperatura e atividade do CaO. A condição hachurada corresponde às temperaturas reinantes durante a desfosforação do ferro-gusa. Pode-se observar que somente com baixas temperaturas, inferiores a 1500°C, valores razoáveis de fósforo são obtidos. A faixa de

temperatura ideal estaria entre 1300°C a 1400°C, no entanto, pode-se haver problemas na viscosidade da escória a estas temperaturas.

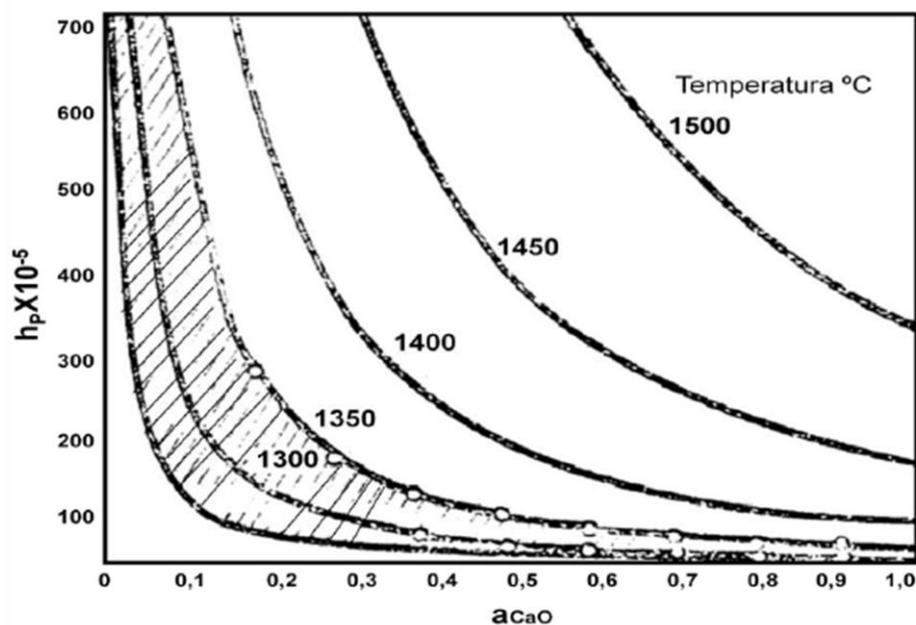


Figura 3.4 – Efeito da temperatura e atividade do CaO sobre a atividade do fósforo. (CAMPOS, 1984)

3.3. Basicidade de escórias

De acordo com MORITA (2014), a composição química das escórias é fundamental na otimização do processo de refino do metal, ressaltando que a basicidade é conhecida por ser um fator importante nas reações durante este processo.

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

No processo de refino dos metais e das ligas as proporções de distribuição dos elementos considerados como impureza ou aditivo entre as escórias e os metais irão, naturalmente, controlar suas frações de remoção ou de rendimento de liga. A

distribuição do elemento entre a escória e o metal pode ser categorizada em três tipos de reações (3.31), (3.32) e (3.33), dependendo da forma do M na escória:



Quando M está presente na escória como M^{4n-} - equação (3.31) -, M no metal foi removido por intermédio de uma reação de redução. O enxofre é uma impureza típica no ferro-gusa que, geralmente, é removido em escórias como o íon S^{2-} no alto-forno e durante os processos de tratamento de ferro-gusa. De outro lado, M pode ser removido por oxidação e estar presente na escória como M^{4m+} ou $MO_{\frac{2m+n}{2}}^{2n-}$ - equações (3.32) e (3.33) -, típicos exemplos de remoção de manganês e de fósforo do ferro-gusa por intermédio das reações entre a escória e o metal.

Observa-se que a partir do efeito do íon O^{2-} em cada reação, escórias mais básicas são preferíveis para a remoção de M , como enxofre e fósforo, conforme as reações de (3.31) e (3.33). Deste modo, a basicidade é um fator muito importante para a maioria das reações de refino nos processos metalúrgicos.

Embora a definição conceitual de basicidade deve ser expressa em termos da atividade do íon oxigênio, e a medição da atividade de O^{2-} é praticamente impossível, uma proporção do teor de óxido básico pelo teor de óxido ácido, tal como $\%CaO/SiO_2$, é amplamente usado como um índice para a basicidade de escórias. Para a avaliação mais exata, basicidade ótica e capacidades de fósforo são utilizadas, como mostrado nas seções que se seguem.

3.3.1. Basicidade Ótica

De acordo com a definição de LEWIS (1923), um ácido é uma substância que pode usar um par de elétrons de outra molécula para completar o grupo estável de um dos seus átomos e, uma base, é qualquer espécie que doa um par de elétrons para o ácido. No caso de óxidos fundidos, o íon O^{2-} é uma base e de cátions, tais como Ca^{2+} e Si^{4+} são ácidos. Por exemplo, quando existem íons alcalinos ou alcalino-terrosos em torno do íon O^{2-} , eles não atraem o par elétrons ao redor do íon O^{2-} , e, portanto, não alteram a

densidade de elétrons em torno do íon O^{2-} . Assim, são considerados como sendo fortemente básico. De outro lado, quando existem íons Si^{4+} em torno do íon O^{2-} , o íon Si^{4+} atrai o par de elétron, que forma ligações com os átomos tais como $Si - O^-$, $Si - O - Si$ e etc. Assim, a densidade de elétrons em torno do íon O^{2-} se desloca para o íon Si^{4+} , formando uma ligação covalente e, a basicidade, diminui.

DUFFY e INGRAM (1976) notaram as mudanças na frequência da banda de absorção associadas à transição $6s \rightarrow 6p$ observada na região ultravioleta (UV) do espectro, podendo ser relacionada com a basicidade de vidro ou de escórias. Essas mudanças na frequência foram observadas utilizando íons traçadores tais como, Pb^{2+} , Tl^+ ou Bi^{3+} com configuração $d^{10}s^2$. O desvio de frequência pode ser considerado como uma medida da capacidade de doar elétrons, normalmente expressa em termos de a basicidade ótica (Δ) definidas nas equações (3.34), (3.35) e (3.36), em que, o subscrito *free* refere-se, por exemplo, a sonda íon de Pb^{2+} .

$$\Delta = \frac{\text{capacidade de doar elétrons da escória}}{\text{capacidade de doar de elétrons do CaO}} \quad (3.34)$$

$$\Delta = \frac{\nu_{free} - \nu_{slag}}{\nu_{free} - \nu_{CaO}} \quad (3.35)$$

$$\Delta = \frac{(60700 - \nu_{slag})}{31000} \quad (3.36)$$

Valores experimentais foram obtidos desta maneira, como demonstra a figura 3.3. Mas, DUFFY e INGRAM (1975) mostram que os valores de basicidade ótica de vários óxidos (chamado Δ_{th}) podem ser calculados a partir de eletronegatividades de Linus Pauling. Os valores de basicidade ótica para escórias podem ser calculados pelo uso da equação (3.37), onde n representa o número de átomos de oxigênio na molécula, por exemplo, 2 de SiO_2 , 3 de Al_2O_3 , x_i a massa molar de cada óxido e Δ_{thi} valores tabelados de basicidade ótica para cada óxido.

$$\Delta = \frac{\sum x_1 n_1 \Delta_{th1} + x_2 n_2 \Delta_{th2} + x_3 n_3 \Delta_{th3} + \dots}{\sum x_1 n_1 + x_2 n_2 + x_3 n_3 + \dots} \quad (3.37)$$

Valores experimentais não podem ser obtidos para escórias contendo óxidos de metais de transição, por exemplo, FeO e MnO, desde que estes sejam fortemente absorvidos na região ultravioleta (UV). Consequentemente, alguns trabalhos utilizaram eletronegatividades de Linus Pauling para obter valores de Δ_{th} para os óxidos de metais de transição, $\Delta_{th}(\text{FeO}) = 0,51$, $\Delta_{th}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,48$, e $\Delta_{th}(\text{MnO}) = 0,59$. No entanto, os outros trabalhos contestaram o uso desses valores e a capacidade sulfeto correlacionou melhor com o valor de $\Delta_{th}(\text{FeO}) = 1,0$, enquanto que a capacidade de fósforo correlacionou melhor com o valor de $\Delta_{th}(\text{FeO}) = 0,51$. INGRAM (1988) sugeriu que o Δ_{th} para os óxidos de metais de transição podem adotar valores diferentes de acordo com a reação a ser estudada. DUFFY e INGRAM (1992) recomendaram a utilização dos valores de Δ_{th} que estão apresentados na última coluna da figura 3.5.

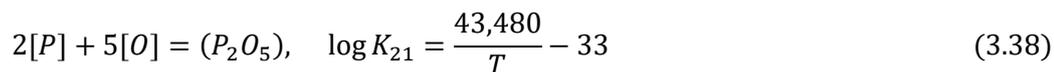
Oxide	Experimental values of Λ				Calculated values of Λ_{th}			Recommended Λ_{th}
	UV shift	PAS	Molar refractivity	Curve fitting	Pauling e.n.	Electron densities	en (ΔH_{298}°)	
Li ₂ O	1.00	(1.0 – 1.25)		1.3 ^(e)	1.0	1.06		1.0 ^(e)
Na ₂ O	1.15	(1.05 – 1.33)		1.25 ^(e) , 1.34 ^(d)	1.15	1.11		1.15 ^(e)
K ₂ O		(1.07 – 1.39)		1.14 ^(e)	1.40	1.16		1.4 ^(e)
Rb ₂ O						1.17		
Cs ₂ O						1.18		1.7 ^(e)
BeO					0.605			
MgO	0.78				0.78	0.92		0.78 ^(e)
CaO	1.0				1.0	1.0		1.0
SrO					1.10	1.04		1.1 ^(e)
BaO	1.15				1.15	1.08		1.15 ^(e)
B ₂ O ₃	0.42				0.42	0.42		0.42 ^(e)
Al ₂ O ₃	0.605				0.60	0.66		0.605 ^(e)
CO ₂						0.40		
SiO ₂	0.48					0.47		0.48 ^(e)
GeO ₂						0.58		
TiO ₂				0.61 ^(a) , 0.55 ^(b)	0.61	0.65		
VO ₂				0.57 ^(b)				
P ₂ O ₅	0.40				0.40	0.38		0.40 ^(e)
As ₂ O ₃						0.72		
Sb ₂ O ₃						0.84		
SO ₃					0.33	0.29		
CrO								
MnO			0.97 ± 0.1	1.21 ^(a)	0.59	0.95	0.87	1.0 ^(e)
FeO			0.90 ± 0.1	1.03 ^(a) , 0.51 ^(b)	0.51	0.94	0.82	1.0 ^(e)
CoO					0.475	0.93		0.95 ^(f)
NiO					0.475	0.92		0.95 ^(f)
CuO					0.43	0.89		0.9 ^(f)
ZnO	0.85		0.9 ± 0.07		0.55			0.9 ^(f)
CdO					0.51			
PbO					0.48		1.1	1.15
Cr ₂ O ₃			0.81 ± 0.1			0.77	0.70	0.8 ^(f)
Fe ₂ O ₃			0.80 ± 0.1	0.70	0.48	0.72	0.66	0.8 ^(f)
CaF ₂					0.43, 0.67			

(a) From sulphur capacity data [24] (d) From activity data [34]
(b) From phosphorus capacity data [30] (e) Recommended [28]
(c) From viscosity data [33] (f) By comparison with other data

Figura 3.5 - Valores calculados de basicidade ótica para alguns óxidos (DUFFY; INGRAM, 1992).

3.3.2. Capacidade de Fosfato

De acordo TURKDOGAN (2000), a reação de desfosforação e a constante de equilíbrio podem ser descritas, conforme a reação (3.38):



Vários estudos foram realizados para medir o coeficiente de atividade do P_2O_5 nas escórias em temperaturas de produção de ferro-gusa. Segundo SUITO e INOUE (1995), a equação (3.39) é um exemplo de uma análise de regressão e a figura 3.6 mostra uma comparação desta equação com os valores obtidos experimentalmente. Na equação (3.39), N é a fração molar de cada óxido.

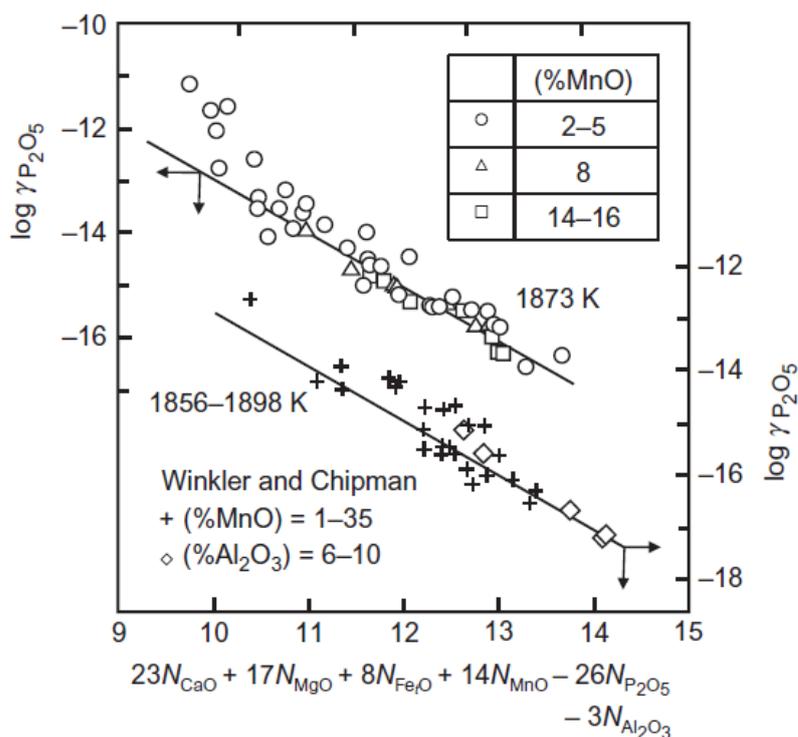


Figura 3.6 - A dependência do coeficiente de atividade do P_2O_5 sobre a composição da escória, as linhas retas indicam os valores calculados usando a equação (3.39) (SUITO, 1995).

$$\log \gamma_{P_2O_5} = -1,02 (23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{FeO} - 26N_{P_2O_5} + 14N_{MnO} + 20N_{CaF_2} - 3N_{Al_2O_3} + 33N_{Na_2O} + 42N_{BaO}) - \frac{23000}{T} + 9,49 \quad (3.39)$$

A capacidade de fosfato está demonstrada na equação (3.41) e pode ser obtida utilizando a equação (3.40):

$$\frac{1}{2}P_{2(g)} + \frac{5}{4}O_{2(g)} + \frac{3}{2}(O^{-2}) = (PO_4^{-3}) \quad (3.40)$$

$$C_{PO_4^{-3}} = \frac{(\%PO_4^{-3})}{(P_2^{1/2})(P_{O_2}^{5/4})} = \frac{K_{PO_4^{-3}} \times a_{O^{-2}}^{3/2}}{f_{PO_4^{-3}}} \quad (3.41)$$

Segundo TSUKIHASHI et al (1990) e KOBAYASHI, YOSHIDA e NAGAI (2004), as capacidades de fosfato de vários óxidos já foram medidas, embora a maioria destas experiências tenham sido conduzidas em temperaturas que são mais elevadas do que a condição do ferro-gusa. Alguns exemplos dessas experiências são mostrados na figura 3.7.

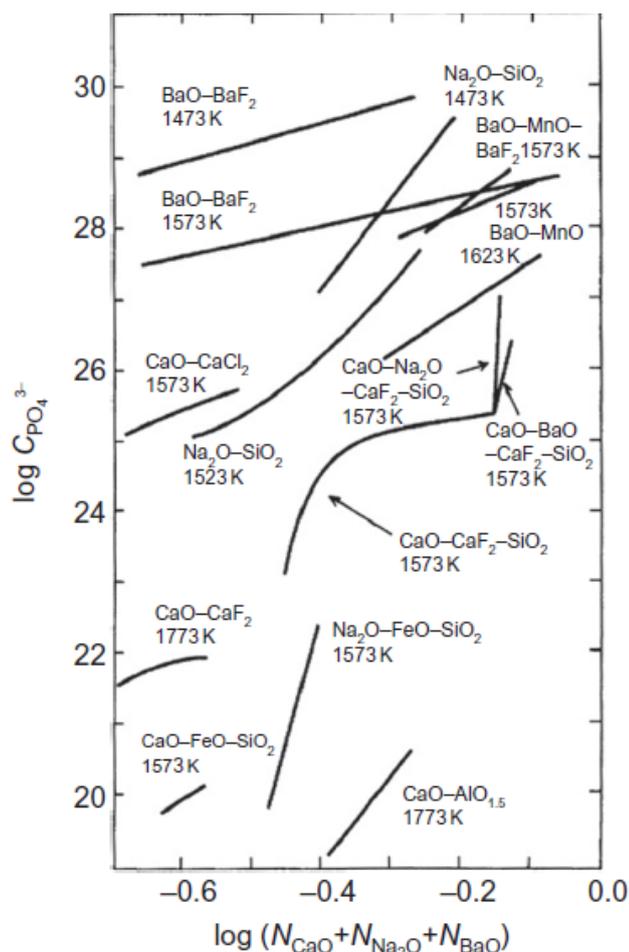


Figura 3.7 - Capacidade de fosfato de vários óxidos (TSUKIHASHI et al. (1990); KOBAYASHI et al. (2004)).

IM et al. (1996) apresentam na figura 3.8 os contornos da capacidade de iso-fosfato na temperatura de 1300 °C.

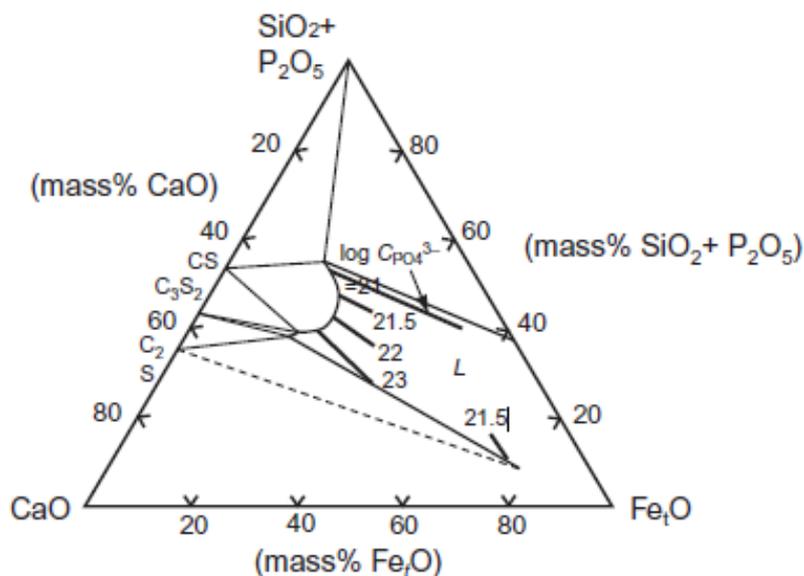


Figura 3.8 - Contornos da capacidade de iso-fosfato no sistema CaO-SiO₂-FeO a 1300°C (IM et al., 1996).

De acordo com TAGAYA (1991), no sistema de escória CaO-CaF₂-SiO₂ em 1300°C, o teor crítico de fósforo na escória é cerca de 2% em massa para alterar o monômero de um dímero, sob a pressão parcial de oxigênio de $2,8 \times 10^{-2}$ Pa. Por isso, se o teor de fósforo na escória for menor que 2 % em massa, a proporção de distribuição deve ser escrita como (P) / [P] e se o teor de fósforo na escória for maior que 2% em massa ele deve ser escrito como (P) / [P]².

3.3.3. Relação entre basicidade ótica e capacidade de fósforo

Várias expressões têm sido utilizadas para expressar as capacidades de fósforo (C_p). As consideradas mais eficientes são aquelas associadas com as reações (3.42) e (3.44), chamadas de $C_p^{(1)}$ e $C_p^{(2)}$, que são definidas pelas equações (3.43) e (3.45), respectivamente.



$$C_P^{(1)} = \frac{(\%PO_4^{-3})}{(P_2^{1/2})(O_2^{5/4})} = \frac{K_{PO_4^{-3}} \times a_{O_2}^{3/2}}{f_{PO_4^{-3}}} \quad (3.43)$$

$$[P] + \frac{5}{2}[O] = \frac{1}{2}(P_2O_5) \quad (3.44)$$

$$C_P^{(2)} = \frac{(\%P)}{(a_P)(a_{O_2}^{5/2})} = \frac{K^{(2)} \times (\%P)^{1/2}}{f_{(P_2O_5)}^{1/2}} \quad (3.45)$$

GASKELL (1982) analisou os dados da distribuição de fósforo e determinou a relação entre a basicidade ótica e a variação do coeficiente de atividade ($\gamma_{M_3(PO_4)_2}/\gamma_{MO}$).

MORI (1984) mostrou que o $\log C_P^{(1)}$ a 1600 °C pode ser correlacionado linearmente com basicidade ótica, conforme demonstra a figura 3.9 e a equação (3.46). Em que, os valores para basicidade óticas utilizados para os cálculos foram para $\Delta(\text{FeO}) = 0,51$ e $\Delta(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 0,48$.

$$\log C_P^{(1)} = 17,55 \Delta + 5,72 \quad (3.46)$$

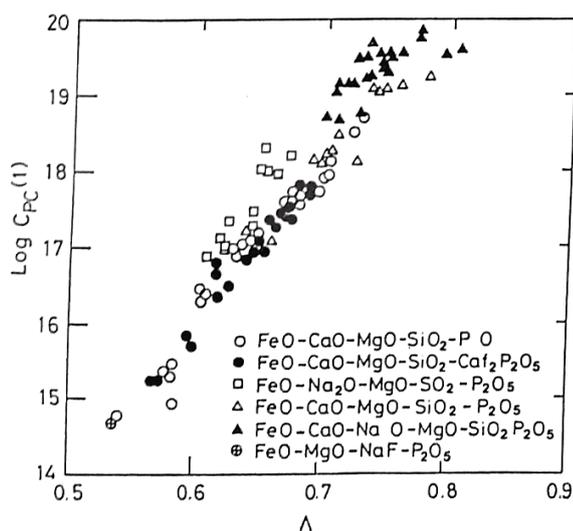


Figura 3.9 - $\log C_P^{(1)}$ como uma função de basicidade ótica, sendo utilizado o valor de $\Delta(\text{FeO}) = 0,51$ para esses cálculos

BERGMAN e GUSTAFSSON (1988) mostraram a relação entre a basicidade ótica e $\log C_P^{(3)}$ definida pelas equações (3.47) e (3.48). Em que, o valor mais consistente para $\Delta(\text{FeO})$ foi de 0,51, quando comparado com o valor de 1.0, apresentado na figura (3.9).



$$C_P = \frac{(\% \text{PO}_4^{-3})}{[\% \text{P}][\% \text{O}]^{\frac{5}{2}}} = \frac{C_P^{(1)} p_P^{0,5} p_{\text{O}_2}^{1,25}}{[\% \text{P}][\% \text{O}]^{\frac{5}{2}}} \quad (3.48)$$

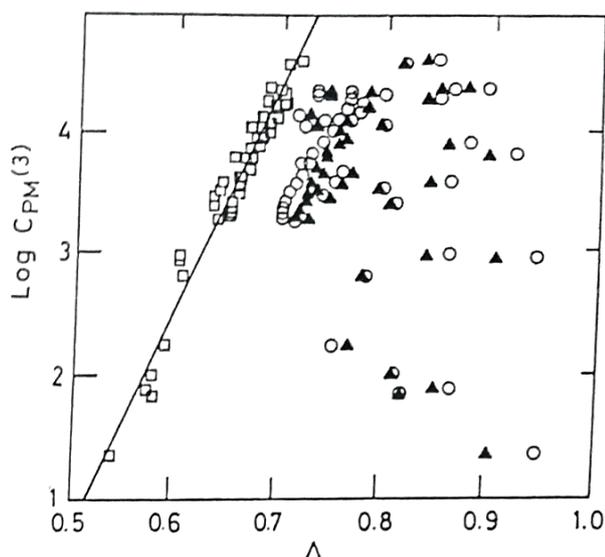


Figura 3.10- $\log C_{PM}^{(3)}$ (Para o monómero; M), como uma função da basicidade ótica utilizando os valores de $\Delta(\text{FeO})$ 0,51, \square 1,03 \circ e 0,94 \blacktriangle .

BERGMAN e GUSTAFSSON (1988) analisaram os dados experimentais para a distribuição de fósforo em relação aos íons (PO_4^{3-}) e ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) e mostraram que o $\log C_P^{(3)}$ para o monômero (indicado como $\log C_{PM}^{(3)}$) correlacionado linearmente com a basicidade ótica, apresentado na figura 3.10 e na equação (3.49), onde a temperatura deve ser usada em Kelvin.

$$\log C_{PM}^{(3)} = 21,30 \Delta + 32912T^{-1} - 27,90 \quad (3.49)$$

YOUNG (1991) preferiu a utilização do $\Delta(\text{FeO}) = 1,0$ e estabeleceu uma correlação empírica, conforme a equação (3.50), derivada de um "melhor ajuste" de uma grande quantidade de dados.

$$\log C_p^{(2)} = -18,184 + 35,84 \Delta - 22,35 \Delta^2 + 22930 T^{-1} - 0,0625 (\% \text{FeO}) - 0,04256 (\% \text{MnO}) + 0,359 (P_2O_5)^{0,3} \quad (3.50)$$

3.4. Cinética da desfosforação

De acordo com KITAMURA et al. (2014), durante o processo de desfosforação de ferro-gusa, muitas outras reações ocorrem simultaneamente com a reação desfosforação, como por exemplo: dessulfuração, descarburização e a oxidação de Fe e Mn. Essas reações estão ilustradas na figura 3.11:

Segundo OHGUCHI et al. (1984), para analisar esta situação, o modelo de reação acoplada é um método útil que faz com que seja possível calcular a cinética da reação que ocorre entre a escória e o metal líquido. Neste modelo, as reações são descritas usando a teoria de duplo filme, assumindo as condições de equilíbrio na interface escória-metal. Por exemplo, quando a oxidação reação do elemento "M" é escrita conforme a equação (3.51), a densidade de fluxo molar é dada pela equação (3.52) e a relação de equilíbrio na interface é dada pela equação (3.53).



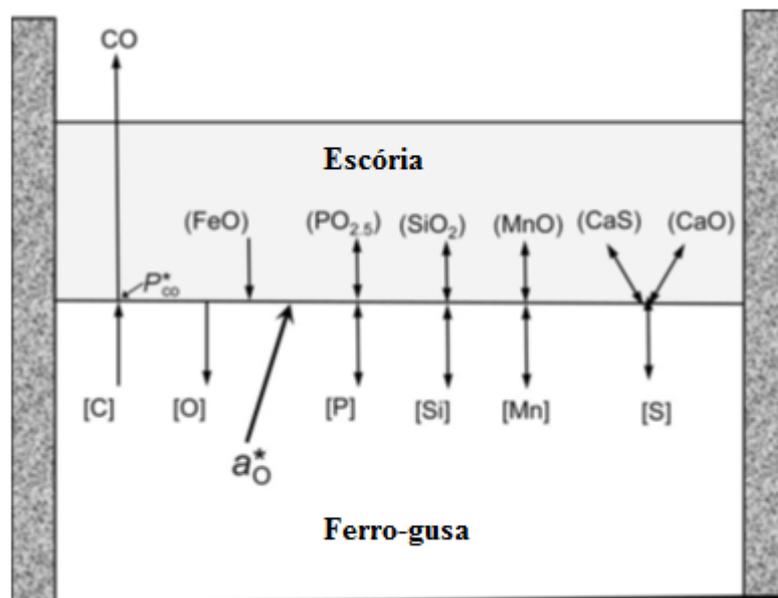


Figura 3.2 - Reações que ocorrem simultaneamente com a reação desfosforação

$$\begin{aligned}
 J_M &= \left(k_m \times \frac{\rho_m}{100M_M} \right) \{ [\%M]^b - [\%M]^* \} \\
 &= \left(k_s \times \frac{\rho_s}{100M_{MO_n}} \right) \{ [\%MO_n]^* - [\%MO_n]^b \}
 \end{aligned} \quad (3.52)$$

$$E_M = \frac{(MO_n)^*}{\{ [\%M]^* \times a_O^{*n} \}} = 100 \cdot C \cdot N_{MO_n} \cdot f_M \cdot \frac{K_M}{\rho_s \cdot \gamma_{MO_n}} \quad (3.53)$$

Em que:

J_M : densidade molar do fluxo do elemento M^{2n+} ($mol\ m^{-2}\ s^{-1}$);

k_m e k_s : são respectivamente os coeficientes de transferência de massa na camada de película da metal líquido e da escórias ($m\ s^{-1}$);

ρ_m e ρ_s : são respectivamente as densidades do metal líquido e da escória ($kg\ m^{-3}$);

M_M e M_{MO_n} : são respectivamente o peso atômico do elemento M_M e o peso molecular do M_{MO_n} ;

C : número total de moles da escória na fase líquida;

f : coeficiente de atividade;

K_M : constante de equilíbrio da equação;

γ_{MO_n} : coeficiente de atividade do MO_n .

b: concentrações de massa

*: concentrações de interface

Para a reação de oxidação do Fe, equação (3.54), as densidades de fluxo molar de O^{2-} e Fe^{2+} são dadas pelas equações (3.55) e (3.56) e a relação de equilíbrio na interface é dada pela equação (3.57). Este modelo também considera o fluxo molar densidade de S^{2-} .



$$J_O = \left(k_m \times \frac{\rho_m}{100M_O} \right) \{ [O]_i^b - a_O^* \} \quad (3.55)$$

$$J_{Fe} = \left(k_s \times \frac{\rho_s}{100M_{FeO}} \right) \{ [FeO]_i^* - [FeO]_i^b \} \quad (3.56)$$

$$E_O = (%FeO)_i^* / a_O^* \quad (3.57)$$

A reação de descarburização é descrita em termos da taxa de transferência de massa do metal e da taxa de geração de gás de CO, como demonstrado na equação (3.58).

$$J_C = \left(k_m \times \frac{\rho_m}{100M_C} \right) \{ [C]_i^b - [C]_i^* \} = G_{CO} (P_{CO}^* - 1) \quad (3.58)$$

Em que:

P_{CO}^* : pressão parcial de CO na interface;

G_{CO} : constante de velocidade para a geração de gás CO ($mol\ m^{-2}s^{-1}$).

A partir dessas equações e da condição de neutralidade elétrica, mostrado na equação (3.59), a alteração da concentração de todos os elementos nas fases de metal e escória pode ser calculada:

$$\sum J_M = 0 \quad (3.59)$$

Geralmente, no caso da desfosforação de ferro-gusa, o fósforo, o enxofre, o silício, o manganês, o ferro e o oxigênio são considerados como elemento "M". No entanto, é possível considerar também outros elementos, por exemplo, o vanádio, o nióbio e o magnésio.

Segundo KITAMURA et al (2009), a figura 3.12 mostra um exemplo dos resultados de cálculo em relação aos resultados obtidos em experimentos desfosforação em escala de laboratório. As alterações de composição no metal e na escória com o tempo podem ser calculadas para cada elemento. O resultado mais importante deste cálculo é a avaliação da atividade do oxigênio na interface escória-metal. No caso do experimento de laboratório, a atividade do oxigênio foi calculada variando de 0,005-0,01 e influenciada pela basicidade da escória, como mostrado na figura 3.13.

Para melhorar a eficiência da reação é muito importante aumentar a atividade do oxigênio na interface. A fim de obter um resultado razoável, a definição precisa de cada parâmetro é muito importante.

Partindo do princípio de que as etapas de controle da velocidade durante a reação de desfosforação são as transferências de massa dos elementos nas camadas de película do metal e da escória, a taxa de desfosforação pode ser escrita como representado na equação (3.60).

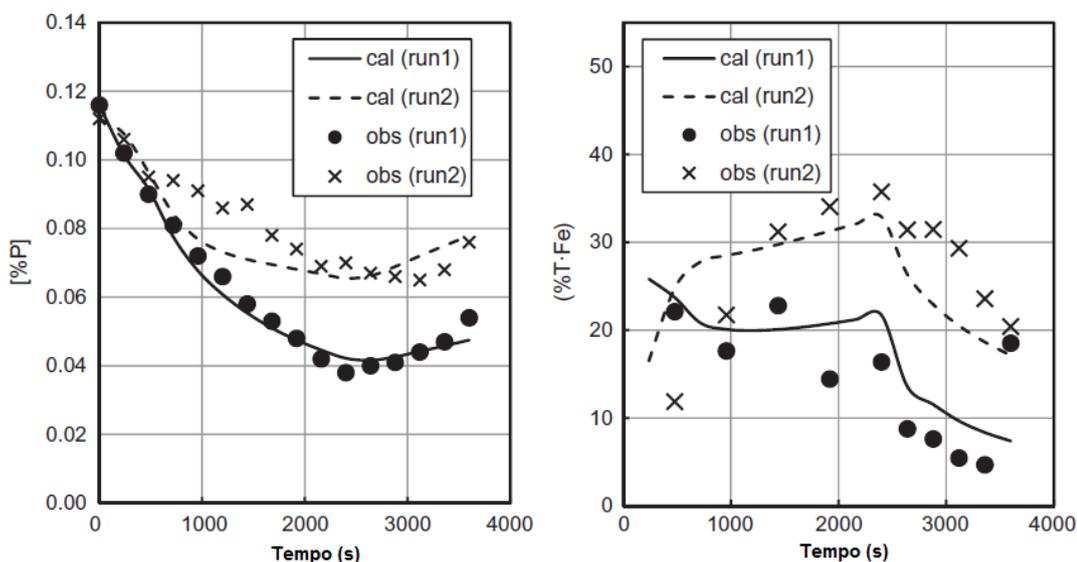


Figura 3.3 - Comparação dos resultados experimentais com os valores calculados utilizando o modelo de reação acoplado KITAMURA et al (2009).

Nota*: Nesta experiência, CaO e SiO₂ foram adicionados, inicialmente, sobre o ferro-gusa (cerca de 70 kg), a qual foi agitada por borbulhamento de gás e o óxido de Fe foi adicionado continuamente por 2400 segundos a temperatura de 1400 °C. As basicidades médias das escórias da RUN1 e RUN2 foram 1,3 e 0,7, respectivamente.

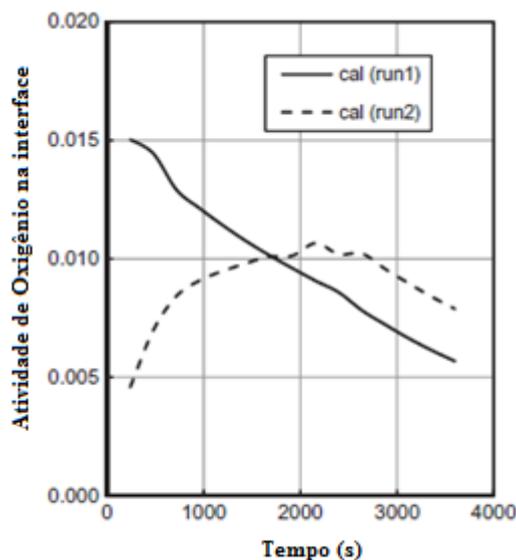


Figura 3.4 - Atividade de oxigênio calculada na interface escória-metal (KITAMURA et al, 2009)

$$-\frac{d[\%P]}{dt} = \frac{Ak}{V} \{[\%P] - (\%P)/L\} \quad (3.60)$$

$$K_p = \frac{\ln \frac{[\%P]_f}{[\%P]_0}}{t} \quad (3.61)$$

Como a taxa de distribuição de fósforo nos processos industriais é muito menor do que o valor de equilíbrio, a razão de $(\%P)/L$ pode ser desconsiderada. Portanto, a taxa de reação pode ser analisada pela equação (3.61), utilizando o coeficiente de taxa de reação volumétrica (K_p), em que $[\%P]_0$ e $[\%P]_f$ são os teores iniciais e finais de fósforo, respectivamente. As figuras 3.14 e 3.15 mostram a influência da taxa de injeção de oxigênio e o teor de silício sobre o coeficiente de taxa de reação volumétrica para uma operação industrial (KITAMURA et al., 2009; SHIWAKU et al., 1988). Quando o teor de silício inicial não varia, o coeficiente da taxa da reação volumétrica aumenta, quando a taxa de injeção de oxigênio aumenta. O teor de silício tem uma influência significativa sobre o coeficiente da taxa de reação volumétrica porque uma fração do oxigênio fornecido é consumido pela reação de dessiliciação.

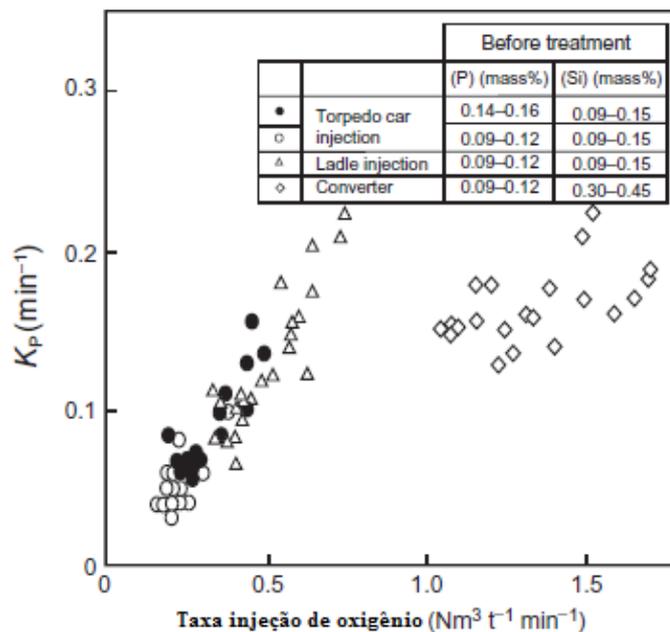


Figura 3.5 - Influência da taxa de injeção de oxigênio no coeficiente da taxa de reação volumétrica (K_P), calculado usando a Equação (3.55) para uma operação industrial (KITAMURA et al (2009))

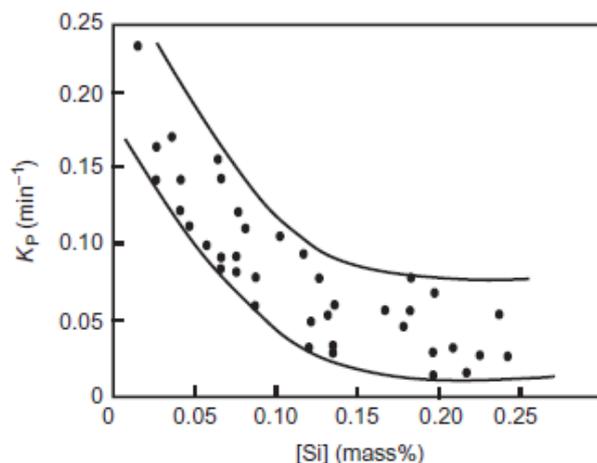


Figura 3.6 - Influência do teor de silício sobre o coeficiente de taxa da reação volumétrica (K_P), calculado usando a equação (3.56) para uma operação industrial (SHIWAKU et al. (1988)).

Nota*: Nesta experiência, pó de cal foi injetado e gás O_2 foi soprado a partir de uma lança de topo do ferro-gusa. A agitação foi realizada com o gás N_2 usando um convertidor de 80 toneladas.

O processo de desfosforação de ferro-gusa começou com a injeção de fluxantes. Segundo HAIDA et al. (1982), partículas de fluxantes, com elevados teores de P_2O_5 , foram encontradas nas amostras realizadas no banho de aço. Mediante a este processo,

encontrou-se a importância da reação da injeção de fluxantes. A reação que ocorre enquanto o fluxante é injetado é denominada de "reação transitória". A reação que ocorre por a escória na superfície do ferro-gusa tem a denominação de "reação permanente", conforme demonstrada pela figura 3.16.

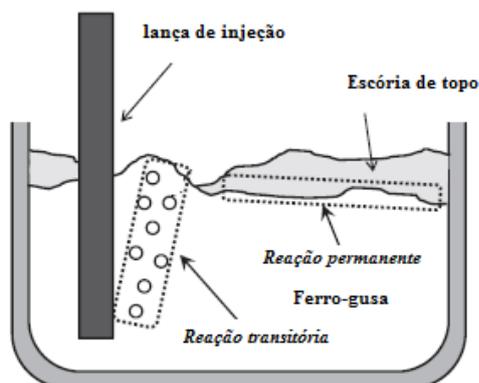


Figura 3.7 - Figura esquemática das reações transitórias e permanentes durante o processo de desfosforação

A figura 3.17 mostra a influência da injeção de cal sobre a taxa de desfosforação (R_p) obtidas durante as experiências utilizando um convertidor de 250 toneladas com o sopro de O_2 pelo fundo. A taxa de desfosforação é descrita conforme a equação (3.62).

$$R_p = \frac{[\%P]_0 - [\%P]_f}{[\%P]_0} \times 100 \quad (3.62)$$

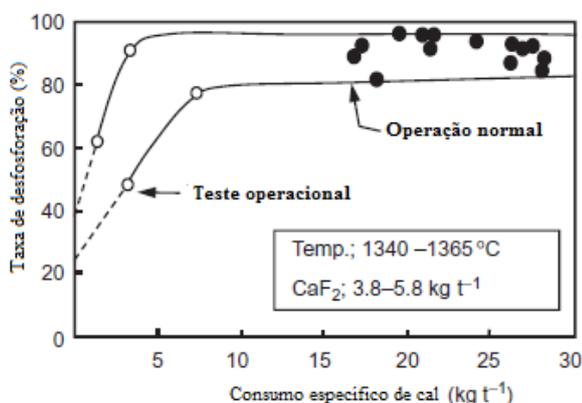


Figura 3.8 - Influência da unidade de consumo de cal injetado em relação taxa de desfosforação em experiências utilizando um convertidor Q-BOP (SHIWAKU et al., 1988).

Segundo KITAMURA (2014), como a razão de desfosforação diminui com a redução no consumo de cal injetada, pode-se concluir que a proporção da reação transitória é > 50%. Por outro lado, durante as experiências utilizando uma panela de seis toneladas com a lança de injeção, a taxa de distribuição de fósforo entre o ferro-gusa e o fluxante injetado, logo após flotação, foi avaliada. A eficiência da reação transitória foi calculada pela comparação entre a taxa de distribuição do fluxante injetado e a taxa de distribuição de equilíbrio. Segundo UMEZAWA et al. (1986), a figura 3.18 mostra a influência da profundidade de injeção sobre a eficiência da reação transitória.

A partir desta investigação, concluiu-se que a eficiência da reação transitória é elevada e que, a maior parte da desfosforação, é devida a reação permanente.

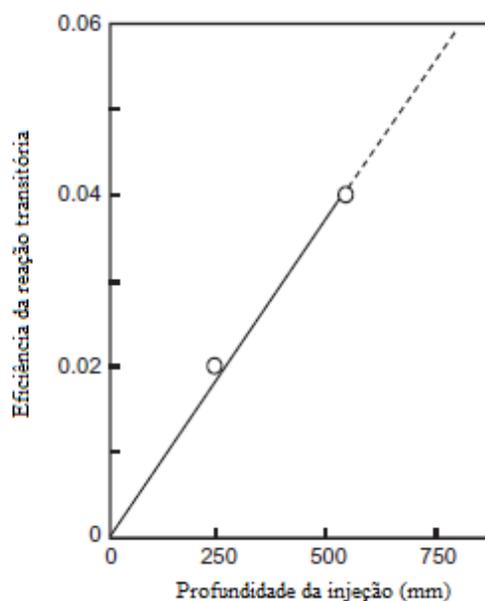


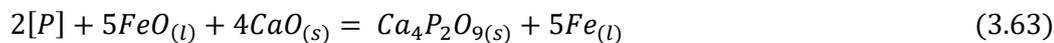
Figura 3.9 - Influência da profundidade de injeção sobre a eficiência da reação transitória (UMEZAWA et al. (1986)).

Nota*: Nesta experiência, pó de cal foi injetado com gás O_2 no ferro-gusa com aproximadamente seis toneladas em uma panela com aproximadamente $1337\text{ }^\circ\text{C}$.

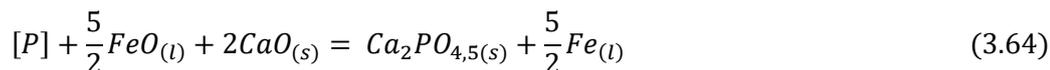
3.5 Conceito termodinâmico do modelo de distribuição de fósforo entre metal e escória

O desenvolvimento do modelo de previsão do teor de fósforo ao final do tratamento de desfosforação em panela foi fundamentado na termodinâmica com as equações definidas por meio dos dados experimentais coletados em uma planta industrial e

utilizando a equação de partição de fósforo que HEALY (1970), desenvolvendo-se por intermédio da reação (3.63) de desfosforação (ALMEIDA, 2005).



Considerando a simplificação hipotética da equação (3.63):



A variação de energia livre é descrita pela seguinte equação:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (3.65)$$

Em que,

$$R = 8,31 \text{ (J/mol.K)}$$

$$T = \text{temperatura (K)}$$

No equilíbrio, $\Delta G = 0$. Logo:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} \quad (3.66)$$

Sendo:

$$K_{eq} = \frac{(a_{Ca_2PO_{4,5}})[a_{Fe}]^{5/2}}{[h_P](a_{FeO})^{5/2}(a_{CaO})^2} \quad (3.67)$$

Substituindo na equação (3.66), obtém-se:

$$-\frac{\Delta G^0}{RT} = \ln \left[\frac{(a_{Ca_2PO_{4,5}})[a_{Fe}]^{5/2}}{[h_P](a_{FeO})^{5/2}(a_{CaO})^2} \right] \quad (3.68)$$

Considerando o ferro como solvente e seguindo a lei de Raoult, $a_{Fe} \cong N_{Fe} \cong h_P = \%P.f_P$:

$$-\frac{\Delta G^0}{RT} = \ln \left[\frac{(a_{Ca_2PO_{4,5}})}{[\%P.f_P](a_{FeO})^{5/2}(a_{CaO})^2} \right] \quad (3.69)$$

Aplicando as propriedades de logaritmo:

$$-\frac{\Delta G^0}{RT} = \ln(a_{Ca_2PO_{4,5}}) - \ln[\%P] - \ln[f_P] - \ln(a_{FeO})^{5/2} - \ln(a_{CaO})^2 \quad (3.70)$$

Remanejando os termos da equação (3.70), tem-se:

$$\ln(a_{Ca_2PO_{4,5}}) - \ln[\%P] - \ln(a_{FeO})^{5/2} = \frac{\Delta G^0}{RT} + \ln[f_P] + \ln(a_{CaO})^2 \quad (3.71)$$

Aplicando novamente as propriedades do logaritmo:

$$\ln \left[\frac{(a_{Ca_2PO_{4,5}})}{[\%P](a_{FeO})^{5/2}} \right] = -\frac{\Delta G^0}{RT} + \ln[f_P] + 2 \ln(a_{CaO}) \quad (3.72)$$

Sabendo que:

$$a_{Ca_2PO_{4,5}} = \gamma_{Ca_2PO_{4,5}} N_{Ca_2PO_{4,5}} \quad (3.73)$$

$$a_{CaO} = \gamma_{CaO} N_{CaO} \quad (3.74)$$

$$a_{FeO} = \gamma_{FeO} N_{FeO} \quad (3.75)$$

Considerando por simplificação que, $\gamma_{Ca_2PO_{4,5}}$, γ_{CaO} e γ_{FeO} são constantes, tem-se:

$$N_{Ca_2PO_{4,5}} = cte. \%P_2O_5 \quad (3.76)$$

$$N_{CaO} = cte. \%CaO \quad (3.77)$$

$$N_{FeO} = cte. \%FeO \quad (3.78)$$

Logo,

$$a_{Ca_2PO_{4,5}} = cte. \%P_2O_5 \quad (3.79)$$

$$a_{CaO} = cte. \%CaO \quad (3.80)$$

Sendo $\%Fe_t = \text{soma } Fe^{2+} \text{ e } Fe^{3+}$, então:

$$a_{FeO} = cte. \%Fe_t \quad (3.81)$$

Substituindo as equações (3.79), (3.80) e (3.81) em (3.70), obtém-se:

$$\ln \left[\frac{(cte. \%P_2O_5)}{[\%P](cte. Fe_t)^{5/2}} \right] = -\frac{\Delta G^0}{RT} + \ln[f_P] + 2 \ln(cte. \%CaO) \quad (3.82)$$

Como $\Delta G^0 = cte + cte.T$, então:

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{cte}{RT} + \frac{cte.T}{RT} \quad (3.83)$$

Simplificando:

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{cte}{T} + cte \quad (3.84)$$

Substituindo a equação (3.84) na equação (3.82), tem-se:

$$\ln \left[\frac{(cte. \%P_2O_5)}{[\%P](cte. Fe_t)^{5/2}} \right] = -\left(\frac{cte}{T} + cte\right) + \ln[f_P] + 2 \ln(cte. \%CaO) \quad (3.85)$$

Sabendo que:

- f_P é aproximadamente constante;
- a transformação do logaritmo neperiano para logaritmo decimal gera mais uma constante;
- $\ln(\%CaO)$ é função de uma constante: $\ln(\%CaO) = cte + cte. \%CaO$ (Healy, 1970).

Pode-se agrupar todas as constantes, separando-as em apenas um termo:

$$\log \left[\frac{(\%P_2O_5)}{[\%P](Fe_t)^{5/2}} \right] = -\left(\frac{cte}{T}\right) + cte. \%CaO + cte \quad (3.86)$$

Finalmente, a partir da equação (3.86), obtém-se a seguinte equação para a partição do fósforo, que será definida como a variável resposta.

$$\log \left[\frac{(\%P_2O_5)}{[\%P](Fe_t)^{5/2}} \right] = \frac{A}{T} + B. \%CaO + C \quad (3.87)$$

4. METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido em três principais etapas: (a) determinação da variável resposta; (b) desenvolvimento do modelo para previsão do teor de fósforo (P) ao final do tratamento e acompanhamento, em campo, de corridas experimentais no processo de desfosforação de ferro-gusa em panela; e (c) análise estatística dos dados industriais coletados comparando-os com os dados fornecidos pelo modelo desenvolvido.

1. Após pesquisas e estudos das bibliografias disponíveis foi escolhido o modelo que seria mais adequado para aplicação neste trabalho e a determinação da variável resposta;
2. Desenvolvimento do modelo de previsão de teor fósforo final no metal após o tratamento de desfosforação de ferro-gusa em uma estação de tratamento de panela com o auxílio da estatística; e
3. Análise dos resultados.

4.1. Etapas do processo de desfosforação

Nos próximos tópicos apresenta-se o processo de desfosforação de ferro-gusa, os equipamentos, os materiais e a metodologia dos experimentos utilizados neste estudo.

No processo de desfosforação da Siderúrgica Alterosa S/A, o ferro-gusa é vazado para uma panela onde é feita a adição do agente desfosforante por meio de uma lança refratária submersa no banho do ferro-gusa. Durante esse processo, é soprado o oxigênio que, além de auxiliar na desfosforação, mantém a temperatura do banho e garantindo melhor operacionalidade no tratamento. O produto resultante deste processo é chamado de ferro-gusa nodular especial (SIDERÚRGICA ALTEROSA, 2016).

4.2. Estação de desfosforação de ferro-gusa em panela

A estação de desfosforação de ferro-gusa em panela utilizada neste estudo tem como principal característica realizar a imersão profunda do agente desfosforante no seio do ferro-gusa líquido que é produzido a partir de um alto-forno a carvão vegetal, por intermédio de uma lança refratária. Paralelamente, utiliza uma segunda lança para a

realizar a oxidação da escória por meio do sopro de oxigênio superficial, elevando a eficiência do tratamento de desfosforação.

O ferro-gusa das corridas, acompanhadas durante o experimento, apresentou características demonstradas na tabela 4.1:

Tabela 4.1 - Características do ferro-gusa utilizado no experimento

Características	Mínimo	Máximo
Silício inicial (%Si)	0,07	0,48
Fósforo inicial (%P)	0,090	0,150
Temperatura inicial (°C)	1243	1329
Peso de ferro-gusa tratado (toneladas)	22,82	34,95

A figura 4.1 mostra uma visão geral e esquemática da Estação de Desfosforação de ferro-gusa em panela utilizada para a realização das corridas experimentais.

A estação de desfosforação é composta por:

- a) Um silo de armazenamento de agente desfosforante micropulverizado principal e hermético para garantir as propriedades químicas e físicas do produto;
- b) Um vaso injetor que é responsável pela injeção do produto por intermédio da lança refratária até o seio do ferro-gusa líquido;
- c) Um sistema de pórtico de lanças sustenta a lança refratária da linha de nitrogênio, que realiza o arraste do produto até o seio do ferro-gusa e, que sustenta também, a lança refratária para a linha de oxigênio, onde é realizada a oxidação da escória;
- d) Panela de tratamento com capacidade máxima de 35 toneladas de ferro-gusa líquido; e
- e) Sistema de descarregamento do agente desfosforante micropulverizado.

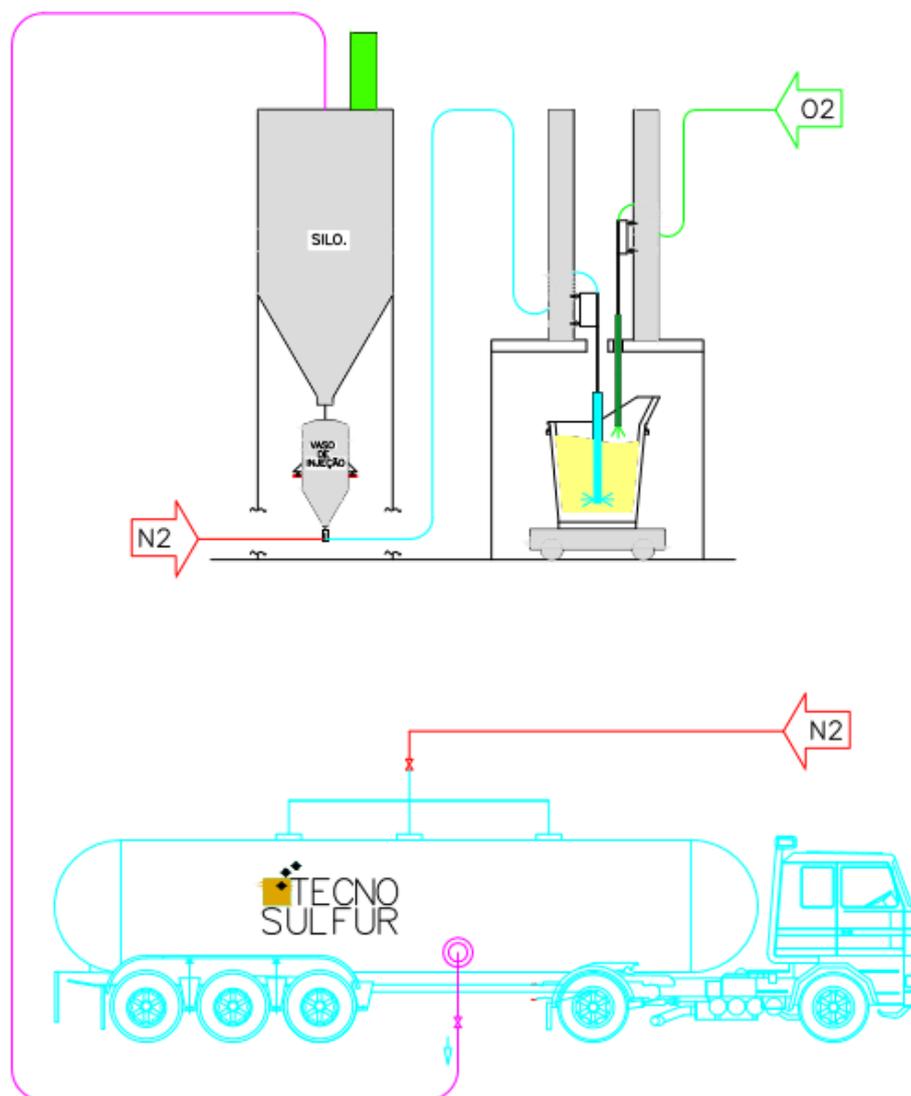


Figura 4.1 – Figura esquemática da estação de desfosforação de gusa em panela

4.3. Agente desfosforante

O agente desfosforante utilizado para realização das corridas experimentais avaliadas no presente trabalho foi produzido na empresa Tecnosulfur S/A, localizada na cidade de Sete Lagoas, MG.

O agente desfosforante, foi produzido por meio de um complexo sistema de moagem em ambiente controlado. Isto significa que o ambiente interno de moagem está isento de umidade, onde as matérias-primas, componentes deste insumo, passaram por

controle de seleção, pesagem, moagem e homogeneização e foi estocado em um silo de armazenamento para ser analisado.

Após a emissão do certificado de qualidade o produto foi enviado para a Siderúrgica Alterosa via carreta silo e descarregado no silo de armazenamento de produto.

A especificação química e física do agente desfosforante está apresentada na tabela 4.2 abaixo:

Tabela 4.2 - Especificação química e física do agente desfosforante utilizado no experimento.

Compostos	Mínimo (%)	Máximo (%)
CaO	35,00	52,00
CaF ₂	0,00	12,00
Fe ₂ O ₃	35,00	52,00
Granulometria		Máximo (mm)
Determinação		≤ 2,00

4.4. Construção do modelo de regressão

O desenvolvimento do modelo de predição de fósforo seguiu o conceito de construção de um modelo de regressão linear múltipla desenvolvido por WERKEMA e AGUIAR (1996), o qual é composto por quatro fases:

1. Coleta e preparo dos dados;
2. Redução do número de variáveis explicativas;
3. Refinamento e seleção do modelo;
4. Validação do modelo.

Com a utilização da regressão linear múltipla pode-se construir um modelo para relacionar a variável resposta com as variáveis explicativas. Um modelo de regressão linear múltipla pode ser definido por meio da equação (4.1)

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 \dots + \beta_nx_n + \varepsilon \quad (4.1)$$

y = variável resposta;
 x_n = variáveis explicativas;
 β_n = coeficiente da regressão;
 ε = erro experimental.

Este é um modelo de regressão linear múltipla, com n variáveis independentes ou explicativas e, o termo linear é usado visto que, a equação (4.1) é uma função linear de parâmetros desconhecidos β_0 , β_1 e β_n denominados coeficientes da regressão.

4.4.1. Coleta e preparo dos dados

Como na maioria dos casos, não existem modelos teóricos para o problema a ser estudado. Assim, o pesquisador terá um grande número de variáveis candidatas a constituírem variáveis explicativas do modelo. Portanto, sugere a necessidade de selecionar aquelas variáveis que farão parte do modelo (WERKEMA, 1996).

De modo geral, uma variável não deverá ser incluída no modelo de regressão nos seguintes casos:

- A variável não é fundamental para o problema, isto é, ela contribui muito pouco para explicar a variabilidade da variável resposta;
- A variável é muito difícil de ser medida ou é sujeita a grandes erros de medição, podendo ser substituída por outra variável diretamente relacionada a ela que não apresente estes inconvenientes;
- A variável fornece o mesmo tipo de informação dada por outra variável explicativa de maior interesse.

Uma vez que os dados tenham sido obtidos, é necessário verificar se foram cometidos erros grosseiros durante a coleta ou se existem *outliers* na massa de dados. Gráficos, especialmente *boxplot*, são muito úteis para esta verificação. Os possíveis erros cometidos durante a coleta de dados devem ser corrigidos antes do início do processo de ajuste do modelo.

Após a correção dos possíveis erros cometidos durante a coleta de dados, o processo de ajuste do modelo de regressão pode ser iniciado. Neste processo, o primeiro passo

consistirá em selecionar as variáveis explicativas consideradas mais importantes e, para estas variáveis, ajustar um modelo de regressão a partir do qual serão pesquisados os tipos de relacionamentos existentes entre as variáveis, a presença de interações e a necessidade de realização de transformações.

4.4.2. Redução do número de variáveis explicativas

O motivo pelo qual se deve concentrar a atenção em subconjuntos das variáveis explicativas consideradas inicialmente, é o fato de que o número destas variáveis que permanecem após ter sido feita a seleção preliminar descrita na coleta e preparo de dados, ainda usualmente é grande. Além disso, frequentemente, muitas destas variáveis serão correlacionadas entre si, o que dá origem aos problemas da multicolinearidade. Outras razões para a necessidade de redução do número de variáveis regressoras a serem incluídas no modelo final são as dificuldades de manutenção e de entendimento dos modelos com muitas variáveis explicativas (WERKEMA, 1996).

O procedimento utilizado para a redução do número de variáveis foi o de regressão de melhores subconjuntos, que é um procedimento automático que identifica os modelos de regressão com melhor ajuste com os preditores especificados. A abordagem geral consiste em selecionar o menor subconjunto que atenda a certos critérios estatísticos. O motivo para se usar um subconjunto de variáveis no lugar de um conjunto completo é justificado pelo fato do modelo do subconjunto poder estimar os coeficientes da regressão e prever respostas futuras com menor variância do que o modelo completo usando todos os preditores (MINITAB, 2016)

4.4.3. Refinamento e seleção do modelo

Após ter sido realizada a redução do número de variáveis explicativas, obteve-se a equação do modelo de regressão. Neste estágio, foram feitas as avaliações detalhadas de possíveis efeitos de curvatura e de interações. Os gráficos de resíduos são ferramentas muito úteis para estas avaliações e são capazes de auxiliar a decidir se um determinado modelo pode ser considerado melhor que o outro (WERKEMA, 1996). Com base nas análises realizadas foi selecionado o modelo de regressão mais adequado para os dados coletados.

4.4.4. Validação do modelo

Com a finalidade de determinar se o modelo atende com sucesso aos objetivos para os quais ele foi construído, foram coletados novos dados para validação do modelo.

4.4.5. Análise dos resultados

Após a validação do modelo de predição da partição de fósforo entre o metal e a escória, utilizou-se todos os dados coletados para verificação do resultado do modelo de predição de fósforo ao final do tratamento do ferro-gusa na estação de desfosforação em panela.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Desenvolvimento do modelo de previsão de partição de fósforo

A análise estatística foi realizada pelo *Software Comercial Minitab 17*. Para a descrição dos dados quantitativos do estudo utilizou-se os gráficos *boxplot*, histograma, medidas média \pm Desvio Padrão (DP) e mediana (Q1;Q3). Com o auxílio dos gráficos *boxplot* verificou-se os *outliers* nos dados utilizados para o desenvolvimento do modelo, com o objetivo de identificar as interferências que pudessem causar algum tipo de desvio no modelo, eles foram verificados e, quando necessário, excluídos. Realizou-se o teste de Anderson Darlin, com o objetivo de verificar a normalidade dos dados utilizados.

O modelo de regressão linear multivariado foi analisado, inicialmente, de forma univariada e, posteriormente, utilizou-se o método de melhores subconjuntos para o ajuste de todos os modelos possíveis e disponíveis no *Software Minitab 17* que usam as medidas R², R² (aj), Cp *Mallows* e S.

1) R² = é o coeficiente de determinação que mede a porcentagem da variação da variável resposta que é explicada pelo modelo. Esta medida é influenciada quando há o aumento do número de variáveis no modelo.

2) R² (aj) = R² ajustado mede a porcentagem da variação da variável resposta que é explicada pelo modelo ajustado por intermédio da quantidade de variáveis no modelo. É útil para comparar o poder explicativo dos modelos com diferentes quantidades de variáveis.

O R² e o R² (aj) são porcentagens que variam de 0 a 100%, quanto mais próximo de 100% melhor são os modelos. Isto é, a variação do modelo é muito bem explicada pelo modelo.

3) Cp *Mallows* = compara a precisão e o vício do modelo. Se o valor do CP *Mallows* for próximo da soma do número de variáveis mais a constante, significa que o modelo é preciso e não viésado.

4) S = é usado como medida de ajuste do modelo de regressão e ANOVA. Representa a distância padrão dos valores com a reta ajustada ou desvio-padrão dos resíduos. O melhor modelo tem menor valor de S.

Para finalizar o desenvolvimento, o modelo foi verificado pela análise de resíduos:

- Diagnóstico de normalidade;
- Diagnóstico de homoscedasticidade; e
- Diagnóstico de independência dos resíduos.

Essa verificação informa se o modelo está adequado ou ainda precisa de algum ajuste.

Após a aplicação do modelo de regressão linear múltipla proposto, este foi testado e validado com os dados do lote 2. O modelo passou pelas mesmas etapas que o modelo proposto com os dados do lote 1, porém, agora com os dados do lote 2.

Finalmente, o modelo de predição do teor de fósforo ao final do tratamento de desfosforação de ferro-gusa em panela, foi testado com o modelo de regressão múltipla, validado na etapa anterior, agora, com os dados do lote 3. O nível de significância utilizado foi de 0,05.

5.2. Coleta e preparo dos dados

Para a realização deste estudo acompanhou-se 150 corridas do processo de tratamento de desfosforação. O ferro-gusa a ser tratado foi produzido a partir de um alto-forno a carvão vegetal, vazado em uma panela com capacidade máxima de 35 toneladas e levado para estação de desfosforação de ferro-gusa em panela. Após o tratamento, a escória gerada durante o processo de desfosforação foi removida e o ferro-gusa tratado foi levado para o lingotamento.

Dados coletados para o desenvolvimento e validação do modelo:

- Lote 1: Inicialmente, foram acompanhadas 105 corridas e coletados dados para a construção do modelo de previsão da partição de fósforo entre o metal e a escória.
- Lote 2: Após o desenvolvimento do modelo, foram acompanhadas e coletados dados de 45 corridas para a validação do modelo de previsão da partição de fósforo entre metal e a escória.

- Lote 3: Após validado o modelo de predição da partição de fósforo entre o metal e a escória, para validação do modelo de predição do teor de Fósforo (%P) ao final do tratamento do ferro-gusa na estação de desfosforação em panela, foram utilizados os 150 dados das corridas das etapas anteriores.

Foram coletados dados, que são parâmetros importantes para o estudo da desfosforação de ferro-gusa, das corridas experimentais:

- Peso do ferro-gusa, (t)
- Teor inicial de silício no ferro-gusa, (%)
- Teor inicial de fósforo no ferro-gusa, (%)
- Teor final de fósforo no ferro-gusa, (%)
- Temperatura inicial do ferro-gusa, (°C)
- Consumo de oxigênio, (Nm³)
- Consumo específico de agente desfosforante, (kg/t)
- Taxa de injeção de agente desfosforante, (kg/min)

Para a determinação dos teores de fósforo inicial ($%P_i$) e fósforo final ($%P_f$) foram coletadas amostras do ferro-gusa, antes e após o tratamento de desfosforação na panela de tratamento. As análises das amostras coletadas foram realizadas no equipamento Espectrômetro de emissão óptica.

A temperatura do ferro-gusa é medida antes e após o tratamento de desfosforação através de uma lança com um termopar na ponta.

A figura 5.1 mostra o fluxo do processo produtivo de ferro-gusa com baixo teor de fósforo.

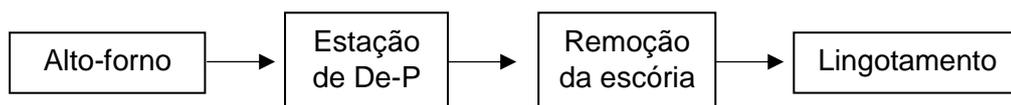


Figura 5.1 – Fluxo de produção de ferro-gusa baixo fósforo

Premissas para as corridas experimentais:

- Teor de fósforo ($\%P_i$) inicial: $\leq 0,150\%$;
- Teor de silício ($\%Si_i$) inicial: $\leq 0,50\%$;
- Temperatura inicial: 1240 °C a 1340 °C; e
- Peso de gusa: 20 t a 35 t.

A taxa de desfosforação de cada corrida experimental (Figura 5.2), foi analisada de acordo com a fórmula:

$$\text{Taxa de desfosforação} = \frac{(\%P_{inicial} - \%P_{final})}{\%P_{inicial}} \times 100 \quad (5.1)$$

A taxa média de desfosforação das 150 corridas acompanhadas durante o experimento foi de 77%.

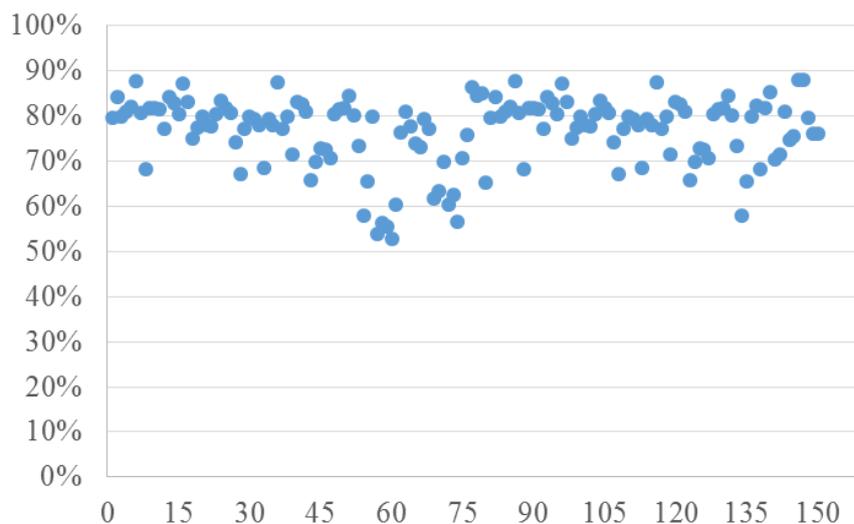


Figura 5.2 - Taxa de desfosforação das corridas acompanhadas no experimento

Com dados coletados, foram construídos os gráficos *boxplot* para variável resposta e para cada variável explicativa, com o objetivo de verificar a ocorrência de observações que sofreram algum tipo de interferência *outliers* que pudessem causar algum desvio no modelo. Os gráficos *boxplot* plotados com os dados de 105 corridas são apresentados nas figuras (5.3) a (5.10):

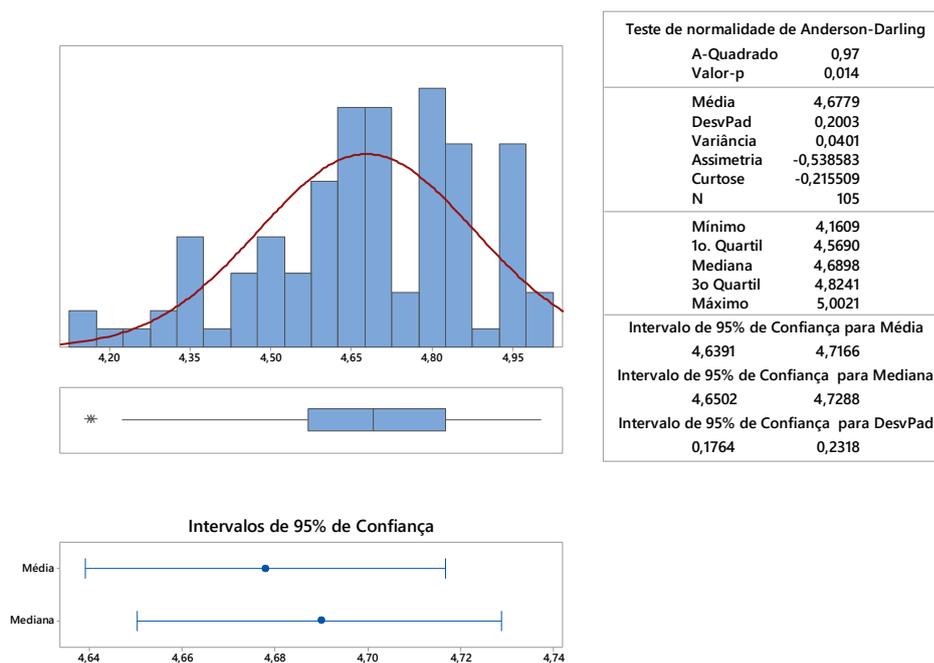


Figura 5.3 – Distribuição da variável resposta: partição de fósforo

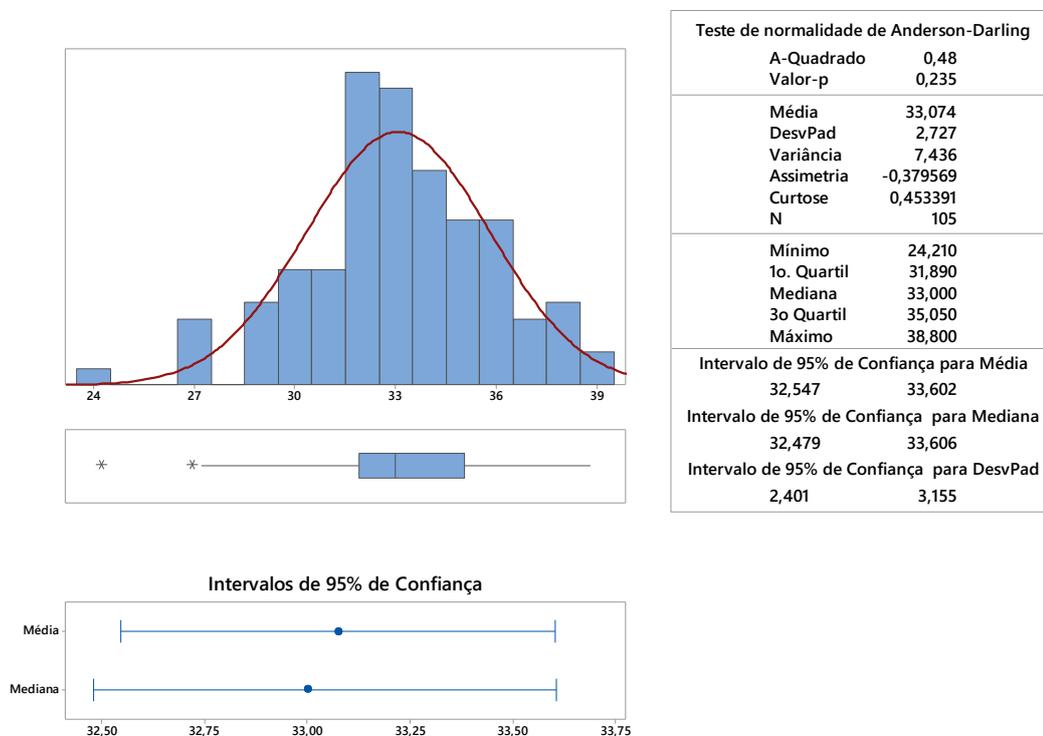


Figura 5.4 - Distribuição da variável explicativa: peso de ferro-gusa (t)

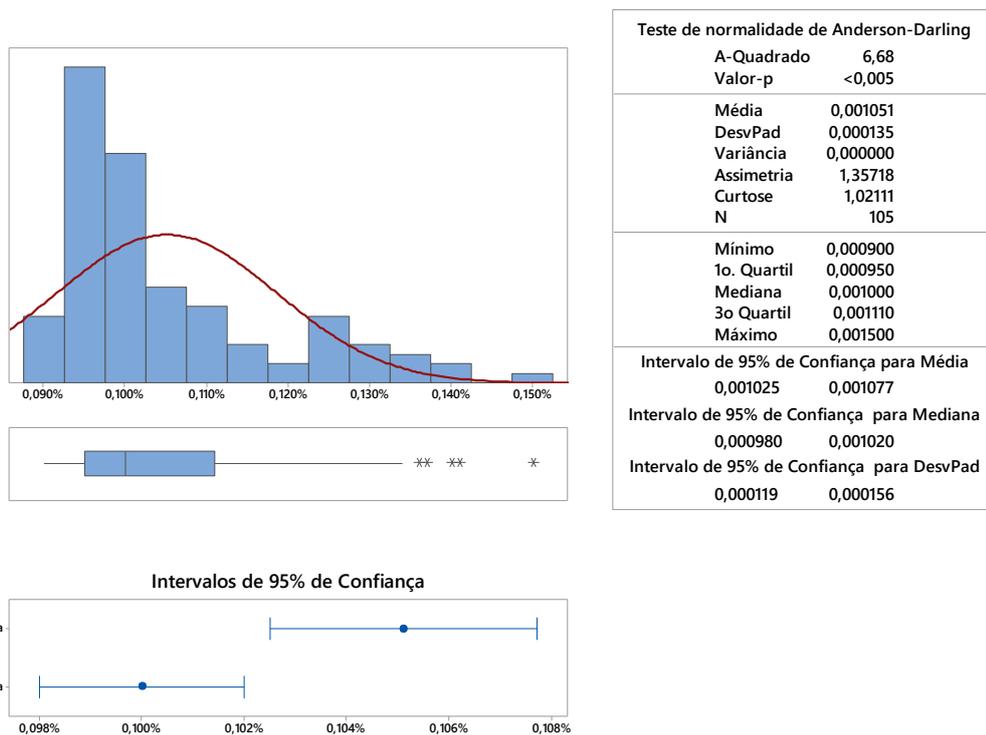


Figura 5.5– Distribuição da variável explicativa: teor de fósforo inicial ferro-gusa (%)

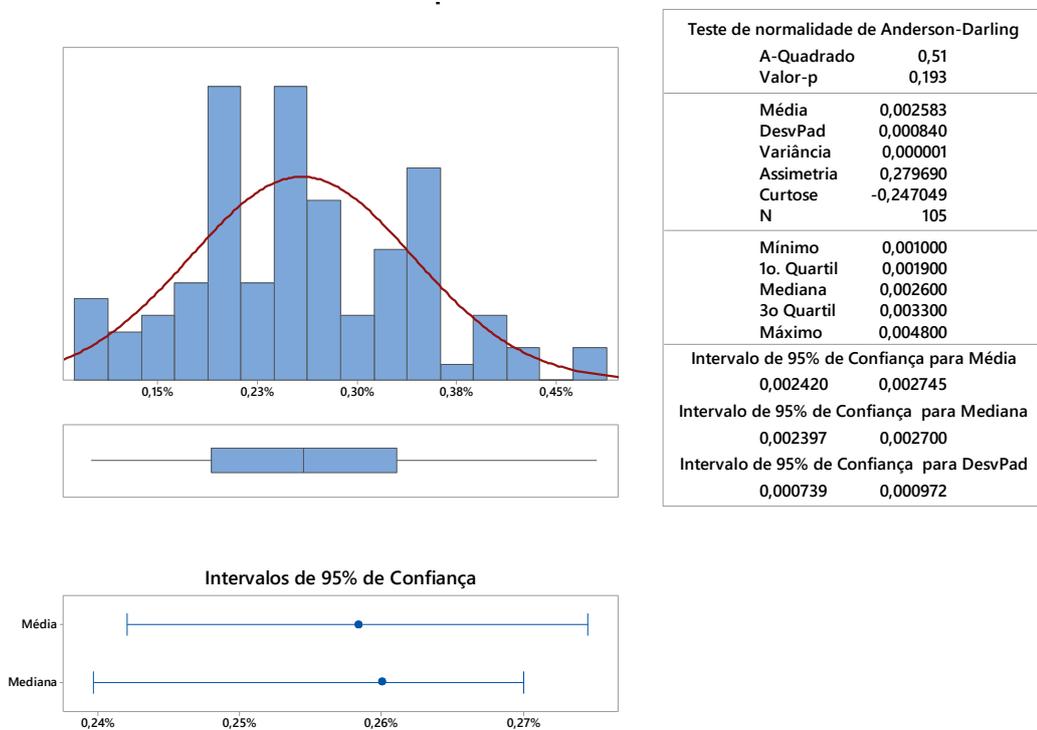


Figura 5.6 – Distribuição da variável explicativa: teor de silício inicial no ferro-gusa (%)

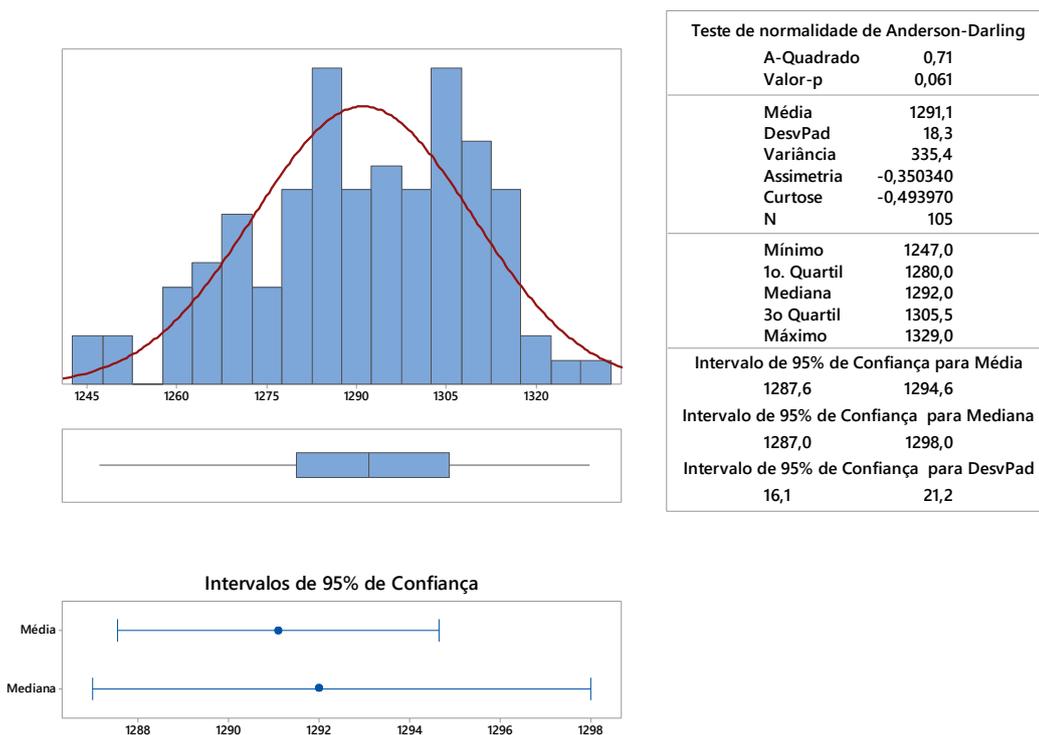


Figura 5.7 – Distribuição da variável explicativa: temperatura inicial ferro-gusa (°C)

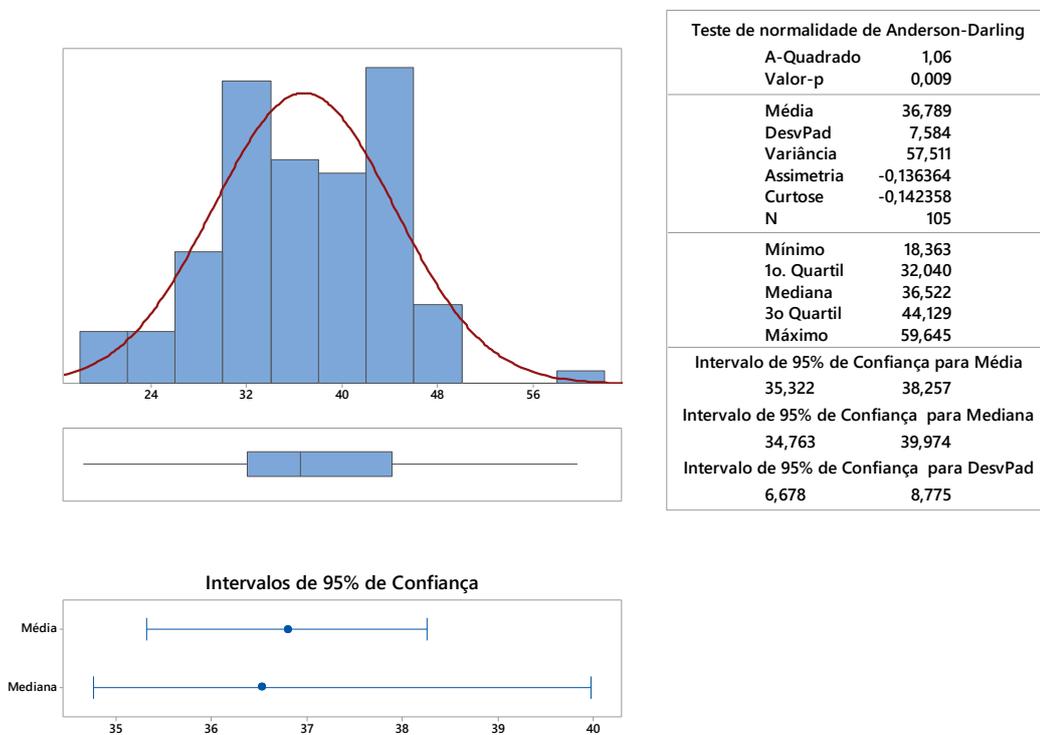


Figura 5.8 - Distribuição da variável explicativa: consumo específico de agente desfosforante (kg/t)

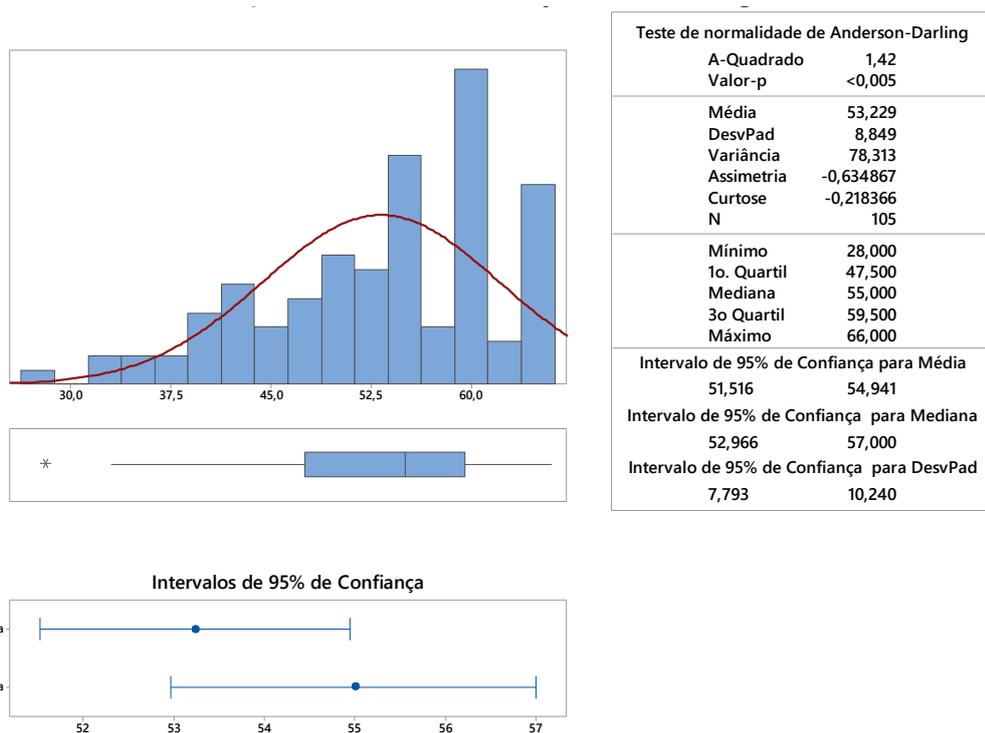


Figura 5.9 - Distribuição da variável explicativa: taxa de injeção desfosforante (kg/min)

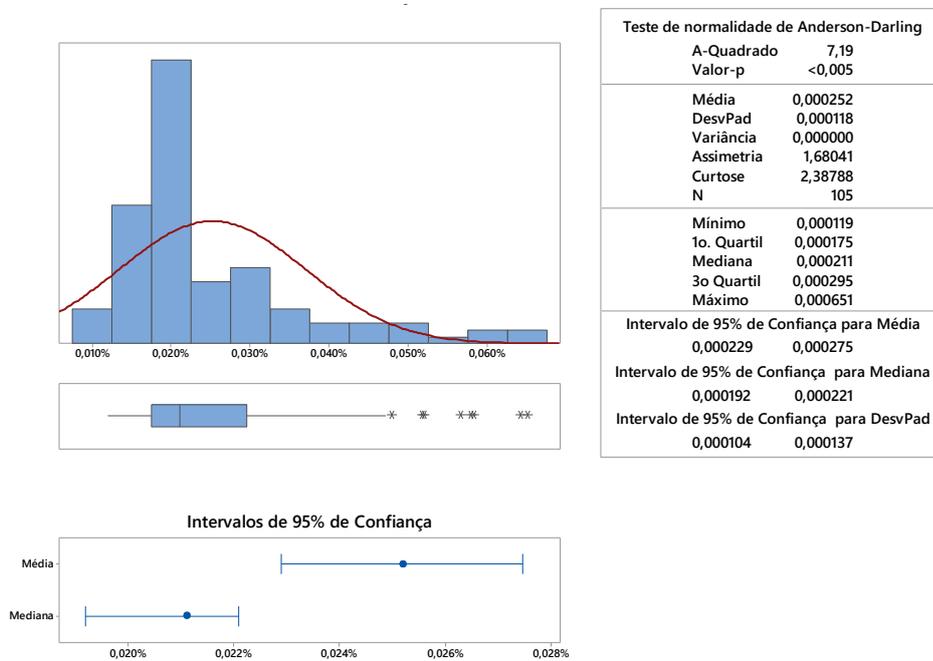


Figura 5.10 - Distribuição da variável explicativa: teor de fósforo final no ferro-gusa (%)

Por meio da análise dos gráficos *boxplot*, verificou-se que 8 corridas apresentaram, pelo menos, um *outlier*. Para evitar qualquer interferência esses dados foram excluídos para a construção do modelo de regressão linear múltipla.

Com os dados das figuras 5.3 a 5.10 as variáveis foram descritas pela média \pm DP e a mediana (Q1;Q3), apresentados na tabela 5.1.

Tabela 5.1- Descrição das variáveis do estudo do modelo proposto

Variáveis	Mediana (Q1;Q3)	Média \pm DP
Partição de Fósforo	4,69 (4,57 ; 4,82)	4,68 \pm 0,20
Ferro-Gusa	33,00 (31,89 ; 35,05)	33,07 \pm 2,73
Fósforo inicial	0,0010 (0,00095 ; 0,000111)	0,00105 \pm 0,000135
Silício inicial	0,0026 (0,0019 ; 0,0033)	0,0026 \pm 0,00084
Temperatura inicial	1292 (1247 ; 1305,5)	1291,1 \pm 18,3
Consumo específico	36,52 (30,04 ; 44,13)	36,79 \pm 7,58
Taxa de injeção	55,00 (47,5 ; 59,5)	53,23 \pm 8,85
Fósforo final	0,00021 (0,000175 ; 0,000295)	0,00025 \pm 0,000118

Ao nível de significância de 0,05, conforme o gráfico de probabilidade normal e os resultados do teste de normalidade Anderson Darling lote 1, apresentado na figura 5.11, conclui-se que as variáveis que têm distribuição normal foram o ferro-gusa e o silício inicial, as demais não tiveram distribuição normal.

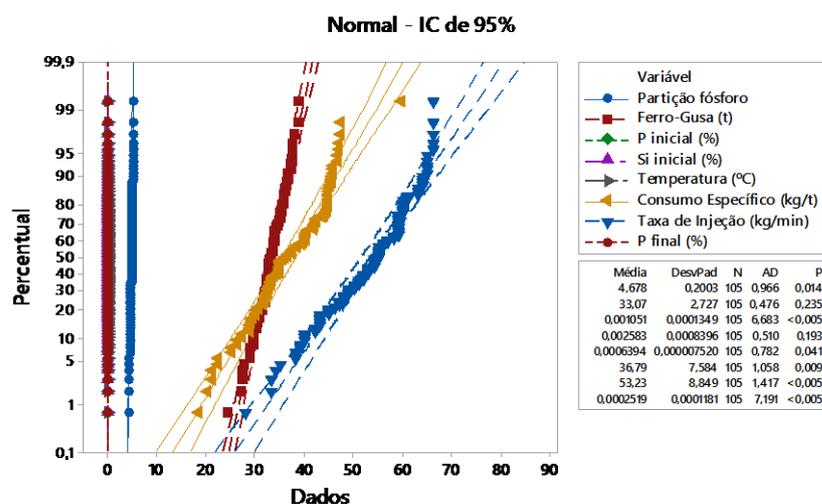


Figura 5.11 - Gráfico de probabilidade normal e resultados do teste de normalidade Anderson Darling, lote 1

Após a verificação da distribuição de cada variável explicativa, realizou-se a análise de multicolinearidade para verificar se essas variáveis são linearmente correlacionadas. A presença de multicolinearidade pode diminuir a precisão dos estimadores dos coeficientes de regressão e afetar, de forma adversa, a aplicabilidade do modelo ajustado aos dados. Uma das formas de verificar a multicolinearidade é a ocorrência de valores próximos de 1 ou -1 para os coeficientes de correlação linear entre os pares de variáveis explicativas (WERKEMA, 1996). Diante disto, adotou-se que os valores do coeficiente de correlação (r) superior a 0,7 foram considerados significativos. Na tabela 5.2 apresenta-se o teste de multicolinearidade entre as variáveis explicativas.

Conforme apresentado na Figura 5.11, as variáveis não têm distribuição normal e por isso, foi realizada a análise de correlação de Spearman que não supõe normalidade dos dados, para isto, foi utilizado o software Minitab 17. Os resultados estão apresentados na tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Análise de multicolinearidade entre as variáveis explicativas.

	Gusa	Si inicial	P inicial	1T	Kg/t	Kg/min
Si inicial	-0,201					
	0,040					
P inicial	0,044	0,115				
	0,656	0,244				
1/T	0,034	-0,528	-0,348			
	0,732	0,000	0,000			
Kg/t	-0,337	0,835	-0,142	-0,412		
	0,000	0,000	0,150	0,000		
Kg/min	-0,238	0,787	-0,312	-0,376	0,884	
	0,015	0,000	0,001	0,000	0,000	
P final	0,009	0,248	0,776	-0,468	-0,164	-0,161
	0,931	0,011	0,000	0,000	0,094	0,101

Uma medida corretiva para resolver o problema de multicolinearidade é eliminar do modelo as variáveis explicativas que estejam altamente correlacionadas a outras variáveis regressoras (WERKEMA, 1996).

De acordo com o teste de multicolinearidade, realizado com as variáveis explicativas propostas para o modelo de previsão da partição de fósforo entre o metal e a escória, foram excluídas as seguintes variáveis explicativas:

- O teor de fósforo final no ferro-gusa (%) obteve elevado valor de correlação linear com o teor de fósforo inicial no ferro-gusa e, por isso, foi excluído do modelo;
- A taxa de injeção do agente desfosforante (kg/min) tem elevado valor de correlação linear com o teor de silício inicial e com o consumo específico de agente desfosforante (kg/t), por isso, foi descartada.

O consumo específico de agente desfosforante também obteve um elevado valor de correlação linear com o teor de silício inicial no ferro-gusa, porém, essas duas variáveis são essenciais para o tratamento de desfosforação. Diante disso, essas variáveis foram mantidas no modelo.

Os modelos univariados de regressão linear foram ajustados e os resultados estão resumidos na tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Os resultados do ajuste do modelo univariado da partição de fósforo.

Variáveis	Beta	IC95% Beta	Valor-p	R ² ajustado
Constante	-2,59	(-5,04; -0,14)	0,039	71,72
Ferro-gusa	0,01112	(0,00281 0,01942)	0,009	
Silício inicial	-205,6	(-254,8; -156,3)	0,000	
Fósforo inicial	-244	(-480; -7)	0,043	
Temperatura inicial	11110	(7615; 14605)	0,000	
Consumo específico	0,01596	(0,01018; 0,02173)	0,000	

De acordo com os dados da tabela 5.3, 71,72% da variabilidade da partição de fósforo é explicada por ferro-gusa, silício inicial, fósforo inicial, temperatura inicial e consumo específico.

A reação de regressão linear múltipla do modelo proposto está apresentada na equação 5.2:

$$\log \left[\frac{(\%P_2O_5)}{[\%P](Fe_t)^{5/2}} \right] = -2,59 + 0,01112xFG - 244xPi - 205,6xSi + \frac{11110}{T} + 0,01596xCE \quad (5.2)$$

Em que:

$$\log \left[\frac{(\%P_2O_5)}{[\%P](Fe_t)^{5/2}} \right] = \text{Partição de Fósforo};$$

FG = Ferro-Gusa (t);

Pi = Teor de Fósforo inicial (%);

Si = Teor de Silício inicial (%);

CE = Consumo Específico (kg/t).

5.3. Redução do número de variáveis explicativas

Foi utilizado o método de regressão de melhores subconjuntos, que é procedimento automático para identificar os modelos de regressão com melhor ajuste com os preditores especificados. O resultado da regressão de melhor subconjunto, realizado com o *Software Comercial Minitab 17*, está apresentado na tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Resultado da regressão de melhor subconjunto

Resposta é Partição de Fósforo						Variáveis				
	R2	R2	R2	Cp de	S	1	2	3	4	5
Vars		(aj)	(pred)	Mallows						
1	48,1	47,5	45,8	83,3	0,13092				X	
1	37,0	36,3	34,2	120,8	0,14421			X		
2	57,3	56,4	54,1	54,0	0,11938			X	X	
2	55,1	54,2	52,1	61,4	0,12238		X	X		
3	70,3	69,3	66,8	12,0	0,10014			X	X	X
3	63,4	62,3	59,0	35,1	0,11104		X	X	X	
4	72,0	70,7	67,6	8,2	0,09777	X		X	X	X
4	71,1	69,9	66,9	11,1	0,09923		X	X	X	X
5	73,2	71,7	68,5	6,0	0,09611	X	X	X	X	X

* **Legenda das variáveis:**

1 – Ferro-gusa (t);

2 - Teor de fósforo inicial (%);

3 – Teor de silício inicial (%);

4 – Consumo específico (kg/t);

5 – Temperatura inicial do ferro-gusa (°C).

De acordo com a definição para a escolha do melhor subconjunto entre os valores de R2, R2 (aj), Cp Mallows e S, observou-se que o melhor subconjunto é o número 5, pois apresenta os maiores valores de R2 e R2 (aj), o número de Cp Mallows próximo ao número de variáveis e o menor valor de S, mostrado na tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Melhor subconjunto Minitab 17

Número de Variáveis	R2	R2 (aj)	Cp Mallows	S
5	73,2	71,7	6,0	0,096115

Como os valores de R2 e R2 (aj) foram elevados, não é necessário a inclusão de outras variáveis explicativas e, com isso, as variáveis escolhidas por intermédio do método de regressão de melhores subconjuntos foram:

- Peso de ferro-gusa (toneladas);
- Teor de fósforo inicial (%);
- Teor de silício inicial (%);
- Temperatura inicial (°C); e
- Consumo específico de agente desfosforante (kg/t).

Com base no resultado da análise de variância, apresentado na tabela 5.6, foi possível constatar que o valor -p foi menor que o nível de significância que de 0,05 e, com isso, é possível dizer que o modelo se ajustou bem por intermédio das variáveis explicativas escolhidas.

Tabela 5.6 - Resultado da análise de variância

Fonte de variação	Grau de liberdade	Soma de quadrados	Média quadrática	F	Valor-p
Regressão	5	2,30	0,46	49,69	<0,0001
Erro	91	0,84	0,009		
Total	96	3,14			

5.4. Refinamento e Seleção do Modelo

Nesta etapa, foi avaliada a análise de resíduos para identificar alguma possível falta de ajuste do modelo, a presença de *outliers* e observações influentes. Diante disso,

realizou-se a construção dos gráficos de resíduos que estão apresentados nas figuras 5.12, 5.13, 5.14 e 5.15. A análise destas figuras indicou que o modelo e as suposições podem ser considerados apropriados.

A figura 5.12 apresenta os Resíduos versus Valores ajustados, que representa a homoscedasticidade dos resíduos, onde apresentou distribuição ao longo da reta que corresponde ao resíduo zero, podendo afirmar que o modelo tem uma linearidade da equação de regressão.

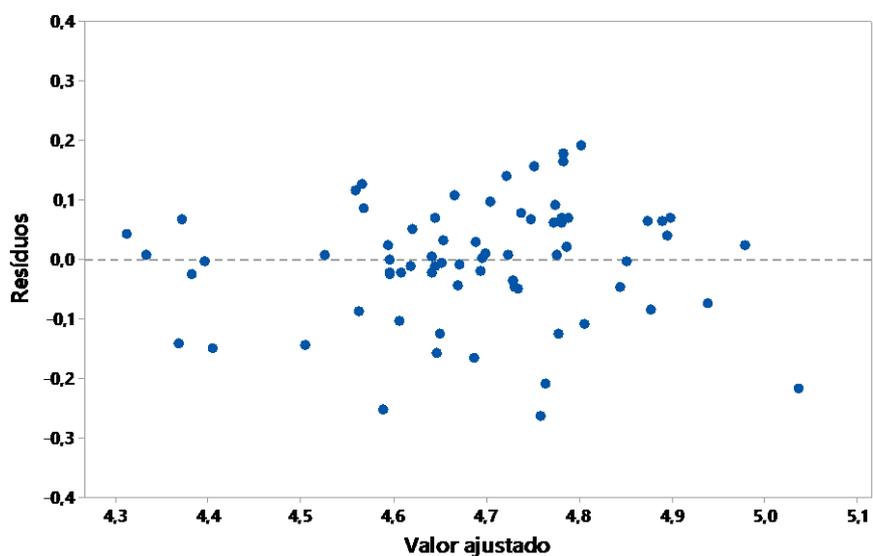


Figura 5.12 - Gráfico dos resíduos versus valores ajustados

A figura 5.13 apresenta os resíduos *versus* ordem de observação, que não apresenta nenhuma indicação de associação do resíduo com a ordem de coleta, os dados estão apresentados de forma aleatória ao longo da reta centrada no zero.

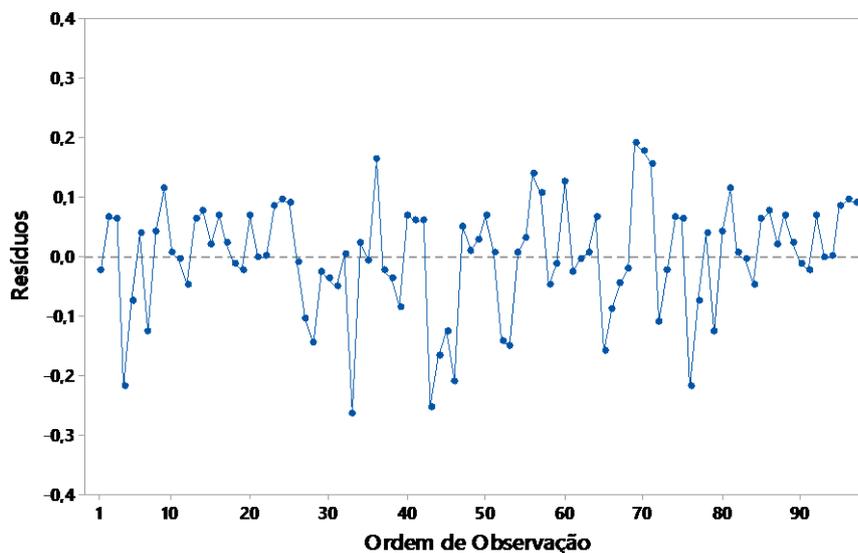


Figura 5.13 - Gráfico dos resíduos versus ordem de observação

O gráfico de probabilidade é utilizado para avaliar se uma determinada distribuição se ajusta aos dados observados. Em geral, quanto mais próximos os pontos caem da linha ajustada, melhor o ajuste.

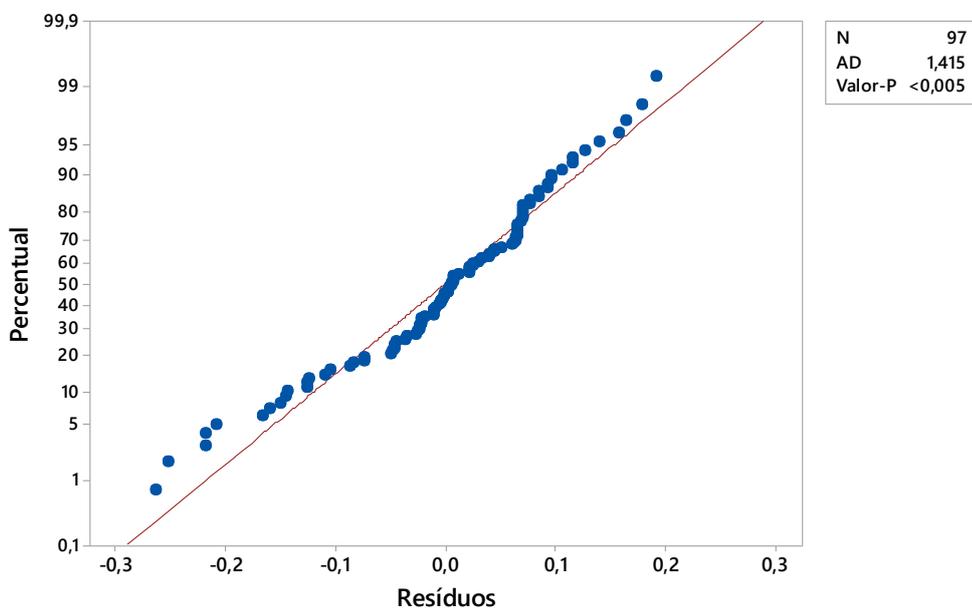


Figura 5.14 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos

A figura 5.14 está apresentado o gráfico de probabilidade normal do resíduo muito próximo de uma reta indicando que a suposição de normalidade é válida.

A figura 5.15 apresenta o gráfico de histograma dos resíduos, indicando que estão distribuídos de forma normal e com sua média centrada no zero, confirmando que os resíduos seguem a normalidade.

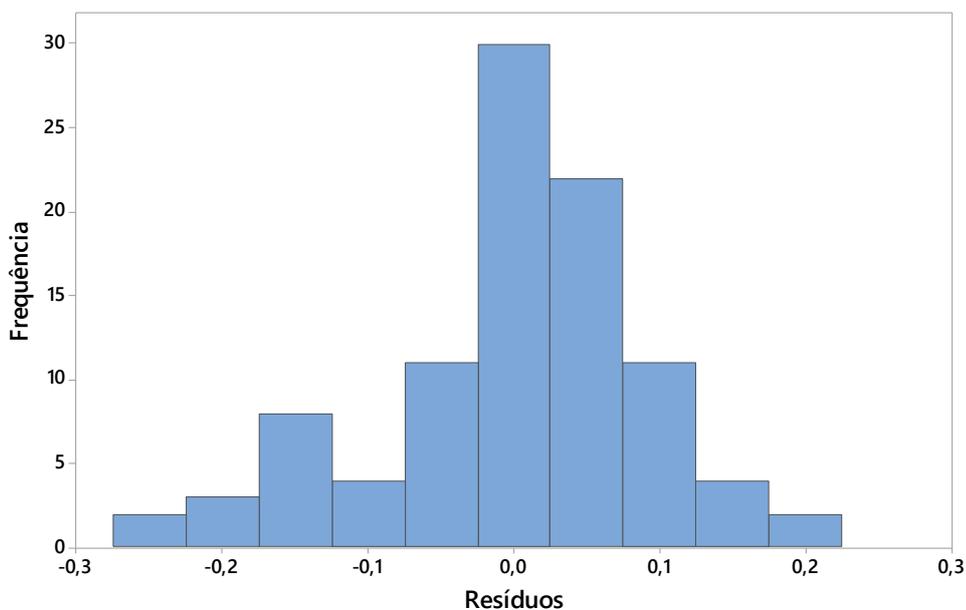


Figura 5.15 – Gráfico de histograma dos resíduos

5.5. Validação do modelo

Segundo WERKEMA (1996), o melhor método de validação de um modelo de regressão consiste na coleta de novos dados, com o objetivo de avaliar se o modelo desenvolvido é também aplicável a eles e, não apenas, ao conjunto de dados utilizados para o ajuste.

Com o objetivo de validar o modelo de previsão de partição de fósforo entre metal e escória coletou-se novos dados de 45 corridas e realizou-se as mesmas análises feitas na etapa do desenvolvimento.

Primeiramente, foram construídos os gráficos *boxplot* para a variável resposta e para as variáveis explicativas escolhidas para o modelo de previsão de partição de fósforo entre o metal e a escória, para verificar a presença de alguma interferência - *outliers* - que pudesse causar algum desvio no modelo. Os gráficos *boxplot* apresentados nas figuras

5.16, 5.17, 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21 mostraram que o segundo lote de 45 corridas não apresentou nenhuma ocorrência que pudesse interferir nos resultados.

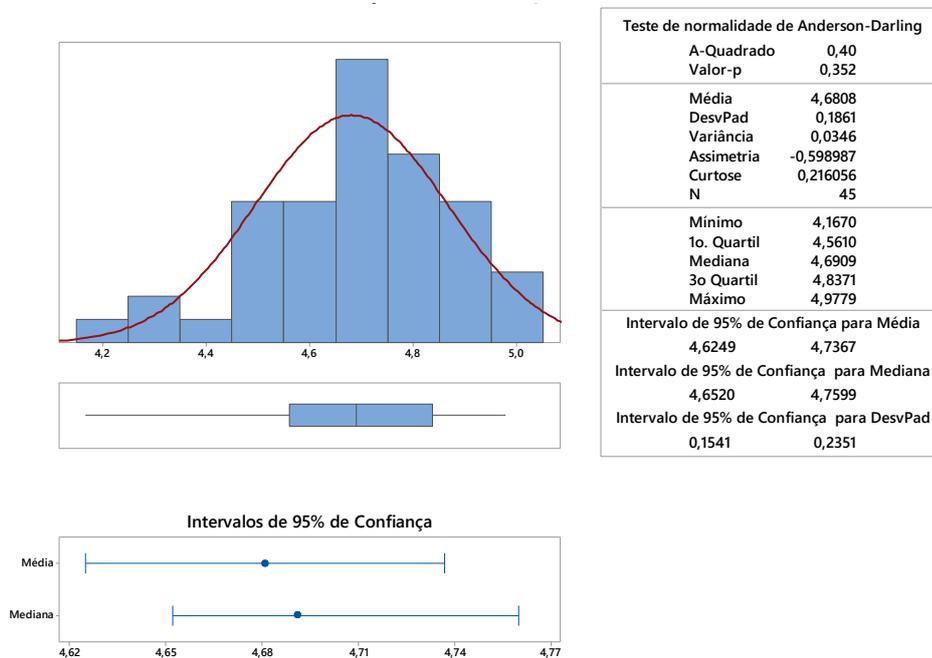


Figura 5.16 – Distribuição da variável resposta: partição de fósforo

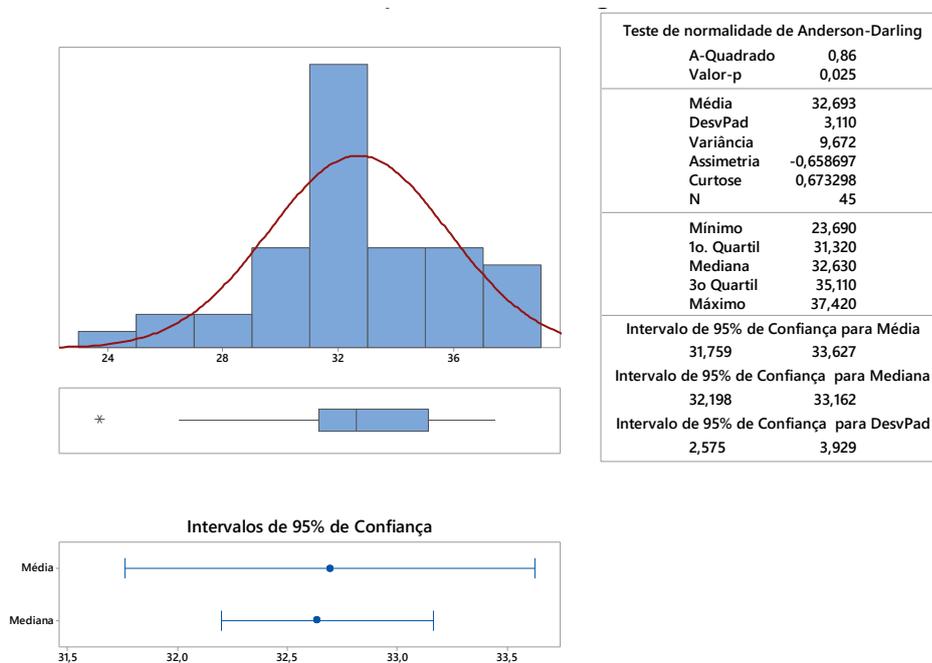


Figura 5.17 – Distribuição da variável explicativa: peso de ferro-gusa (t)

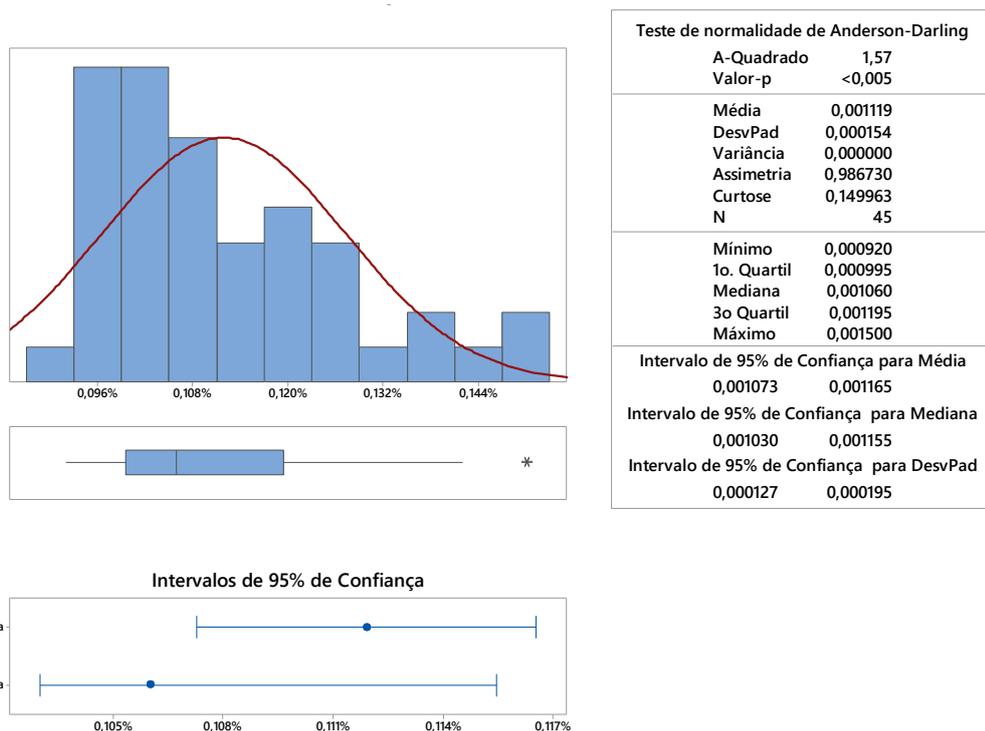


Figura 5.18 – Distribuição da variável explicativa: teor de fósforo (P) inicial (%)

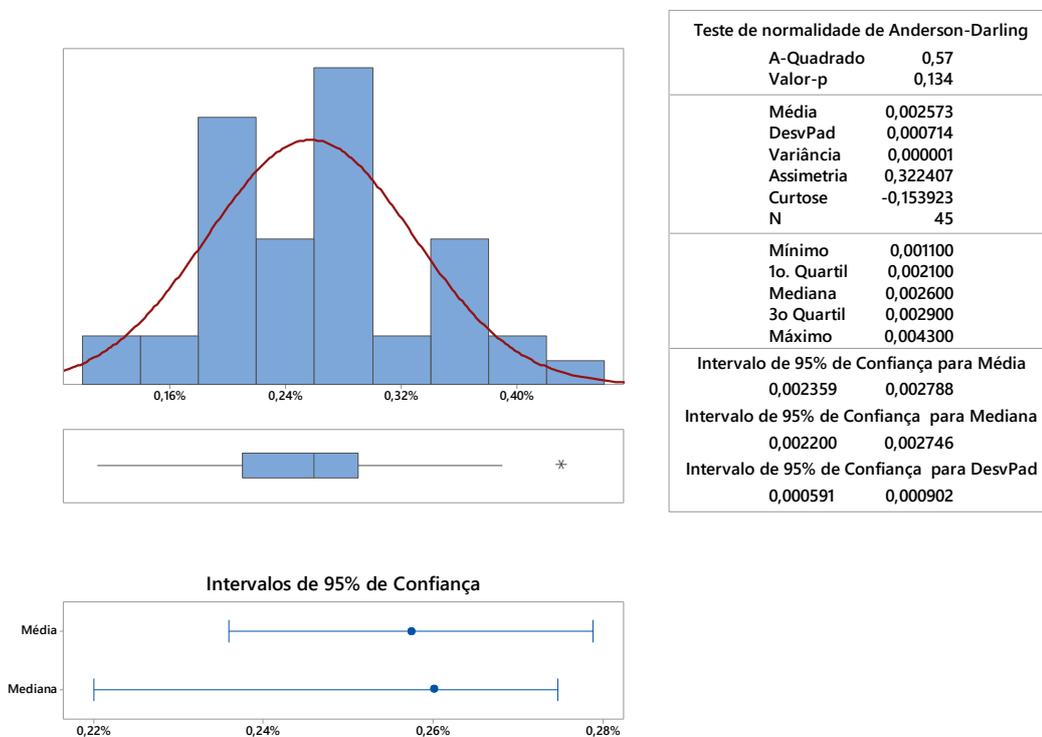


Figura 5.19 – Distribuição da variável explicativa: teor de silício (Si) inicial (%)

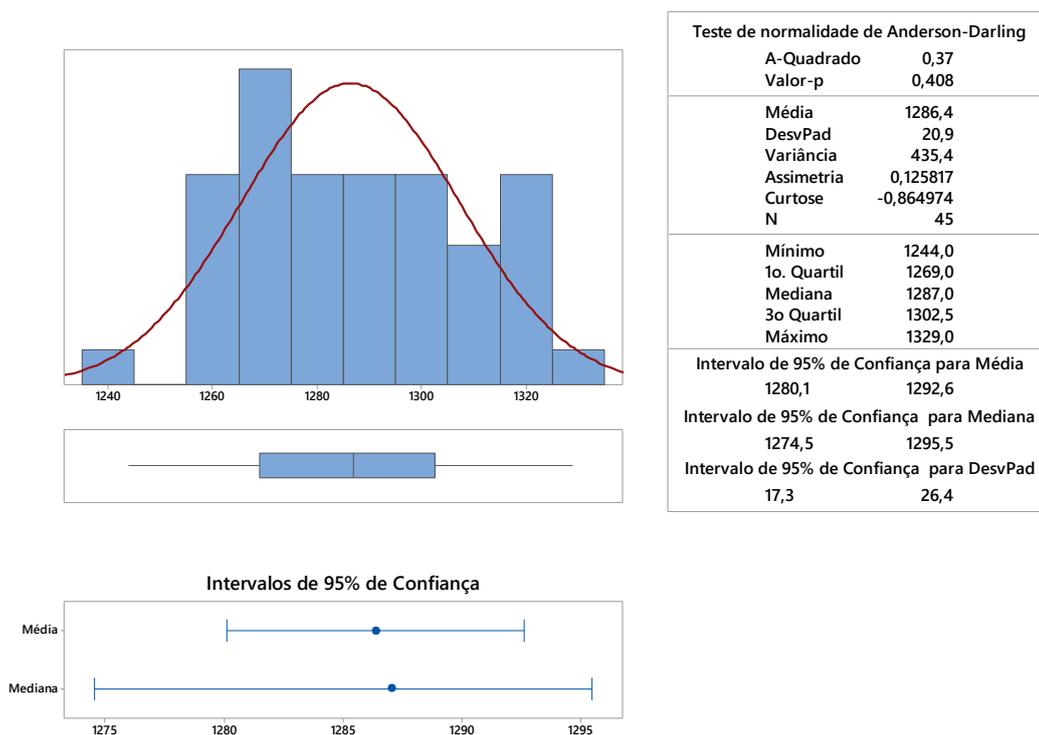


Figura 5.20 – Distribuição da variável explicativa: temperatura inicial do ferro-gusa (°C)

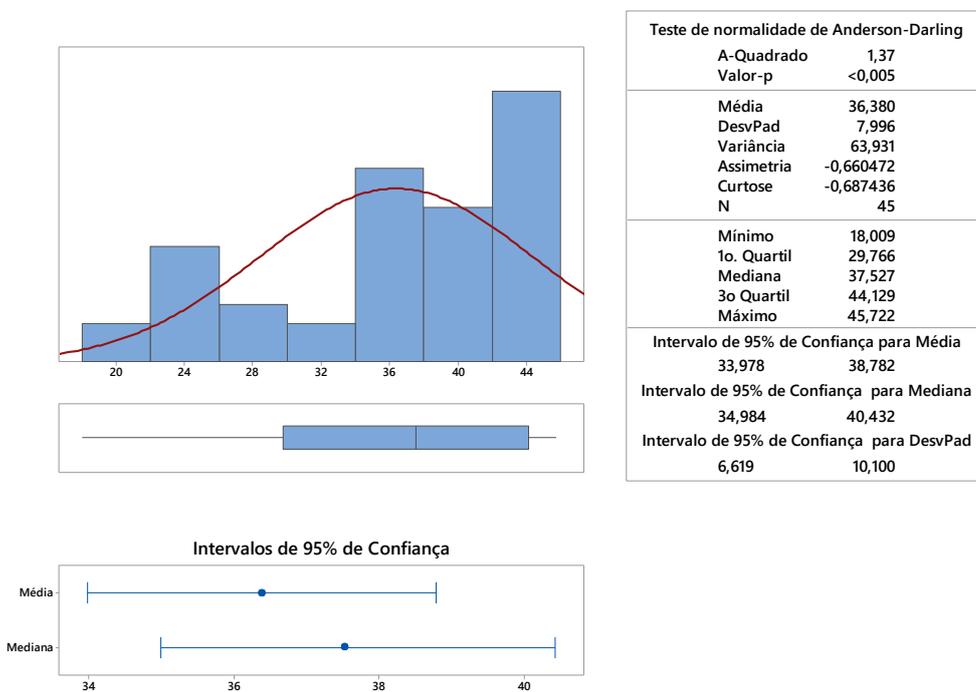


Figura 5.21 - Distribuição da variável explicativa: consumo específico de agente desfosforante (kg/t)

As variáveis foram descritas pela média \pm DP e a mediana (Q1;Q3), apresentados na tabela 5.7.

Tabela 5.7- Descrição das variáveis do estudo do modelo proposto

Variáveis	Mediana (Q1;Q3)	Média \pm DP
Partição de Fósforo	4,69 (4,56 ; 4,84)	4,68 \pm 0,19
Ferro-Gusa	32,63 (31,32 ; 35,11)	32,69 \pm 3,11
Fósforo inicial	0,0011 (0,00099 ; 0,000119)	0,00111 \pm 0,000154
Silício inicial	0,0026 (0,0021 ; 0,0029)	0,0026 \pm 0,00071
Temperatura inicial	1287 (1269 ; 1302,5)	1286,4 \pm 20,9
Consumo específico	37,53 (29,77 ; 44,13)	36,38 \pm 7,99

Ao nível de significância de 0,05, conforme o gráfico de probabilidade normal e os resultados do teste de normalidade Anderson Darling, lote 2, apresentado na figura 5.22, conclui-se que as variáveis que têm distribuição normal foram partição de fósforo, silício inicial e temperatura inicial, as demais não tiveram distribuição normal.

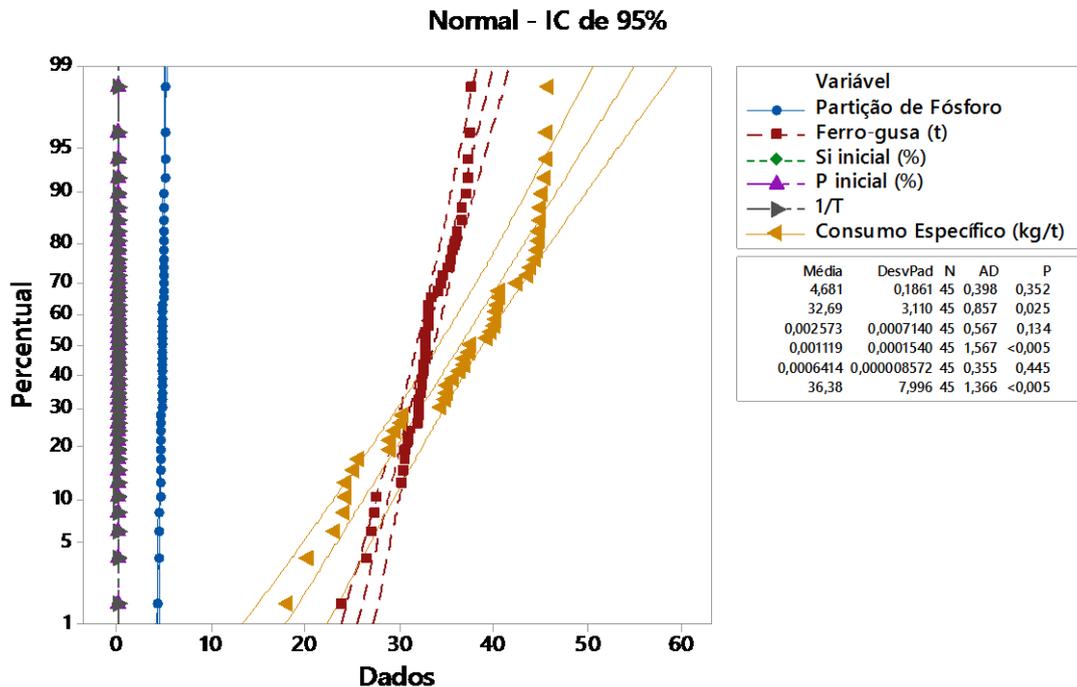


Figura 5.22 - Gráfico de probabilidade normal e resultados do teste de normalidade Anderson Darling, lote 2.

A figura 5.23 mostra o gráfico dos Resíduos *versus* os Valores Ajustados do lote 2, que apresentou distribuição semelhante ao desenvolvimento do modelo de previsão de partição de fósforo com a utilização dos dados do lote 1.

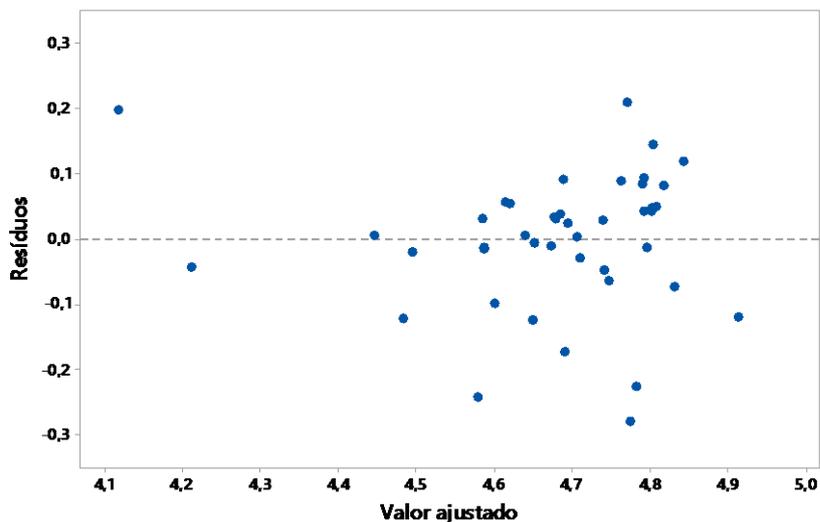


Figura 5.23 – Gráfico dos resíduos *versus* valores ajustados lote 2

A figura 5.24 mostra os Resíduos *versus* Ordem de Observação com a utilização do lote 2. Semelhante ao gráfico com o lote 1, não apresentou nenhuma indicação de associação do resíduo com a ordem de coleta, os dados apresentam-se de forma aleatória ao longo da reta centrada no zero.

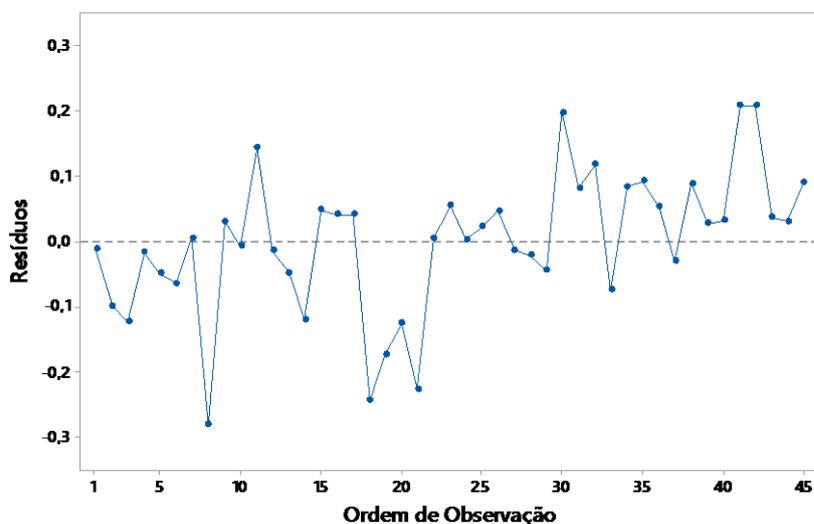


Figura 5.24 – Gráfico dos resíduos *versus* ordem de observação lote 2

A figura 5.25 representa o gráfico de probabilidade normal do resíduo com a utilização do lote 2, semelhante ao gráfico do desenvolvimento do modelo com a utilização do lote 1, apresentando a distribuição dos dados próximo de uma reta indicando que a suposição de normalidade é válida.

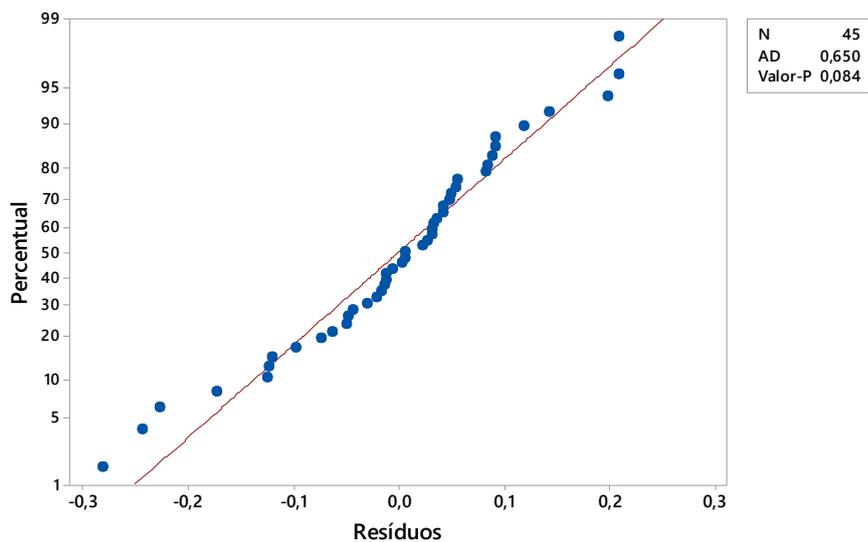


Figura 5.25 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos lote 2

A figura 5.26 apresenta o gráfico de histograma dos resíduos, para os dados do lote 2, indicando que estão distribuídos de forma normal e com sua média centrada no zero. Confirmando, assim, que os resíduos seguem a normalidade, semelhante ao gráfico de histograma plotados com os dados do lote 1.

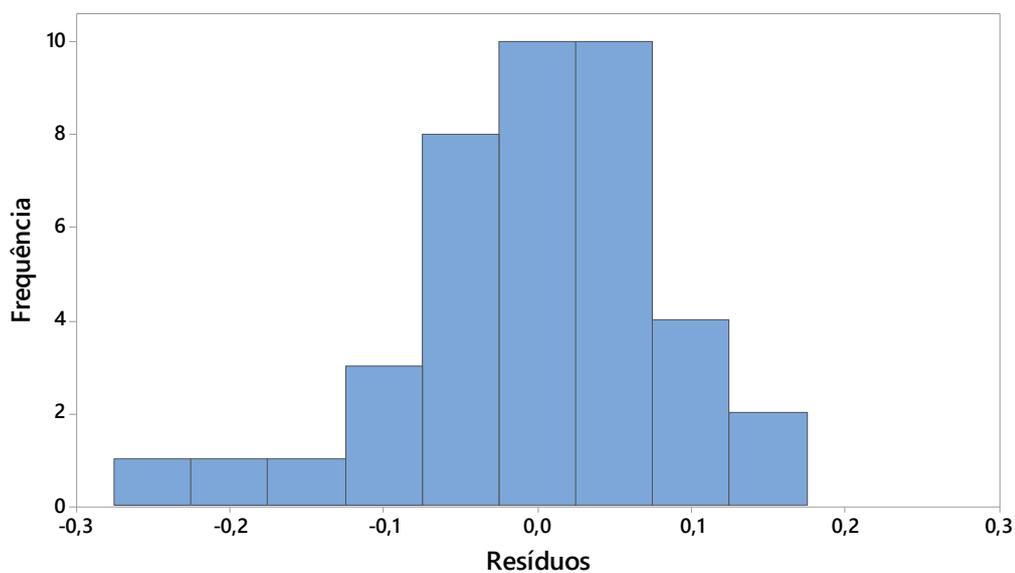


Figura 5.26 - Gráfico de histograma dos resíduos lote 2

Com base na utilização do modelo de regressão apresentado na equação (5.2), foi plotado o gráfico de validação do modelo apresentado na figura 5.27. Pode-se concluir que o modelo de regressão desenvolvido para a previsão da partição do fósforo entre o metal e a escória está apropriado para a utilização, visto que o valor de (R2 e R2(aj)) e S encontrados no teste de validação com os novos dados do lote 2 estão próximos aos valores encontrados no lote 1 no desenvolvimento do modelo.

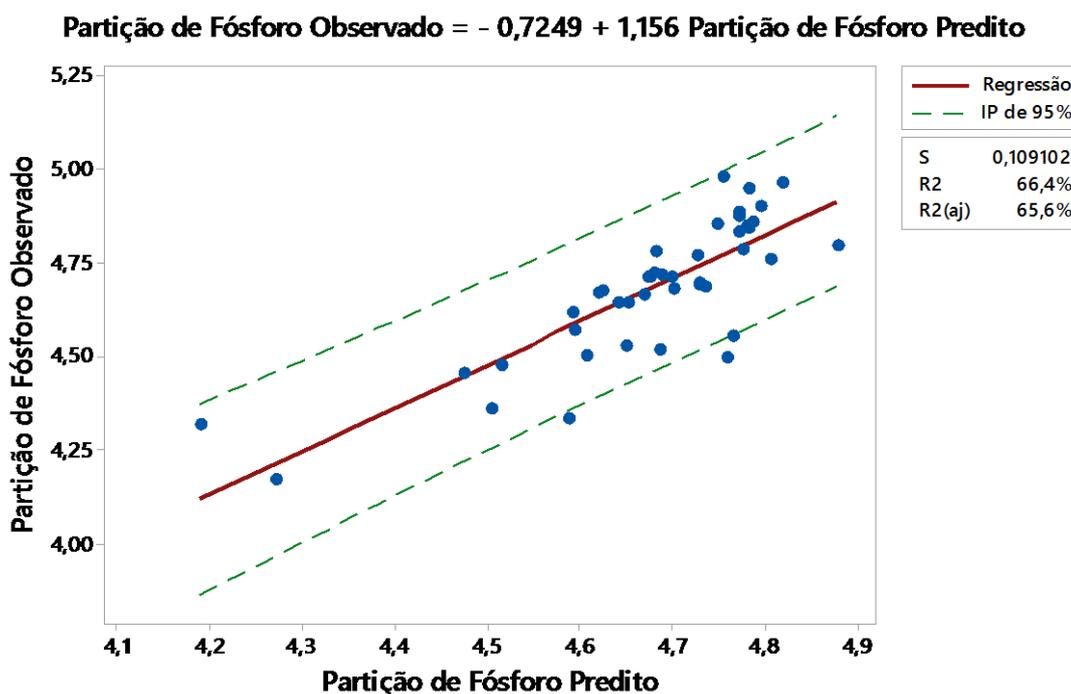


Figura 5.27 – Gráfico comparativo da partição de fósforo entre os valores observados e os valores preditos.

5.6. Resultado do modelo de previsão do teor de fósforo ao final do tratamento de desfosforação de ferro-gusa em panela

Por meio do balanço de massa do fósforo no tratamento de desfosforação e com o auxílio do modelo de regressão linear múltipla desenvolvido para a previsão da partição de fósforo, variável resposta, foi possível desenvolver o modelo de predição de fósforo ao final do tratamento de desfosforação, apresentado pela equação (5.7).

$$\log \left[\frac{(\%P_2O_5)}{[\%P](Fe_t)^{5/2}} \right] = - 2,59 + 0,01112xFG - 244xPi - 205,6xSi + \frac{11110}{T} + 0,01596xCE \quad (5.2)$$

Em que:

$$\log \left[\frac{(\%P_2O_5)}{[\%P](Fe_t)^{5/2}} \right] = \text{Partição de Fósforo};$$

FG = Ferro-Gusa (t);

Pi = Teor de Fósforo inicial (%);

Si = Teor de Silício inicial (%);

CE = Consumo Específico (kg/t).

Balço de fósforo do tratamento de desfosforação em panela.

Entradas de fósforo:

- Ferro-gusa: $Massa_{Ferro-gusa} \times \frac{\%P_{inicial}}{100}$ (5.3)

Saídas de fósforo:

- Ferro-gusa: $Massa_{Ferro-gusa} \times \frac{\%P_{final}}{100}$ (5.4)

- Escória: $Massa_{escória} \times \left(\frac{\%P_2O_5}{100} \times \frac{Peso\ Molecular_P}{Peso\ Molecular_{P_2O_5}} \right)$ (5.5)

$$M_{FG} \times \frac{\%P_{inicial}}{100} = M_{FG} \times \frac{\%P_{final}}{100} + M_{ESC} \times \left(\frac{\%P_2O_5}{100} \times \frac{2 \times PM_P}{PM_{P_2O_5}} \right) \quad (5.6)$$

Substituindo a equação (5.2) em (5.6) para obter a equação (5.7) para a previsão do fósforo ao final do tratamento do ferro-gusa.

$$\%P_{final} = \frac{M_{FG} \times \frac{\%P_{inicial}}{100}}{\frac{M_{FG}}{100} + \frac{M_{ESC} \times (\%Fe_t)^{5/2} \times 10^{-2,59+0,01112 \times FG - 244 \times Pi - 205,6 \times Si + \frac{11110}{T} + 0,01596 \times CE}}{100}} \times \left(\frac{2 \times PM_P}{PM_{P_2O_5}} \right) \quad (5.7)$$

Para avaliação do modelo de previsão do teor de fósforo ao final do tratamento de desfosforação em panela, foram utilizados dados do lote 3, ou seja, utilizando todos os dados amostrados para o desenvolvimento do modelo com os valores das variáveis explicativas, com base na equação (5.7) para prever o teor de fósforo ao final do tratamento de desfosforação de ferro-gusa.

Construiu-se os gráficos *boxplot* dos dados do lote 3, conforme foi realizado nos dados dos lotes 1 e 2, para verificar a ocorrência de *outliers* nos dados que pudessem interferir na avaliação no modelo de previsão do teor de fósforo final no tratamento de desfosforação em panela. De acordo com as figuras 5.28 e 5.29, foram encontrados dois *outliers*, porém, foram verificados e considerou-se que eles não interferem no resultado do modelo e, por isso, não foram desconsiderados das análises.

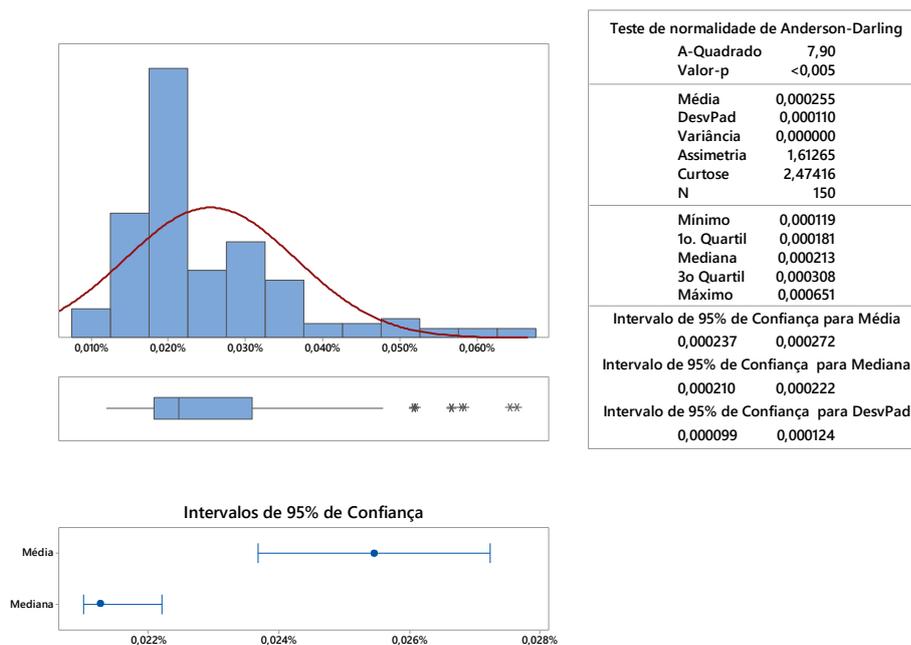


Figura 5.28 – Distribuição do teor de fósforo final observado nas corridas do lote 3

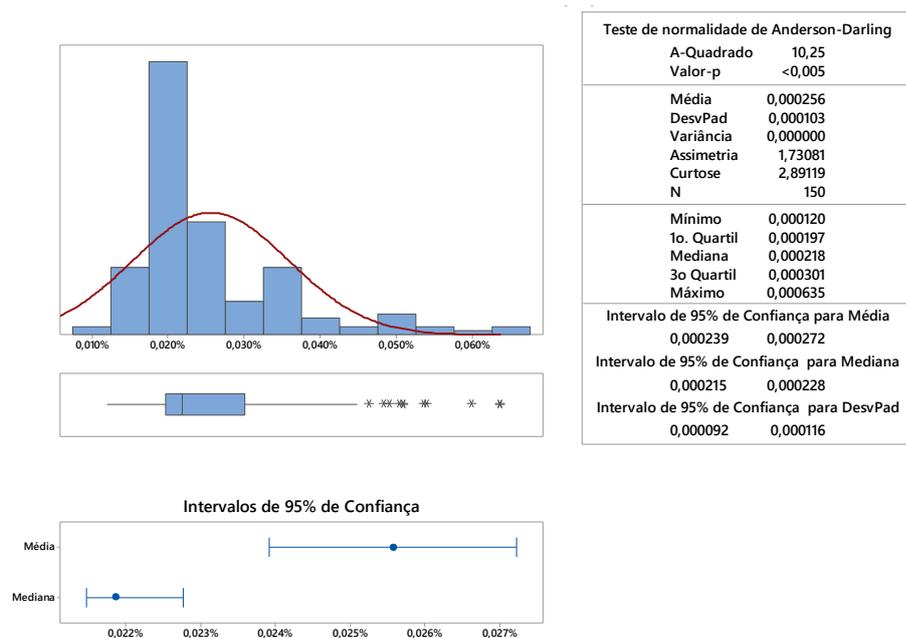


Figura 5.29 – Distribuição do teor de fósforo final predito nas corridas do lote 3

Para a validação do modelo de predição do teor de fósforo ao final do tratamento de desfosforação, realizou-se as mesmas análises aplicadas aos lotes 1 e 2 e, os resultados encontrados, foram semelhantes. Considerou-se, então, que o modelo proposto está bem ajustado ao que foi desenvolvido.

As figuras 5.30 a 5.33 mostram que as suposições dos resíduos foram verificadas e estão de acordo com o desenvolvimento do modelo de regressão linear múltipla.

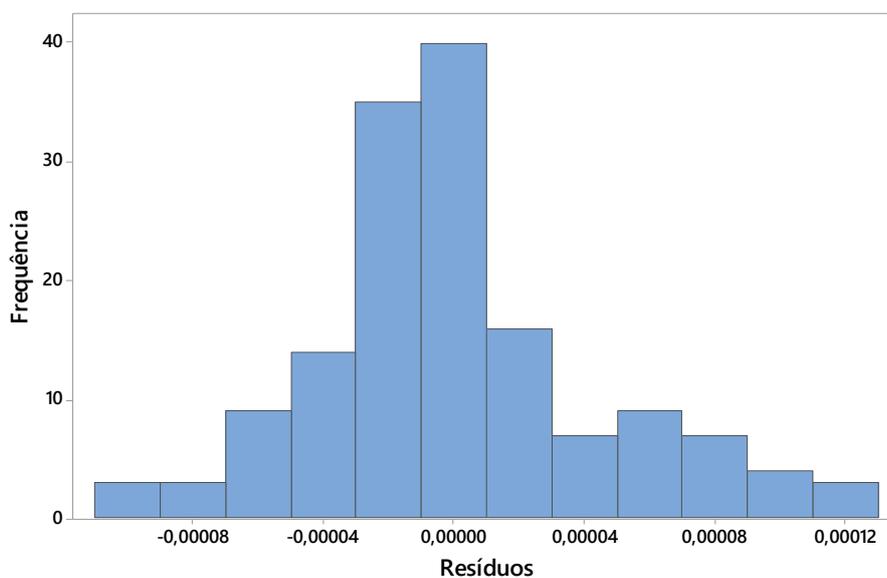


Figura 5.30 – Gráfico de histograma dos resíduos lote 3

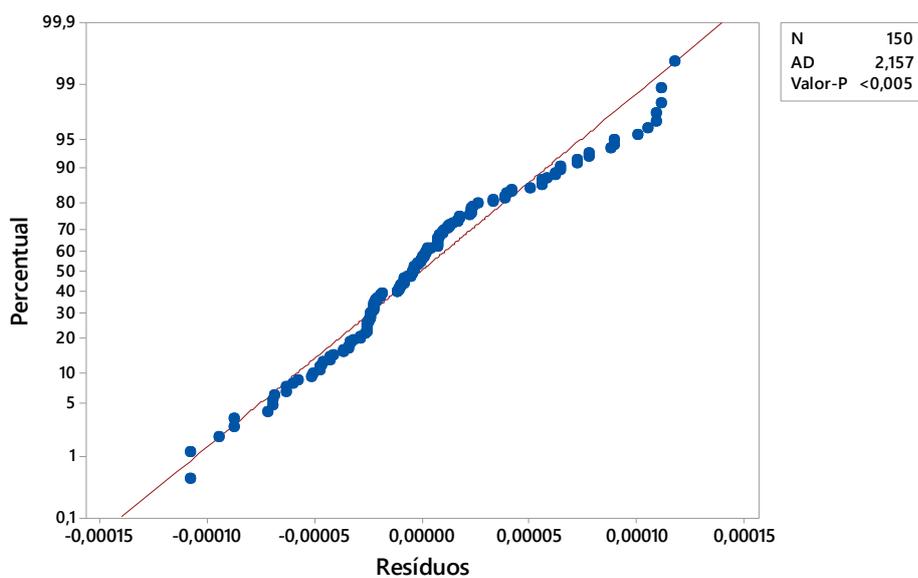


Figura 5.31 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos lote 3

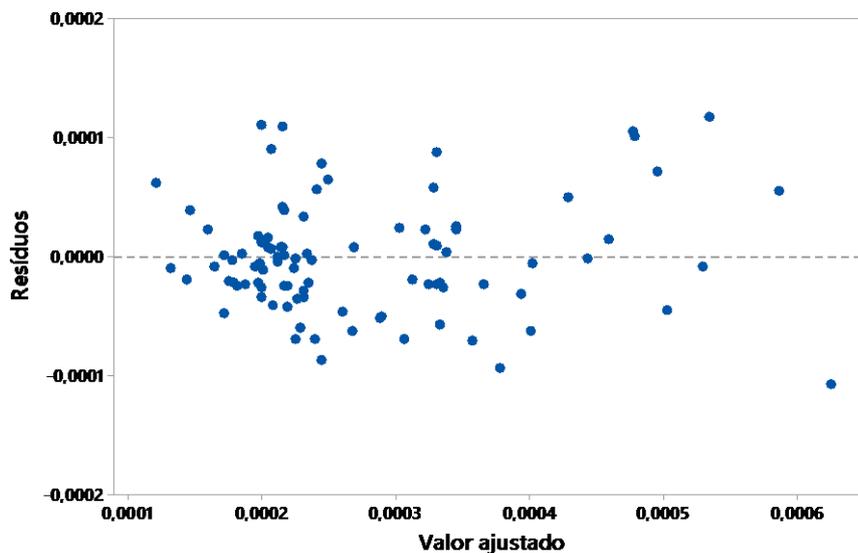


Figura 5.32 - Gráfico dos resíduos *versus* valores ajustados lote 3

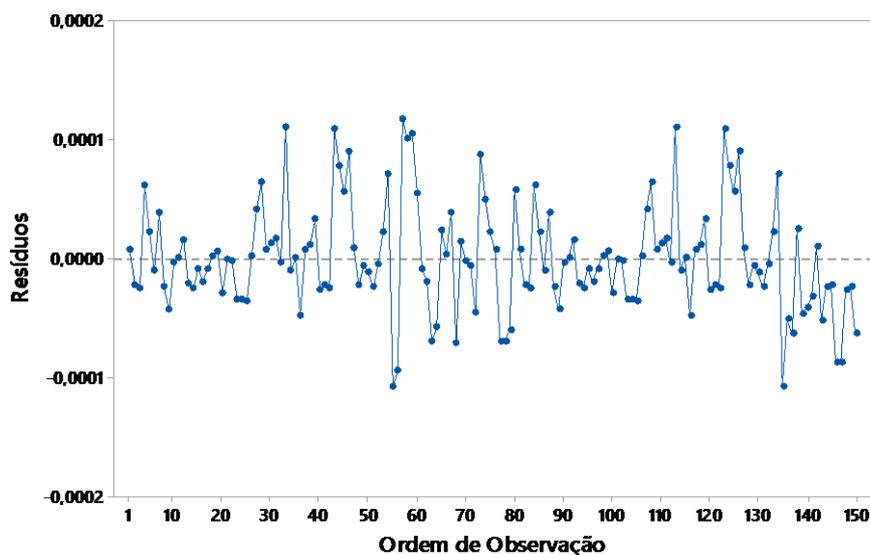


Figura 5.33 – Gráfico dos resíduos *versus* ordem de observação lote 3

Por intermédio da utilização do modelo de regressão apresentado na equação (5.7), foi plotado o gráfico de validação do modelo apresentado na figura 5.34 e, podendo concluir que o modelo de predição do teor de fósforo ao final do tratamento de desfosforação é apropriado para a utilização, visto que o valor de (R^2 e $R^2(aj)$) e S encontrados no desenvolvimento do modelo de regressão linear múltipla são similares ao encontrado no modelo de predição.

De acordo com a figura 5.34, 83,2% da variabilidade do teor de fósforo ao final do tratamento de desfosforação é explicado pelo modelo desenvolvido.

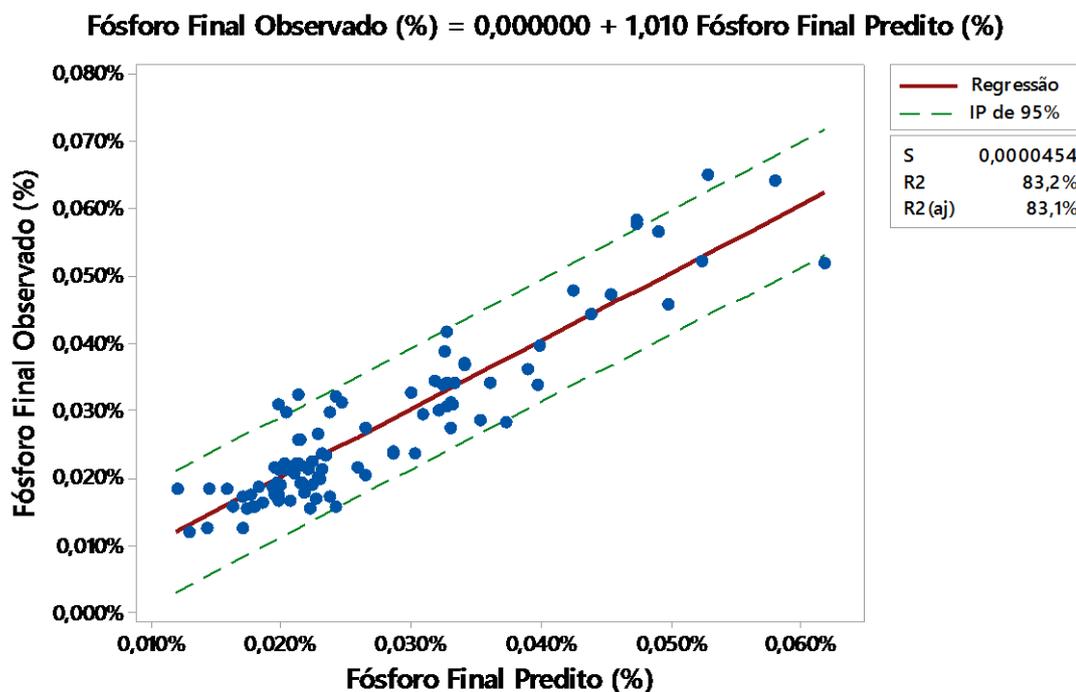


Figura 5.34 – Gráfico de probabilidade normal para do teor de fósforo final observado nas corridas do lote 3

6. CONCLUSÕES

Com base nas análises estatísticas realizadas com os resultados da utilização do modelo desenvolvido, a partir do conceito de regressão linear múltipla, pode-se afirmar que o modelo prevê de forma eficiente o teor de fósforo ao final do tratamento de desfosforação de ferro-gusa em panela na estação de pré-tratamento da Siderúrgica Alterosa S/A.

Equação de regressão linear múltipla desenvolvida é:

$$\log \left[\frac{(\%P_2O_5)}{[\%P](Fe_t)^{5/2}} \right] = - 2,59 + 0,01112xFG - 244xPi - 205,6xSi + \frac{11110}{T} + 0,01596xCE \quad (5.2)$$

Variáveis explicativas que foram mantidas no modelo:

- Peso de ferro-gusa (toneladas);
- Teor de fósforo inicial (%);
- Teor de silício inicial (%);
- Temperatura inicial (°C);
- Consumo específico de agente desfosforante (kg/t).

As variáveis teor de Si inicial e consumo específico foram mantidas no modelo mesmo após o teste de multicolinearidade ter mostrado elevado valor de coeficiente de correlação linear entre elas, devido à grande importância dessas variáveis no tratamento de desfosforação. E durante o desenvolvimento e validação do modelo foi comprovado que essas variáveis não influenciaram negativamente no resultado do modelo.

As variáveis explicativas, teor de fósforo final e taxa de injeção de agente desfosforante, foram desconsideradas pois apresentaram um elevado coeficiente de correlação linear e esse problema poderia afetar negativamente a aplicação do modelo.

Utilizando um parâmetro de 0,003% de variação do teor de fósforo final, após o tratamento de desfosforação, para mais ou para menos, foi encontrado uma taxa de eficiência de 82%. Essa variação é aceitável para o processo atual. Diante dos resultados positivos encontrados, considerou-se possível utilizar o modelo desenvolvido para realizar o cálculo da quantidade de agente desfosforante necessário para se atingir um determinado teor de fósforo final objetivado de forma eficiente.

7. RELEVÂNCIA DO TRABALHO

O processo de desfosforação de ferro-gusa acontece de maneira empírica em boa parte das unidades siderúrgicas. A utilização de ferramentas científicas, como a estatística e a termodinâmica, permite o aprimoramento das práticas industriais.

Os resultados obtidos com a utilização do modelo desenvolvido indicam a viabilidade técnica para sua aplicação no processo estudado, pois proporciona um maior acerto das quantidades de matérias-primas utilizadas no processo de desfosforação do ferro-gusa e também dos objetivos visados, como o teor de fósforo final.

Como impacto positivo da utilização modelo, pode-se destacar uma maior economia com a utilização das matérias-primas, resultando em uma maior produtividade do processo de desfosforação.

8. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Utilizar o modelo de predição do teor de fósforo final para calcular a quantidade de agente desfosforante a ser utilizado durante o tratamento de desfosforação, levando em consideração o teor de fósforo final objetivado.
- Avaliar a utilização do modelo desenvolvido de forma contínua na estação de desfosforação de ferro-gusa da Siderúrgica Alterosa S/A.
- Utilizar o *software* de termodinâmica computacional para estudar as fases presentes na escória resultante do tratamento de desfosforação para avaliar as suas influências.
- Avaliar novas composições de agentes desfosforantes com o objetivo de elevar a eficiência da estação de desfosforação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMDEIDA, L. *Desenvolvimento de um modelo de previsão de fósforo para convertedor LD da V&M do Brasil*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais. 2005. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica).

BANNENBERG, N.; LACHMUND, H. Metallurgical procedures for achieve very low phosphorus contents. *La Revue de Metallurge*, CIT, Jul./Ago., 1994.

BERGMAN, A.; GUSTAFSSON, A. On the relation between optical basicity and phosphorus capacity of complex slags. *Steel Reserch*, v. 59, n. 7, p. 281-288, 1988.

CAMPOLINO, G. *Estudo da viabilidade da desfosforação e dessulfuração simultâneas do gusa*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais, 1994. 95f. (Dissertação de Mestrado em Metalurgia Extrativa).

CAMPOS, V. F. *Curso sobre pré-refino de ferro-gusa*. Belo Horizonte: UFMG, 1984.

CAMPOS, V. F. *Tecnologia de fabricação do aço líquido: fundamentos: a Desfosforação*. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 1985.

CARVALHO, J. L. R. *Dados termodinâmicos para metalurgistas*. Belo Horizonte: UFMG, 1977.

CUNHA, A. F. *Caracterização, beneficiamento e reciclagem de carepas geradas em processos siderúrgicos*. Ouro Preto: REDEMAT/UFOP, 2006. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais)

DUFFY, J. A.; INGRAM, M. D. Optical basicity-IV: influence of electronegativity on the Lewis basicity and solvent properties of molten oxyanion salts and glasses. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, n. 37, n. 5, p. 1203-1206, 1975.

DUFFY, J. A.; INGRAM, M. D. An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept. *Journal of Non-Crystalline Solid*, v. 21, n. 3, p. 373-410, 1976. 373

DUFFY, J. A.; INGRAM, M. D. Comments on the application of optical basicity to glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 144, n. 1, p. 76-80, Jul. 1992.

GASKELL, D. R. *Trans. ISI Japan*, v. 22, n. 19, p. 997-1000, 1992.

GIL, A. C. 2008. *Como elaborar projetos de pesquisa*. 5. ed. São Paulo: Atlas, 2008.

HAIDA, O. et al. Mechanism of Hot Metal Dephosphorization by Injecting Lime Base Fluxes into Bottom Blown Converter. *Tetsu-to-Hagane*, v. 68, n. 13, p. 1744-1753, 1982.

HEALY, G. W. A new look at phosphorus distribution. *Journal of The Iron and Steel Institute*, v. 208, p. 664-668, Jul. 1970.

IM, J.; MORITA, K.; SANO, N. Phosphorus distribution ratios between CaO-SiO₂-FeO Slags and Carbon-saturated Iron at 1573 K. *ISIJ Int.*, v. 36, n. 5, p. 517-521, 1996.

INGRAM, M.D. *Slags and fluxes, held*. Glasgow: Strathclyde University, 1988.

INSTITUTO AÇO BRASIL. Introdução. 2016. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/aco/introducao.asp>>. Acesso em 2 jun. 2016.

KITAMURA, S. et al. Improvement of reaction efficiency in hot metal dephosphorisation. *Ironmaking and Steelmaking*, v. 29, p. 121-124, 2002.

KITAMURA, S. *Treatise on Process Metallurgy*, Volume 3, 2014.

KITAMURA, S. et al.. Analysis of dephosphorization reaction using a simulation model of hot metal dephosphorization by multiphase slag. *ISIJ Int.* v. 49, n. 9, p. 1333-1339, 2009..

KOBAYASHI, Y. YOSHIDA, N. NAGAI, K. Thermodynamics of Phosphorus in the MnO–SiO₂–Fe₂O System. *ISIJ International*, v. 44, n. 1, p. 21-26, 2004.

LEWIS, G. N. Valence and the structure of atoms and molecules. New York: The Chemical Catalog Co, 1923.

MALHOTRA, N. K. *Pesquisa de marketing: uma orientação aplicada*. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

MARTINS JÚNIOR, A. *Fabricação de escória sintética em fornos de indução para uso em aciarias*. Ouro Preto: REDEMAT/UFOP, 2003. 109 f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais).

MINITAB. Suporte ao produto. 2016. Disponível em: <<http://support.minitab.com>>. Acesso em 03 ago. 2016

MORI, T. *Trans. Jap. Inst. of Metals*, v. 25, n. 11, p. 761-771, 1984.

MORITA, K. *Treatise on process metallurgy*. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014. v. 1.

OHGUCHI, S. et al.. Simultaneous dephosphorization and desulphurization of molten pig iron. *Ironmaking Steelmaking*, n. 11, p. 202-213, 1984.

ROSENQVIST, T. *Principles of extractive metallurgy*. Refining processes. New York: McGraw-Hill, 1986.

SHIWAKU, K. et al.. Operation controlling technique in hot metal pretreatment furnace. *Tetsu-to-Hagane*, v. 74, p. 991-998, 1988.

SIDERÚRGICA ALTEROSA. *Informativo*. Disponível em: <<http://www.grupoalterosa.ind.br/alterosa.php?conteudo=informativo>>. Acesso em 15 maio 2016.

SUITO, H. INOUE, R. Thermodynamic assessment of hot metal and steel dephosphorization with MnO-containing BOF slags. *ISIJ International*, v. 35, n. 35, p. 258-265, 1995.

SOUITO, M. KODAMA, M. TAKE, H. HIWASA, S. YOSHIDA, M. OHIWA, Y. Construction and Operation of Hot Metal Pretreatment Facilities at Mizushima Works. *Kawasaki Steel Technical Report*, 1987.

TAGAYA, A. CHIBA, H. TSUKIHASHI, F. N. Thermodynamic behavior of phosphorus in CaO-CaF₂-SiO₂ and CaO-Na₂O-SiO₂ systems. *Sano, Metall. Trans.* v. 22, n. 4, p. 499-502, 1991

TSUKIHASHI, F. et al. Thermodynamics of phosphorus for the CaO-FetO-CaF₂-SiO₂ and CaO-Al₂O₃ systems. *Tetsu-to-Hagane*, v. 76, n. 10, p. 1664-1671, 1990.

TURKDOGAN, E. T. *Fundamentals of steelmaking*. London: The Institute of Materials, 1996. 345p.

TURKDOGAN, E. T. Slag composition variations causing variations in steeldephosphorisation and desulphurisation in oxygen steelmaking. *ISIJ International*, v. 40 n. 9, p 827-832, 2000. Disponível em: <https://www.jstage.jst.go.jp/article/isijinternational1989/40/9/40_9_827/_pdf>. Acesso em: 4 jun. 2016.

URBARN, W. WEINBERG, M. CAPPEL, J. Dephosphorization Strategies and Modeling in Oxygen Steelmaking. AIST, 2015.

UMEZAWA, K. et al.. Influence of powder injection on dephosphorization and desulphurization of pig iron. *Tetsu-to-Hagane*, v. 72, p. 39-46, 1986.

VENTURA, M. M. O estudo de caso como modalidade de pesquisa. *Rev. SOCERJ*. v. 20, n. 5, p. 383-386, set./out. 2007.

VIANA, J. F. *Pré-tratamento de gusa*. São Paulo: ABM Brasil, 2007

WERKEMA, M. C. C., AGUIAR, S. *Análise de regressão: como entender o relacionamento entre variáveis de um processo*. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni/ Universidade Federal de Minas Gerais. 1996. (Série Ferramentas da Qualidade, v. 7).

YOUNG, R. A. Use of the optical basicity concept for determining phosphorous and sulphur slag metal partitions. Luxembourg: ECSCEECEAEC, 1991.