



DESENVOLVIMENTO DE UM MODELO PREDITIVO PARA A REDUÇÃO DO POTENCIAL QUÍMICO DE OXIGÉNIO DAS ESCÓRIAS DO FORNO PANELA

CLÁUDIA ISABEL LOURENÇO GUEDES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE DO PORTO NO ÂMBITO DO MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

LUÍS FILÍPE MALHEIROS

ORIENTADOR

PROFESSOR DO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS, FEUP

Porto, 5 de julho de 2021

<i>CANDIDATO</i>	Cláudia Isabel Lourenço Guedes	<i>Código</i>	201606452
<i>TÍTULO</i>	Desenvolvimento de um modelo preditivo para a redução do potencial químico de oxigénio das escórias do forno panela		
<i>DATA</i>	19 de julho de 2021		
<i>LOCAL</i>	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - 14:30h		
<i>JÚRI</i>	<i>Presidente</i>	Manuel Fernando Gonçalves Vieira	DEMM/FEUP
	<i>Arguente</i>	Fernando António Portela Sousa Castro	DEM/UMinho
	<i>Orientador</i>	Luís Filipe Malheiros de Freitas Ferreira	DEMM/FEUP

Resumo

A afinação secundária do aço líquido, promovida no forno panela da SN Maia, rege-se por um sistema reativo de adições (metálicas e não metálicas), com base em várias recolhas amostrais sequenciais, ao longo das várias etapas do processo. Uma vez que essas adições não tomam em consideração a escória arrastada pelo aço durante o vazamento do forno elétrico, a metodologia atualmente seguida não permite estabelecer as adições ótimas em cargas atípicas, especialmente nas cargas de fim de sequência, caracterizadas por uma elevada quantidade de escória primária.

Assim, a presente Dissertação teve como objetivo a elaboração de um modelo preditivo visando uma otimização das adições a realizar no forno panela, para uma escória final com elevado poder dessulfurante, considerando todas as adições efetuadas e o potencial equilíbrio do sistema banho-escória.

Para isso, foi estruturado e desenvolvido um modelo preditivo, com base em vários balanços mássicos. A sua validação assentou na recolha e análise de um conjunto de 19 amostras de escória de fim de processo, tendo sido analisados os desvios registados entre os teores (estimados e determinados por espectrometria de fluorescência de raios-X) dos principais componentes dessa escória.

Após validação estatística de algumas variáveis do modelo teórico - $\eta(\text{Mn})$ e $\eta(\text{Si})$ no vazamento do aço para a panela, e $\eta(\text{Si})$ global - delineou-se o modelo preditivo para quatro etapas operacionais de adições. A validação do modelo preditivo ocorreu, em contexto operativo, sobre 23 ensaios, 4 dos quais correspondendo a ensaios de fim de sequência.

De um modo geral, o modelo apresentou-se funcional, estando associados os maiores desvios para os ensaios de fim de sequência e para os que não foi detetada qualquer transferência de escória primária para a panela pelo sistema *Slag Detection System*.

Identificaram-se três principais causas para a obtenção de um teor de S, no final da operação, superiores aos admissíveis: baixa temperatura inicial de operação no forno panela, elevado teor de FeO e MnO nas escórias de fim de processo (somatório superior a 1%) e teor inicial de S superior a 0,050%.

Palavras-chave: Afinação secundária, Aço, Escória, Modelo Preditivo, Dessulfuração, Desoxigenação

Abstract

Secondary steelmaking, promoted in the ladle furnace at SN Maia, is governed by a reactive system of additions (metallic and non-metallic), based on several sequential sampling and analysis collections along the various stages of processing. Since these additions do not consider the slag dragged by steel during the pouring of the electric arc furnace, the methodology currently followed does not allow establishing optimal additions in atypical melts, especially in end-of-sequence melts, characterized by a high volume of primary slag.

Thus, this Dissertation aimed to develop a predictive model for an ideal charge of additions for the ladle furnace, seeking to obtain a final slag with high desulfurizing capacity, considering all the additions made and the potential bath-slag equilibrium.

For this, a predictive model was structured and developed based on different mass balances. Its validation was based on the analysis of a set of 19 samples of end-of-process slag, and the deviations between the contents (estimated and determined by X-ray fluorescence spectrometry) of the main components of that slag were analysed.

After statistical validation of some variables of the theoretical model - $\eta(\text{Mn})$ and $\eta(\text{Si})$ in the of the steel pouring to the ladle, and global $\eta(\text{Si})$ - the predictive model sustained four operational steps of additions. The validation underwent normal operating conditions, over 23 trials, 4 of which corresponded to end-of-sequence taps.

In general, the model was functional under normal operational circumstances. However, more significant deviations occurred for the end-of-sequence taps and those that did not find any transfer of primary slag to the ladle by the Slag Detection System.

Three leading causes were identified for the excessive S content of some samples: low initial operating temperature in the ladle-furnace, high FeO and MnO contents in end-of-process slag (a sum higher than 1%), and initial S content over 0.050%.

Keywords: Secondary Steelmaking, Steel, Slags, Predictive Model, Desulphurization, Deoxidation

Agradecimentos

Na realização da minha Dissertação, contei com a amizade de pessoas e instituições às quais estou muito agradecida. Pelo apoio especial que me prestaram ao longo desta Dissertação, gostaria de agradecer, num mesmo plano de importância:

Ao meu orientador, o Professor Luís Filipe Malheiros, um obrigado sentido pelo voto de confiança, pela gentileza que me dispensou sempre que o procurei e por toda a orientação prestada, não somente durante a Dissertação, como também durante todo o meu percurso académico. Foi, sem dúvida, o professor que despertou em mim o fascínio pela metalurgia.

Ao grupo MEGASA, por todos os meios colocados à minha disposição para a elaboração da Dissertação. Um obrigado a todos os operadores da unidade do forno panela e ao Engenheiro Luciano, pela experiência enriquecedora em chão de fábrica e por toda a predisposição e colaboração na recolha de dados essenciais ao desenvolvimento do trabalho. Agradeço de igual forma ao Sr. Paulo, por toda a dedicação e cuidado demonstrados, e pela preciosa ajuda dada ao desenvolvimento do meu trabalho laboratorial.

Ao Engenheiro Alves Pereira, um obrigado especial, por todo o conhecimento transmitido e pelo apoio prestado assim como pela forma extraordinária e pertinente como acompanhou a realização deste trabalho. Saliento a sua boa disposição e a contribuição, pessoal e profissional, para o meu crescimento enquanto estudante e futura engenheira.

Correndo o risco de não mencionar alguém, aos meus colegas de curso, Daniel, Luís, Rui e Paulo, e às minhas amigas Inês, Miriam e Catarina, obrigada por todo o companheirismo e gargalhadas partilhadas. Um obrigado especial ao Ricardo por todo o carinho e apoio incondicionais. Esta experiência não teria sido a mesma se não a pudesse ter partilhado contigo.

Por fim, aos meus pais e irmãs, que sempre primaram pela minha Educação. Obrigada por tudo o que tenho e sou.

A todos, o meu mais sincero obrigado.

Índice

Resumo	i
Abstract	ii
Agradecimentos	iii
Índice de Figuras.....	vi
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento Histórico.....	1
1.2. Produção Mundial de Aço	5
1.3. Apresentação do Grupo MEGASA	6
1.4. Contextualização e Objetivos da Dissertação	7
1.5. Estrutura da Dissertação	8
2. Forno Elétrico a Arco	9
2.1. Equipamento.....	9
2.2. Processo Operativo	10
2.2.1. Matérias-primas, Fluxos e Aditivos	11
2.2.2. Carregamento dos Cestos de Carga	12
2.2.3. Fusão e Afinação Primária do Banho Metálico	12
2.3. Formação de Escória Espumosa	15
3. Desoxigenação do Banho Metálico e Vazamento	17
3.1. Desoxigenação Primária.....	17
3.1.1. Termodinâmica da Desoxigenação	17
4. Forno-Panela	21
4.1. Equipamento.....	21
4.2. Afinação Secundária e Ajuste da Composição Química Final.....	23
4.2.1. Desoxigenação e Dessulfuração do banho metálico.....	23
5. Modelo Teórico	27
5.1. 1ª Fase - Vazamento e Desoxigenação Primária do Banho	27
5.1.1. Operação No Forno Elétrico a Arco e Vazamento	27
5.1.2. Etapa Experimental.....	30
5.2. 1ª Fase - Apresentação e Discussão de Resultados.....	34
5.3. 2ª Fase - Redução do Potencial Químico da Escória, Dessulfuração e Acerto da Composição Química Final do Aço	38
5.3.1. Operação no Forno Panela.....	38
5.3.2. Etapa Experimental.....	41
5.4. 2ª Fase - Apresentação e Discussão de Resultados.....	43
6. Modelo Preditivo Final	45

6.1. Validação Estatística do Modelo Teórico	45
6.2. Conceção do Modelo Preditivo	46
6.3. Apresentação e Discussão dos Resultados Finais	51
7. Conclusões	56
8. Trabalhos Futuros.....	58
Bibliografia	59
ANEXOS	62
ANEXO A - Cálculos auxiliares para estimar a composição elementar da escória do forno elétrico.....	63
ANEXO B - Análise dos desvios dos teores de FeO, SiO ₂ , CaO e MnO em diferentes amostras de escórias	64
ANEXO C - Análises realizadas no CINFU.....	65
ANEXO D - Cálculo da perda de massa de material refratário do forno panela por ciclo de operação	66
ANEXO E - Tabela de distribuição de <i>T-Student</i>	67

Índice de Figuras

Figura 1 - Produção anual de aço, repartida por diferentes processos, no período 1860 - 2010 [5].	3
Figura 2 - Previsão da evolução das vias alternativas para a produção de aço, com base em políticas estabelecidas - Stated Policies Scenario (STEPS) - e no desenvolvimento sustentável - Sustainable Development Scenario (SDS); adaptada da bibliografia [9].	4
Figura 3 - Repartição por país a), e por processo b), da produção mundial de aço no ano de 2020 ; adaptadas de [10].	5
Figura 4 - Esquema de um forno elétrico a arco: secção longitudinal a), e vista de topo b) [14].	9
Figura 5 - Relação entre os teores de C e de O do aço, para diferentes temperaturas, segundo o equipamento de análise utilizado.	13
Figura 6 - Evolução da altura da camada de escória espumosa, que sobrenada o banho de aço, após injeção O ₂ e C; adaptada [27].	15
Figura 7 - Diagrama de Ellingham, relativo a alguns óxidos mais comuns em aciaria elétrica; adaptado de [24].	18
Figura 8 - Desoxigenação de um aço pelo Si e SiMn a), e desoxigenação de aço pelo SiMn, a várias temperaturas, e produtos de desoxigenação resultantes b) [29]. ..	19
Figura 9 - Representação esquemática do processo no forno panela e do vazamento contínuo subsequente; adaptada de [34].	22
Figura 10 - Valores de -log C _s calculadas para escórias do sistema CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ a), e correlação entre -log C _s e Λ para diferentes sistemas de escórias a 1500°C b) [24].	24
Figura 11 - Efeito dos teores de FeO e MnO da escória sobre a taxa de dessulfuração de um dado aço a), e composição de escórias, saturadas, a 1600°C, em CaO ou em CaO e MgO, utilizadas na dessulfuração.	26
Figura 12 - Colheita de amostra de escória, e sistema de controlo de diferentes variáveis do processo no forno elétrico: temperatura e % O do aço e análise química da escória (a), e sistema de determinação da fração de escória transferida, por arrastamento para a panela de vazamento (b) [38, 39].	29
Figura 13 - Análise comparativa entre os teores de FeO, CaO, SiO ₂ e MnO, determinados em laboratório e os estimados a partir do modelo preditivo inicial, em amostras de escória recolhidas no final do vazamento do aço para a panela.	34
Figura 14 - Correlação entre os desvios registados para os teores finais de SiO ₂ (estimados e experimentais) e o % O no aço do forno elétrico, para o $\eta(\text{Si})$ do vazamento.	35
Figura 15 - Análise comparativa entre os teores de MgO, Al ₂ O ₃ e Cr ₂ O ₃ , determinados experimentalmente e os estimados a partir do modelo preditivo inicial.	36
Figura 16 - Diagrama de causa-efeito sobre as potenciais causas indutoras de desvios na análise da composição química da escória.	36

Figura 17 - Desvios registados entre os teores (estimados e experimentais) de FeO, CaO, SiO ₂ e MnO de amostras de escória recolhidas ao fim de diferentes períodos de homogeneização no forno panela, e envolvendo a eventual adição de CaF ₂ a fim de aumentar a sua fluidez.....	38
Figura 18 - Etapas operacionais no forno panela para as referências de aço do estudo.	39
Figura 19 - Análise comparativa entre os teores de SiO ₂ , CaO, MgO e Al ₂ O ₃ , determinados experimentalmente e os estimados a partir do modelo preditivo global, em amostras de escória recolhidas no final da afinação do aço no forno panela.	43
Figura 20 - Análise estatística pelo teste Kolmogorov-Smirnov [41].	45
Figura 21 - Análise estatística pelo teste T-Student para a média de uma amostra.	46
Figura 22 - Imagem da folha de cálculo relativa à etapa FP1 do modelo desenvolvido.	47
Figura 23 - Rendimento médio de adição de Si no forno panela em função do % Si do aço no início da operação de afinação no forno panela.	49
Figura 24 - Imagem da folha de cálculo relativa à etapa FP2 do modelo desenvolvido.	49
Figura 25 - Imagem da folha de cálculo relativa à etapa FP4 do modelo desenvolvido.	50
Figura 26 - Análise comparativa entre os teores de SiO ₂ , CaO, MgO e Al ₂ O ₃ , determinados experimentalmente e os estimados a partir do modelo preditivo global, na escória final do forno panela.....	51
Figura 27 - Distribuição dos rendimentos de adição de C, Mn e Si na operação de afinação no forno panela.	55

Símbolos e Fórmulas Químicas

DRI	<i>Direct Reduced Iron</i>
EBT	<i>Eccentric Bottom Tap System</i>
HBI	<i>Hot Briquetted Iron</i>
FP	Forno Panela

1. Introdução

O aço afigura-se um dos materiais com maior impacto na economia mundial, servindo de insumo para diferentes setores, como bens de capital, setores de transporte, construção civil e infraestruturas, em que milhões de toneladas, sob diferentes formas, são transformadas anualmente em produtos finais. A sua utilização, de forma extensiva, comprova a sua grande versatilidade através de uma panóplia de aplicações, entre elas, estruturais, mecânicas e funcionais, conjugando excelentes propriedades e preço, quando comparado com outros materiais.

Aço é uma denominação genérica e simplista para qualquer liga ferrosa com um teor máximo de C de 2,11%, que, na sua solidificação, não sofre reação eutética; a sua composição química engloba, usualmente, outros elementos de liga. A adição destes elementos está normalmente associada a combinações de propriedades inatingíveis nos aços ao carbono (aços não ligados) ou por recurso a determinados processos de fabrico. No entanto, existem alguns elementos residuais cujo impacto sobre as propriedades do aço deve ser estudado de forma a que, quando prejudicial, o seu teor seja minimizado [1].

Atualmente, a produção de aço no forno panela afigura-se uma realidade em inúmeras aciarias elétricas. Com efeito, graças a este equipamento, é possível uma gestão mais flexível do tempo de fusão/afinação no forno elétrico a arco, que o precede, já que este não se encontra tomado pelos longos tempos de afinação, aumentando, conseqüentemente, a capacidade de produção.

Assim, através de uma abordagem teórica ao contexto prático do forno panela, obtêm-se os conhecimentos necessários e decisivos para a alteração ou implementação de novos métodos de trabalho, permitindo uma otimização do processo e, conseqüentemente, uma melhoria das três principais valências económicas de qualquer indústria: produtividade, qualidade, e redução de custos. Estes aspetos ditam a relevância da realização desta dissertação.

1.1. Enquadramento Histórico

A utilização do aço remonta à era pré-histórica, onde as suas aplicações primordiais se centravam essencialmente em ferramentas e armas, devido às principais características então valorizadas, nomeadamente, elevada dureza e durabilidade. A elevada dureza estava associada, essencialmente, à incorporação de C para a obtenção de aço e ao aquecimento e têmpera do aço para obtenção de *martensite*¹. Desta forma, a concretização antecipada de cada uma destas etapas e sua simultânea adoção nos diversos produtos foi sustentada pela experiência, intuição e perspicácia do ser humano, sem compreensão e conhecimentos científicos de Química, Cristalografia ou de Metalurgia Física [2]. A produção do aço era vista

¹ A martensite é um constituinte metastável, de elevada dureza, característico das ligas Fe-C. Corresponde a uma solução sólida intersticial supersaturada de C em Fe α , obtida por transformação da austenite (solução sólida de C em Fe γ) por arrefecimento rápido (têmpera).

como uma tarefa de difícil execução, baseando-se, essencialmente, na redução de minérios de ferro, em que se obtinha, como produtos de reação, ferro no estado semi-pastoso, sujeito a posterior reaquescimento e forjamento manual, e uma escória² (*puddling process*) [2].

Entretanto, foi-se assistindo ao desenvolvimento de várias técnicas para a produção de aço. Em substituição do processo primitivo anteriormente retratado, o alto-forno (*blast furnace*) foi considerado, durante alguns séculos, o reator metalúrgico por excelência, permitindo a produção de um banho metálico à base de ferro (gusa), contendo elevados teores de C, Si e P - através da redução de minérios de ferro, por um redutor condensado, rico em C, combustado pelo ar insuflado, e adição de castina (calcário e/ou dolomite). As impurezas eram eliminadas através da escória e o restante C sob a forma gasosa (CO e/ou CO₂) [3]. Por sua vez, após a introdução da afinação da gusa em convertidor, promovia-se a redução considerável do teor de C e de outras impurezas, permitindo o fabrico de aço. A etapa de afinação era imprescindível para transformar a gusa em aço comercializável. Em meados do século XIX, surgiram diversos processos de afinação da gusa, recorrendo aos convertidores *Bessemer/Thomaz* e fornos *Siemens-Martin*, conhecidos como convertidores de soleira aberta. Nas últimas décadas desse século, registou-se ainda um crescimento exponencial da adoção do convertidor *Linz Donawitz* ou *Basic Oxygen Furnace*, que utiliza oxigénio puro na afinação. Este processo, sequente da redução dos minérios de ferro no alto-forno, é considerado, atualmente, o processo convencional de produção de aço [4, 5].

No entanto, apesar das diversas tecnologias emergentes e da sua iminente produtividade, surgiu, na segunda metade do século XX, uma nova via de produção de aço: a aciaria elétrica. O forno elétrico a arco, introduzido na indústria metalúrgica pelo francês Paul Héroult, ganhou um crescente impacto, patente na Figura 1, como resposta à grande inovação tecnológica e disponibilização, a um baixo custo (quando comparado com os processos outrora existentes), de energia elétrica. De facto, o forno elétrico a arco apresentava concorrentes fortes no mercado, focando-se a sua produção, inicialmente, apenas em aços especiais, que exigiam temperaturas elevadas, adição de várias ferro-ligas e longos tempos de afinação. Entretanto, a aciaria elétrica veio a conquistar diversos nichos de mercado, como a produção de fio-máquina e varão, em meados de 1960, assim como produtos planos laminados (chapas), nas últimas décadas do século XX, sendo responsável por grande parte do crescimento associado ao processo [5].

Atualmente, o forno elétrico a arco afigura-se como o processo de reciclagem de sucata com maior impacto a nível mundial, apresentando uma grande melhoria em termos de compatibilidade com diferentes tipos de cargas, e conjugando, em termos de leito de fusão, diversas matérias-primas como sucatas ferrosas - podendo representar cerca de 75% da carga do forno - e pré-reduzidos. A mistura de sucatas é determinada, maioritariamente, pela disponibilidade local dessa matéria-prima e respetivo custo [5].

² Estas escórias são um subproduto resultante do processo, sendo compostas essencialmente por óxidos.

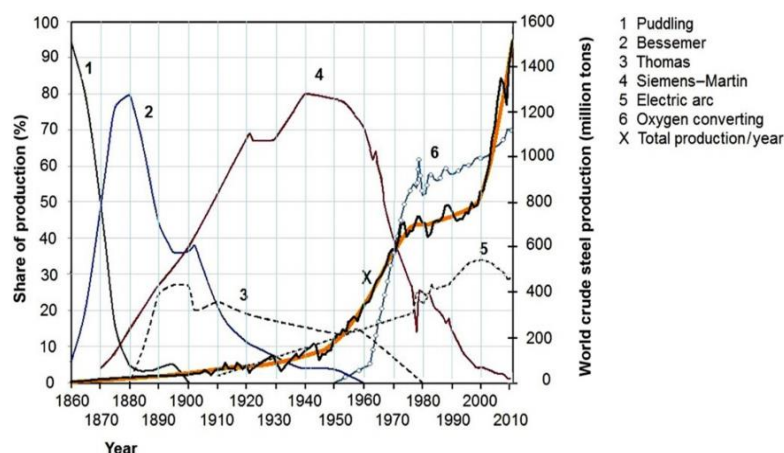


Figura 1 - Produção anual de aço, repartida por diferentes processos, no período 1860 - 2010 [5].

Sem desvalorização de todas as restantes vertentes atrás elencadas, numa época onde vários setores apresentaram uma fulgurante trajetória de crescimento, com foco no aumento de produtividade e restrições ambientais, também a principal direção de desenvolvimento do forno elétrico a arco se centrou nestas questões. De facto, apesar da existência de vias alternativas de fabrico, o forno elétrico deu origem a uma abordagem siderúrgica diferente no que diz respeito às dimensões das instalações, induzindo um crescimento da instalação de pequenas siderurgias localizadas (*mini mills*) [6]. Isto permitiu uma redução de custos, em termos de mão-de-obra e matérias-primas, assim como de outros custos de produção, nas regiões onde o abastecimento de sucatas ferrosas não constituía entrave. Paralelamente a este fator, um aumento de produtividade poderia também ser conseguido através do encurtamento da duração da operação. Desta forma, o forno elétrico a arco reinventou-se como unidade de fusão, tirando proveito, para afinação secundária, de uma nova abordagem operacional, nomeadamente, a metodologia do forno panela (*ladle furnace*). A panela, utilizada inicialmente para o transporte do aço líquido para o vazamento contínuo, contribuiu, posteriormente, para a desoxigenação, dessulfuração e ajuste da composição química final do aço, permitindo uma diminuição considerável do tempo de afinação primária no forno elétrico a arco [7].

O forno elétrico a arco, nas últimas décadas, expandiu a sua capacidade de produção a uma vasta gama de aços, como diversos aços ligados - compreendendo elementos com elevada afinidade para o oxigénio, como o Cr, W e Mo - e aços de baixo teor em S e P. Estes aços são produzidos através de diferentes metodologias de operação, como a utilização de escórias que atuam como barreira de proteção, evitando a oxidação dos elementos de liga, assim como através do controlo mais apertado da temperatura do processo, induzindo melhores propriedades mecânicas ao aço. Até então, o forno elétrico a arco limitava-se à produção de aços que não impunham requisitos de qualidade tão elevados [6].

Atualmente, a produção de aço assenta em duas principais vias alternativas de fabrico: alto-forno, com posterior afinação em convertidor (*BF-BOF*) e aciaria elétrica (*scrap-based EAF & DRI EAF*), patente na Figura 2. Apesar das principais

vantagens da aciaria elétrica face ao processo convencional, essencialmente elevada versatilidade em termos de matérias-primas e de energia (química e elétrica) e menor investimento inicial, a sua principal desvantagem reside nas especificações restritas de vários aços especiais que apresentam exigências particularmente elevadas em termos do teor mínimo de certos elementos de liga [8].

O aço é vital para a economia moderna e espera-se uma procura global crescente de forma a satisfazer as diversas necessidades, tanto a nível social como económico. A satisfação desta procura apresenta desafios para o setor siderúrgico uma vez que se procuram cada vez mais vias sustentáveis, mantendo a competitividade de mercado. A produção de gusa e aço é atualmente responsável por cerca de 8% do consumo energético global e 7% das emissões de CO₂. Desta forma, nas próximas décadas, deparar-nos-emos com diferentes cenários, nomeadamente, com base em políticas estabelecidas e de desenvolvimento sustentável, que visam diferentes abordagens para a produção de aço, através da implementação de novas tecnologias com baixas emissões de carbono e elevada eficiência em termos de gestão de recursos, e, consequentemente, redução do consumo energético e de emissões de gases com efeito de estufa. Assim, visa-se a implementação de altos-fornos, fornos elétricos a arco e de indução com tecnologias de captação, transporte, utilização e armazenamento de CO₂ (*carbon capture, utilisation and storage - CCUS*). A neutralidade da emissão de carbono, através da rápida implementação de tecnologias *CCUS* é vista, atualmente, como uma via de colmatação da pegada ecológica associada à produção de gusa e aço, até que estejam disponíveis tecnologias inovadoras de baixo e/ou zero carbono [9].

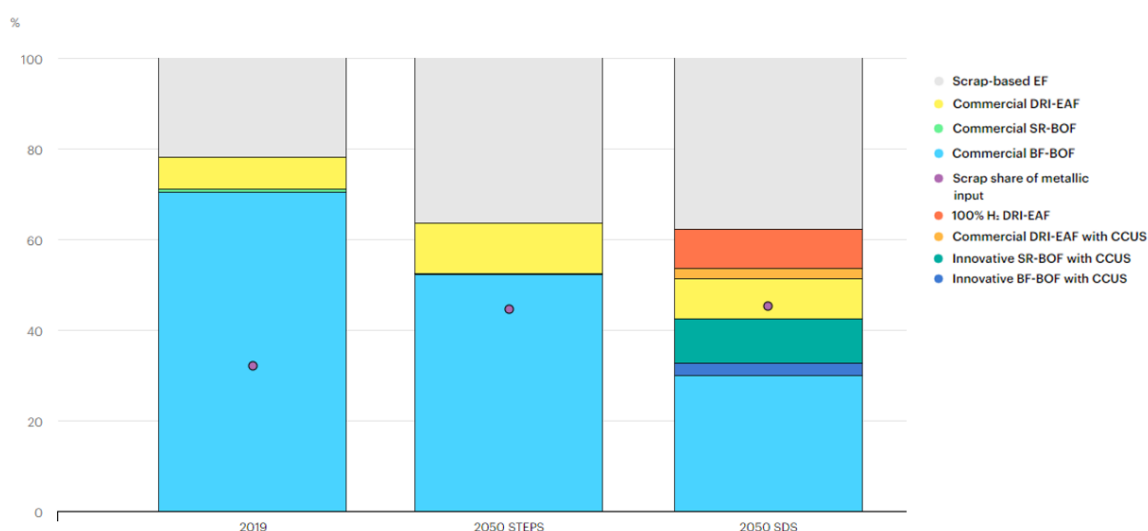


Figura 2 - Previsão da evolução das vias alternativas para a produção de aço, com base em políticas estabelecidas - *Stated Policies Scenario (STEPS)* - e no desenvolvimento sustentável - *Sustainable Development Scenario (SDS)*; adaptada da bibliografia ³ [9].

³ BF-BOF abrange os altos-fornos tradicionais, operando à base de coque, gás e carvão vegetal como redutores; CCUS contempla o enriquecimento em H₂ do gás redutor e a remoção e armazenamento de CO₂ para posterior utilização; SR-BOF refere-se a processos de redução direta seguida de fusão (processos COREX e FINEX); e DRI-EAF 100% H₂ compreende a utilização de pré-reduzidos produzidos com recurso a H₂ obtido por via eletrolítica.

1.2. Produção Mundial de Aço

A nível mundial, a produção de aço registou um crescimento significativo nos últimos anos, refletindo-se numa capacidade produtiva e procura de mercado crescentes. Segundo a *World Steel Association*, a produção mundial de aço, em 2020, foi de 1 878 milhões de toneladas, sendo de realçar a preponderância da China neste setor, com grande destaque face ao país que se posiciona em segundo lugar, a Índia (Figura 3).

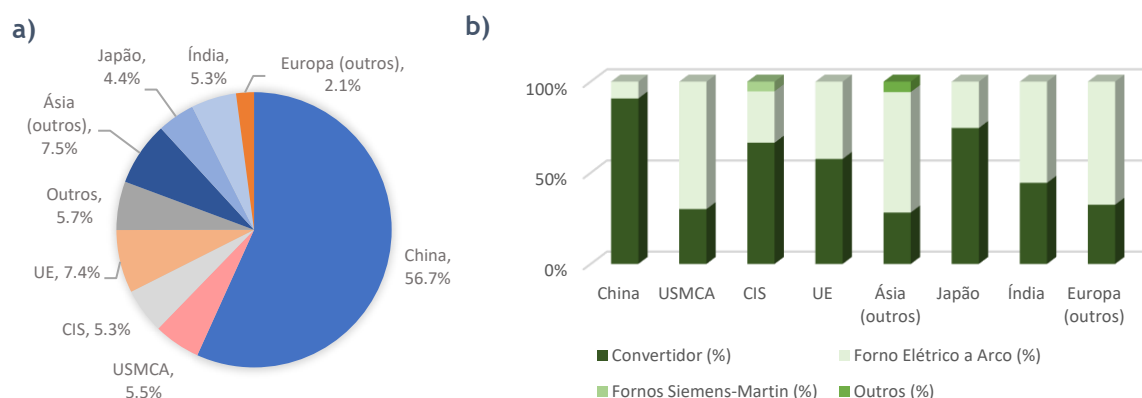


Figura 3 - Repartição por país a), e por processo b), da produção mundial de aço no ano de 2020 ^{4, 5}; adaptadas de [10].

Apesar da China deter uma elevada quota de produção, através do processo convencional, verifica-se um forte impacto da produção em forno elétrico nos restantes países asiáticos. Na Figura 3, observa-se que alguns países pertencentes ao CIS, nomeadamente, a Rússia e a Ucrânia, detêm ainda uma quota, conquanto baixa, de produção de aço em fornos *Siemens-Martin*. Atendendo à dispersão dos processos adotados por cada país, a parcela de distribuição, por processo, dos restantes países, não foi incluída no gráfico da Figura 3.b). Como apreciação global, estima-se que cerca de 25% da produção anual de aço bruto provenha atualmente de aciaria elétrica [10].

No que diz respeito ao continente europeu, a Alemanha assume a liderança, com uma produção anual de aço de 35,7 milhões de toneladas de aço, seguida pela Itália e França, com 20,4 e 11,6 milhões de toneladas de aço produzidas, respetivamente. A Europa também apresenta uma grande dispersão no que diz respeito ao tipo de processo adotado, apresentando diversos países, incluindo Portugal, com uma produção de aço exclusivamente em aciaria elétrica, nomeadamente, a Bulgária, Croácia, Eslovénia, Grécia e Luxemburgo. A Holanda é o único país europeu que opera exclusivamente segundo o processo convencional.

Portugal surge na 44^a posição, com uma produção anual de cerca de 2 milhões de toneladas [10]. Os primeiros passos da siderurgia em Portugal são relativos a meados de 1956. O país dispunha de três fatores essenciais - tecnologia, capacidade

⁴ Os países considerados representam, aproximadamente, 99,9% da produção mundial de aço em 2020.

⁵ USMCA - *United States-Mexico-Canada Agreement*; CIS - *Commonwealth of Independent States*; UE - União Europeia

e localização - que determinariam a implementação da primeira unidade siderúrgica, que representou, até à época, o maior empreendimento industrial português alguma vez criado de raiz - a Siderurgia Nacional do Seixal. Atualmente, estão instaladas em Portugal duas aciarias elétricas: a Siderurgia Nacional do Seixal (SN Seixal) e a Siderurgia Nacional da Maia (SN Maia).

1.3. Apresentação do Grupo MEGASA

O grupo MEGASA, fundado em 1953, é uma empresa especializada na produção e distribuição de produtos siderúrgicos longos. O grupo é detentor de diferentes unidades de produção, transformação e reciclagem, distribuídas pela Península Ibérica, encontrando-se a sua sede corporativa em Narón, numa posição estratégica, a 9 km do porto de Ferrol. Atualmente, possui uma capacidade instalada de mais de 3 milhões de toneladas anuais, produzindo varão de aço nervurado, fio-máquina e rede eletrossoldada. Cerca de 65% do transporte, tanto a nível da importação de sucata como da exportação do produto acabado, é realizado por via marítima. Desta forma, verifica-se que grande parte das unidades produtivas do grupo encontram-se próximas de áreas costeiras, traduzindo-se a escolha da localização numa decisão de carácter estratégico da atividade portuária, incrementando a eficiência e redução de custos logísticos [11].

A SN Maia, localizada em S. Pedro Fins, na zona industrial da Maia, é uma filial que se dedica, exclusivamente, à produção e comercialização de billetes e varão liso e nervurado para armaduras de betão armado para a construção civil. Nas suas vertentes de atuação, a sua atividade laboral debruça-se, essencialmente, na fusão de sucatas e posterior produção de aço bruto, por vazamento contínuo, seguindo-se a laminagem a quente. Como atividades secundárias, podem ser apontadas a valorização de resíduos não metálicos e o tratamento de gases industriais.

As atividades desenvolvidas na instalação compreendem quatro unidades fundamentais: a aciaria, a laminagem, a unidade de tratamento de escórias e a central de produção de oxigénio. A aciaria compreende diferentes operações unitárias: receção e armazenamento das matérias-primas, preparação da carga e posterior carregamento do forno elétrico a arco, fusão e afinação primária e secundária, com recurso ao forno panela, vazamento contínuo de billetes e expedição do produto final. Por sua vez, o processo de laminagem consiste, essencialmente, na alteração da forma e das propriedades do aço, através da deformação repetida dos billetes quentes, produzindo varões e perfis comerciais, de diferentes secções, comprimentos e qualidades. A central de produção de oxigénio desempenha um papel fundamental pela sua ação direta na produção. De facto, o processo metalúrgico de produção de aço a partir da fusão de sucatas requer uma utilização exaustiva de gases, em particular de oxigénio, árgon e azoto, produzidos na unidade de produção de gases industriais por um processo criogénico. Por fim, a unidade de tratamento de escórias permite o atendimento dos requisitos de

qualidade da valorização desejada, para posterior reutilização ou expedição das escórias como produto de construção [12].

1.4. Contextualização e Objetivos da Dissertação

O processo de fabrico de aço em aciaria elétrica resulta num elevado teor de oxigénio dissolvido no aço líquido, podendo comprometer a integridade interna do aço após solidificação. As tendências atuais focam-se assim no alcance de teores residuais de oxigénio cada vez mais baixos, melhorando, particularmente, a ductilidade dos aços. Desta forma, promove-se a desoxigenação do banho metálico através da adição de elementos com elevada afinidade para o oxigénio, daí resultando a formação de óxidos que, devido à diferença de densidades, terão tendência a decantar para a superfície livre do banho. Na SN Maia, a etapa de desoxigenação objetiva-se também de forma a permitir uma etapa de dessulfuração controlada no forno panela.

A presente Dissertação de Mestrado discorre no âmbito da Unidade Curricular Dissertação, do 5º ano do Mestrado Integrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, intitulada de “Desenvolvimento de um modelo preditivo para a redução do potencial químico de oxigénio das escórias do forno panela”. O tema foi proposto pelo grupo *MEGASA*, atual detentor da SN Maia, com o principal objetivo de desenvolver um modelo preditivo do nível de redução do potencial químico de oxigénio das escórias do forno panela, a fim de potenciar o seu poder dessulfurante.

Apesar da “receita” de adições promovida durante o vazamento, estabelecida e diferenciada para aços de baixo e médio carbono, se apresentar eficaz em termos da composição química do aço prevista no início da operação no forno panela, os elementos que atuam como desoxigenantes do banho metálico durante o vazamento, nomeadamente o Si e o Mn, apresentam rendimentos bastante heterogéneos, devido a diferentes variáveis do processo. Para mais, como anteriormente referido, apesar de se alcançarem os valores intermédios pretendidos para a composição química do aço, verifica-se uma elevada heterogeneidade na composição da escória que é transferida durante o vazamento, o que não permite uma caracterização correta do sistema banho-escória à chegada ao forno panela. Desta forma, as etapas de desoxigenação, dessulfuração e ajuste de composição química finais no forno panela são promovidas faseadamente, não permitindo a otimização da sua utilização, no que diz respeito a tempo útil de operação e gestão de recursos. O sucesso de toda a operação no forno panela é dependente de um sistema reativo e não preditivo, em função de diversas análises sequenciais da composição química do aço, complementado pela vasta experiência dos operadores.

Quando a composição da escória, no início da operação no forno panela, apresenta desvios acentuados de composição química relativamente ao expectável ou, em cargas de fim de sequência, em que são transferidas para o forno panela elevadas quantidades de escória primária, torna-se difícil antecipar o

comportamento do sistema. Assim, a sequência de adições sofre alterações de forma a que a operação não se atrase excessivamente, implicando, nomeadamente um aumento, muitas vezes desnecessário, das massas das adições não metálicas utilizadas para a formação de escória - CaO , CaF_2 , CaC_2 - de forma a garantir uma dessulfuração bem sucedida, dentro do intervalo de tempo estipulado.

Desta forma, o principal objetivo desta Dissertação assentou no desenvolvimento de um modelo preditivo da composição química do sistema banho-escória durante todo o processo operativo, considerando todas as adições promovidas durante o vazamento e no forno panela. A partir do modelo, pretende-se estimar as quantidades de adições ótimas a realizar no forno panela de modo a minimizar o tempo de operação e a quantidade de agente dessulfurante a adicionar ao banho; o modelo prende-se ainda pela premissa da formação de uma escória que garanta uma dessulfuração de alto rendimento e a obtenção dum aço com uma composição química final dentro das especificações pretendidas.

1.5. Estrutura da Dissertação

A Dissertação encontra-se subdividida em cinco capítulos, dos quais se fará em seguida uma breve descrição.

O primeiro capítulo consiste numa breve introdução ao tema, através de uma contextualização histórica do processo de produção de aço em aciaria elétrica, e uma apresentação da empresa onde se desenvolveu o tema tratado.

No segundo e terceiro capítulos, faz-se uma revisão bibliográfica sobre o forno elétrico a arco, nomeadamente, os equipamentos e alguns aspetos relevantes que devem ser atendidos no contexto prático industrial, especialmente durante a etapa de afinação primária, vazamento e promoção da desoxigenação do banho metálico. Faz-se ainda referência à importância da formação de escória espumosa e da sua transferência durante o vazamento do forno elétrico.

No quarto capítulo, é abordado todo o processo decorrente no forno panela, nomeadamente, em termos de equipamentos e principais etapas metalúrgicas promovidas, com ênfase na dessulfuração e nas principais premissas para que esta se processe com sucesso.

Por sua vez, o quinto capítulo compreende uma abordagem à metodologia adotada para o desenvolvimento do trabalho experimental, seguindo-se a apresentação e discussão de resultados.

Finalmente, no sexto e sétimo capítulos, são apresentadas as conclusões assim como propostas de temas para futuros desenvolvimentos.

No fim da Dissertação, incluem-se cinco anexos, essencialmente contemplando cálculos complementares ao trabalho experimental.

2. Forno Elétrico a Arco

2.1. Equipamento

O forno elétrico a arco é um reator metalúrgico que converte energia elétrica de um arco elétrico em energia térmica, promovendo a fusão das matérias-primas por radiação. O arco é estabelecido entre os elétrodos de grafite e a carga metálica, produzindo aço através da reciclagem de materiais ferrosos (sucata). Apesar da constante evolução em termos de *design* e capacidade de produção, dimensões e potências de trabalho, a estrutura de um forno elétrico a arco compreende três principais componentes: a cuba, de grandes dimensões, a abóbada, com abertura para os três elétrodos verticais de grafite e o cadinho (Figura 4). A estes, encontra-se acoplado todo o sistema de alimentação elétrica, nomeadamente, o transformador, cabos elétricos, e os mecanismos de suspensão e de controlo do movimento de elétrodos, entre outros [5].

No que diz respeito à energia que alimenta todo o processo, cerca de 70% corresponde a energia elétrica, sendo a restante energia química, resultante da oxidação dos diferentes elementos presentes no banho metálico e da combustão de gás natural e de finos de grafite. Da energia total, cerca de 50% é consumida no aquecimento e fusão da carga, 10% na formação e aquecimento/fusão da escória, sendo a restante dissipada sob a forma de calor, através dos gases de exaustão e sistema de refrigeração; nesta última parcela estão incluídas as perdas térmicas inerentes ao processo [13].

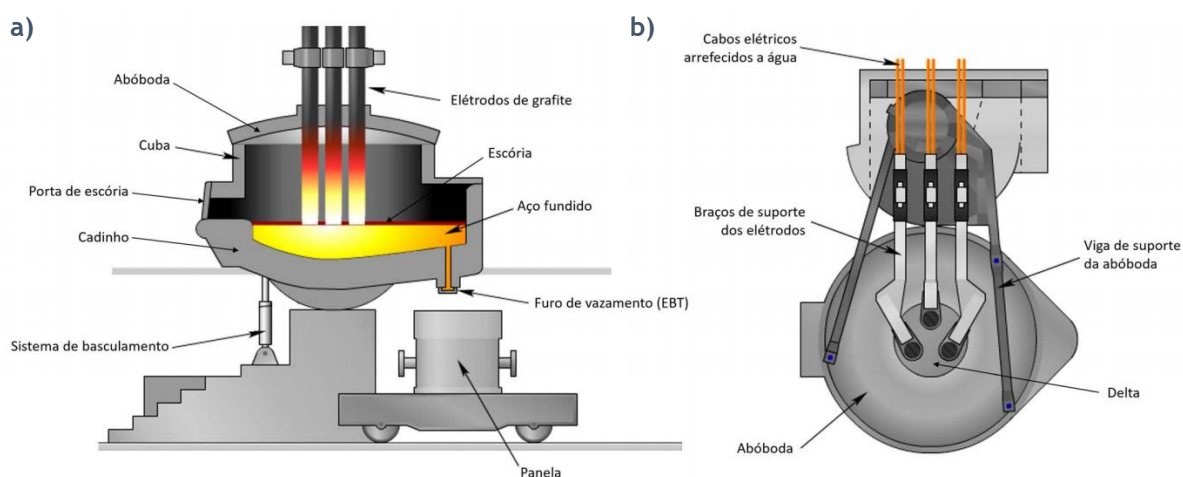


Figura 4 - Esquema de um forno elétrico a arco: secção longitudinal a), e vista de topo b) [14].

Uma vez que todo o processo decorre sob condições extremamente agressivas e temperaturas muito elevadas, a utilização de materiais refratários adequados é essencial para que os diversos componentes não sofram danos físico-químicos durante o processo. A atuação dos refratários foca-se em duas vertentes: não-reatividade com o banho metálico/escória e proteção dos equipamentos.

A cuba pode ser revestida com diferentes materiais refratários, preferencialmente sílico-aluminosos. As suas paredes laterais compreendem ainda um sistema de refrigeração a água que auxilia tanto na extração de calor como na diminuição do desgaste do material refratário. A cuba é encimada por uma abóbada semiesférica, que apresenta aberturas para os eléctrodos de grafite - sustentados por um sistema hidráulico, braços articulados e um transformador de tensão variável, normalmente, trifásico - para o sistema de exaustão de gases bem como para o carregamento de matérias-primas para a eventual regularização do processo [1].

A abóbada também está sujeita a um desgaste intensivo devido à radiação do arco eléctrico e aos elevados choques térmicos aquando da abertura do forno para o respetivo carregamento. Desta forma, a utilização de materiais refratários é uma premissa ao seu bom desempenho, sendo normalmente utilizados refratários à base de Al_2O_3 , caracterizados pela sua elevada refratariedade, resistência mecânica e baixo coeficiente de expansão térmica.

No cadinho, a zona inferior do forno eléctrico a arco, vai-se acumulando o banho metálico resultante da etapa de fusão. Esta zona encontra-se revestida, essencialmente, por refratário magnesítico, MgO [7]. A remoção da escória é efetuada através de uma porta específica, situada na cuba, como patente na Figura 4.a). Esta porta também é utilizada para a introdução de uma lança injetora de oxigénio, amovível, que desempenha um papel ativo na fusão e afinação do banho metálico. O forno eléctrico a arco dispõe ainda, para equilibrar a frente de fusão, de três queimadores dispostos lateralmente nas zonas entre os eléctrodos. Podem atuar como queimadores ou injetores, dependendo da configuração inicial do processo, podendo-se injetar oxigénio ou gás natural de acordo com o tipo de sucata a fundir. O forno eléctrico assenta sobre uma plataforma basculante que permite a inclinação de todo o sistema durante as operações de vazamento do aço e remoção da escória. O vazamento do aço é realizado através do respetivo furo de sangria (furo EBT⁶), situado num dos extremos da soleira do cadinho [1].

Os fornos eléctricos a arco são alimentados por corrente alternada ou contínua. Os fornos eléctricos que operam com corrente alternada são os mais utilizados a nível industrial, com potências inferiores à operação com corrente contínua, em que se utiliza um único eléctrodo de grafite. O forno eléctrico da SN Maia opera com corrente alternada.

2.2. Processo Operativo

O processo produtivo de fabrico de aço em aciaria eléctrica inicia-se nos parques de sucata. Após o enchimento dos cestos de carga, procede-se ao carregamento do forno eléctrico, dando-se início à etapa de fusão e afinação do banho metálico. Por fim, procede-se à remoção da escória e ao vazamento do banho metálico, para a respetiva panela de vazamento, posteriormente encaminhada para o forno panela.

⁶ Eccentric Bottom Tapping

Considera-se um ciclo de operação, *tap-to-tap cycle*, o intervalo de tempo entre dois vazamentos consecutivos, medido entre os momentos de carregamento do primeiro cesto de carga no forno, relativamente a cada uma das fusões.

2.2.1. Matérias-primas, Fluxos e Aditivos

A principal matéria-prima utilizada na produção de aço em forno elétrico é a sucata ferrosa, armazenada e processada nos respectivos parques de sucata. As sucatas são classificadas e separadas de acordo com diferentes fatores, e.g. proveniência, de forma a que seja possível um controlo mais apurado da sua composição química; e a sua dimensão e densidade, de forma a possibilitar uma melhor disposição da carga nos cestos. Os materiais não ferrosos e impurezas deverão, tanto quanto possível, ser previamente segregados [15]. As sucatas são agrupadas em três categorias principais [16]:

1. Sucata de obsolescência - recolhida no seu fim de vida; é caracterizada por diversos materiais metálicos em condições de serem reciclados, e.g., sucata de desmantelamento de automóveis, embalagens (latas), eletrodomésticos, etc.;
2. Sucatas industriais - provenientes da transformação do aço em diferentes unidades industriais metalúrgicas;
3. Sucata interna - gerada na própria unidade industrial; nesta categoria incluem-se as sucatas provenientes da recuperação das escórias e perdas de aço líquido durante o processo, assim como produtos finais não conformes.

A sucata pode ser processada através de diferentes métodos, de forma a viabilizar a sua utilização, nomeadamente, através de processos de oxi-corte, fragmentação e compactação [5, 16].

Apesar de sustentar o conceito de Economia Circular, a utilização de sucatas como matéria-prima apresenta duas grandes desvantagens: a presença de elementos residuais, promovendo uma maior contaminação do banho metálico por elementos residuais como o Cr, Ni, Mo, Cu e Sn, e, consequentemente, uma deterioração contínua das propriedades do aço, e a oscilação de preço. Assim, a utilização de pré-reduzidos afigura-se uma prática habitual, contribuindo para a obtenção de baixos níveis de elementos residuais no banho, influenciando também o consumo energético global e a duração de cada ciclo produtivo [17]. A utilização de pré-reduzidos conduz ainda a um menor consumo de grafite e de libertação de gases nocivos, reduzindo, consequentemente, o impacto ambiental [18]. Dentre dos vários pré-reduzidos comercializados, os mais utilizados pelas aciarias elétricas são os HBIs⁷. Os HBIs resultam da compactação dos DRIs⁸ - ferro-esponja - um produto poroso comercializado sob a forma de peletes e finos, resultante da redução direta dos óxidos de ferro a temperaturas elevadas, na presença de gases ricos em C.

⁷ Hot Briquetted Iron

⁸ Direct Reduced Iron

Na unidade de fusão, recorre-se ainda à adição de diferentes fluxos, como cal viva e cal dolomítica. Estes fluxos são considerados formadores de escória bastante económicos e ecológicos, auxiliando, indiretamente, na remoção de impurezas, diminuição do consumo energético e proteção dos refratários. As características assim como os requisitos da cal variam de acordo com a sua aplicação, devendo-se ter em consideração fatores como a granulometria, perdas por ignição e teores de SiO_2 e S. A sua adição facilita ainda o controlo imediato da viscosidade da escória e parâmetros relacionados, sustentando a espumação da escória, necessária durante todo o processo [19].

A cal viva é constituída essencialmente por CaO e outros componentes, em teores residuais. Por sua vez, a cal dolomítica apresenta elevado teor de MgO , promovendo uma redução significativa do desgaste do revestimento refratário. Durante a etapa de carregamento do forno elétrico, também é adicionada, pontualmente, escória branca⁹, com cerca de 60% de CaO . Uma vez que este subproduto da operação de afinação do aço, não apresenta, atualmente, uma alternativa viável para o seu total reaproveitamento, a sua utilização resume-se à sua reintrodução no forno elétrico, em substituição parcial da cal. Apesar de ser um método contraprodutivo, devido à elevada quantidade de impurezas introduzidas no banho, permite uma redução de custos [20].

2.2.2. Carregamento dos Cestos de Carga

A elaboração de um banho metálico de aço inicia-se com o carregamento do forno, através dos cestos de carga, movimentados por guias ou pontes rolantes. Normalmente, devido à baixa densidade da sucata relativamente ao aço, é necessário descarregar dois a três cestos de carga para perfazer o volume a fundir em cada fornada. A disposição da carga no cesto é realizada de acordo com as suas dimensões e densidade, visando a otimização da etapa de fusão e a fratura extemporânea dos eletrodos [21]. A carga é introduzida após rotação da abóbada do forno elétrico, em torno do seu eixo vertical descentrado, e abertura do alçapão inferior do cesto.

2.2.3. Fusão e Afinação Primária do Banho Metálico

A fusão da carga inicia-se com a descarga do arco elétrico, conseguida através do abaixamento dos eletrodos; gera-se assim um arco, de baixa potência, entre os eletrodos e a sucata. De forma a promover a estabilidade do arco elétrico, os eletrodos vão-se movendo verticalmente ao longo da fusão da carga, assegurando uma potência de trabalho regulada em função da tensão e intensidade de corrente de alimentação. O início da fusão é caracterizado por um ruído intenso devido à instabilidade do arco. A fusão ocorre em primeiro lugar nas zonas adjacentes aos eletrodos devido à intensa radiação. A fim de minimizar o impacto da fusão

⁹ A escória branca é uma escória dessulfurante, resultante da fase de redução no forno panela.

localizada, utilizam-se queimadores de O₂, nas zonas intercalares dos elétrodos, permitindo assim uma fusão mais homogênea da carga [21]. No final da fusão, as paredes do forno ficam expostas a intensa radiação uma vez que o arco elétrico não se encontra protegido pela sucata, pelo que se torna necessário reduzir a potência do forno, evitando assim perdas de calor por radiação, danificação do refratário e criação de pontos quentes¹⁰ no seio do metal líquido [22].

Após a etapa de fusão, as condições da atmosfera envolvente são essencialmente oxidantes, pelo que, uma vez criadas todas as condições de pressão e temperaturas adequadas, inicia-se a oxidação seletiva das várias impurezas presentes no banho, a uma temperatura da ordem dos 1600°C, promovendo-se uma afinação primária, a fase oxidante do processo. A afinação ocorre por meio de injeção de O₂ e finos de grafite, a fim de remover os elementos indesejados da sucata para a escória, dando origem à escória espumosa, através da libertação de CO promovida, essencialmente, pela combustão do C e a redução direta do FeO da escória [23].

O forno elétrico a arco é maioritariamente utilizado para a produção de aço primário, composto essencialmente por Fe e oxigénio em solução (Q), contendo ainda outros elementos de liga, em teores reduzidos, que se revelam significativos para o processo. O equipamento utilizado pela SN Maia permite determinar o teor de Q em função do teor de C e a temperatura do banho metálico, segundo as relações patentes na Figura 5, válidas para aços de baixo e médio carbono. Verifica-se que, para um teor de 0,1% de C no banho metálico, obtém-se, no equilíbrio, um teor de Q entre os 233 e os 283 ppm, consoante a temperatura considerada.

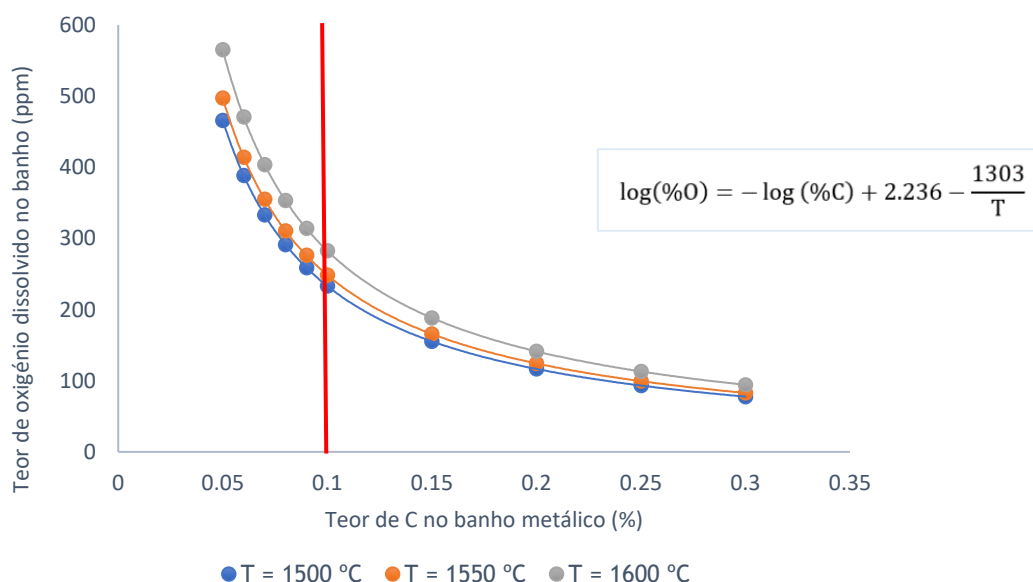


Figura 5 - Relação entre os teores de C e de Q do aço, para diferentes temperaturas, segundo o equipamento de análise utilizado.

¹⁰ A formação de pontos quentes deve-se à concentração de radiação incidente em várias partes do forno. Estes pontos são potencialmente perigosos uma vez que a sua formação pode promover perfurações repentinas dos painéis laterais de refrigeração, proporcionando condições para a ocorrência de uma explosão.

Contudo, ao longo da afinação do aço, é difícil atingirem-se as condições de equilíbrio termodinâmico. Uma vez que se efetua a injeção de elevados volumes de O_2 no banho metálico, durante períodos de tempo longos, o teor de O no banho é muito elevado, da ordem dos 300 a 500 ppm, podendo atingir os 600 ppm, consoante o grau de oxidação da sucata. As condições oxidantes inerentes ao processo resultam num elevado teor de FeO na escória que, associado à sua elevada basicidade, se reveste de capital importância para a desfosforação do aço, uma etapa crucial que decorre no forno elétrico.

Atendendo a que certos elementos, *e.g.*, V, Ti e Cu, se apresentam em teores residuais, é comumente aceite que a etapa de afinação se destina, essencialmente, à remoção do P, Si, Al, Mn e C do aço. No fim da operação, obtém-se um banho metálico, com elevado teor em óxidos de ferro, e, à superfície, uma escória rica em óxidos ácidos e básicos [16]. A separação entre o banho e a escória é nítida e deve-se, maioritariamente, à diferença de densidades.

As principais reações de oxidação que ocorrem são as seguintes¹¹:



* A nomenclatura utilizada para as reações é a seguinte:

$\underline{X}$ - elemento em solução no banho metálico; $((XO))$ - componente da escória

O C, liberta-se sob a forma de CO que, por sua vez, devido ao elevado potencial químico de oxigénio da atmosfera envolvente, se oxida, posteriormente, a CO_2 .

O índice de basicidade de uma escória, IB, é determinado pelo quociente entre os somatórios dos teores dos radicais básicos, *e.g.*, CaO, MgO, MnO, FeO, e ácidos, *e.g.*, SiO_2 , P_2O_5 . O Al_2O_3 apresenta um carácter anfotérico. Assim, uma vez que, em aciaria elétrica o CaO e o SiO_2 são os principais componentes das escórias, é comum estabelecer, por questões de simplificação, e para escórias oxidadas com baixo teor em P_2O_5 , o índice de basicidade, IB_1 a partir do rácio [24]:

¹¹ Os produtos de reação acima referidos são apenas os considerados estáveis à temperatura de trabalho do forno elétrico a arco. Os óxidos termodinamicamente instáveis não serão considerados.

$$IB_1 = \frac{\% \text{ CaO}}{\% \text{ SiO}_2 + \% \text{ Al}_2\text{O}_3} \quad (9)$$

Para além da fusão da carga metálica, no forno elétrico promove-se a desfosforação do banho metálico. Um elevado teor de P pode induzir fragilização intergranular no aço, pelo que este elemento deverá apresentar-se em teores bastante reduzidos. A remoção eficaz do P é favorecida por baixas temperaturas e elevado potencial químico de O_2 , impondo-se a utilização de escórias com elevada basicidade ($1,8 < IB_1 < 3$, em função do %P especificado). Se a basicidade da escória diminuir, poderá ocorrer uma inversão do equilíbrio, com a consequente reincorporação de P no banho metálico [25].

2.3. Formação de Escória Espumosa

No início da etapa de fusão, a radiação emitida pelo arco elétrico para as paredes do forno elétrico não é relevante uma vez que os eletrodos se encontram envoltos pela sucata. Contudo, à medida que progride a sua fusão, a transferência de radiação para as paredes do forno aumenta consideravelmente. A formação de escória espumosa surge como uma metodologia chave na produção de aço em forno elétrico, com o objetivo de proteger os eletrodos e refratários, inibindo a sua degradação precoce promovida pela radiação [26]. Para além disso, apresenta um impacto significativo em termos da eficiência térmica e de produtividade do processo.

A espumação da escória é promovida pela injeção de gás (O_2 ou Ar) no forno, eventualmente, complementada pela injeção de finos de grafite no banho metálico, que atuará como redutor, uma vez que a injeção de O_2 conduz à oxidação do ferro. As bolhas de CO resultantes, ao atravessarem a camada de escória, promovem a sua espumação. A evolução da altura da camada de escória espumosa encontra-se patente na Figura 6.

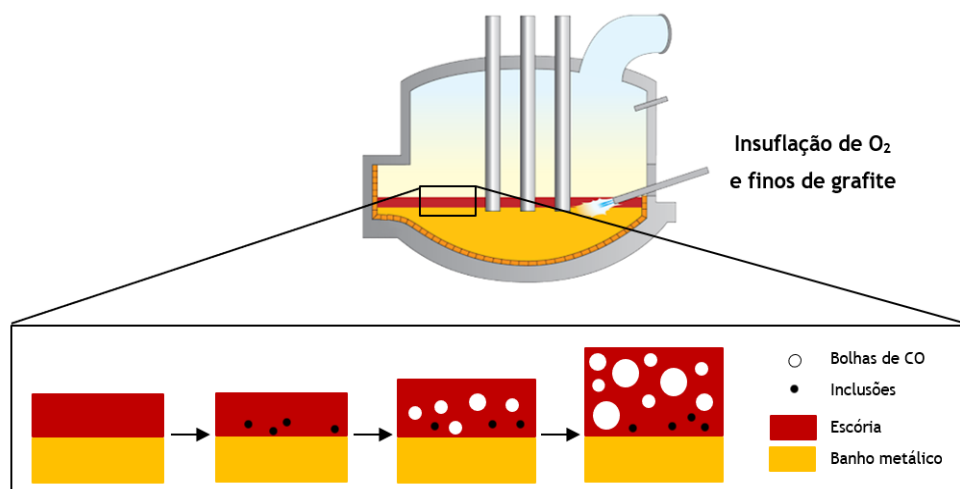
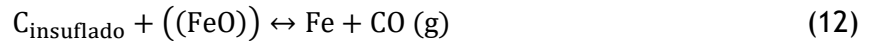


Figura 6 - Evolução da altura da camada de escória espumosa, que sobrenada o banho de aço, após injeção O_2 e C; adaptada [27].

As principais reações envolvidas na formação das bolhas de CO são as seguintes [5]:



De realçar que a injeção de grafite no banho metálico não promove diretamente a espumação da escória. De facto, aquando da injeção do O_2 , a temperatura do banho aumenta, devido às reações de oxidação que ocorrem no seu seio, assim como o teor de FeO da escória, assistindo-se a uma diminuição drástica da sua viscosidade. Assim, o volume de O_2 injetado deve ser balanceado por uma quantidade suficiente de grafite de forma a que o teor de FeO da escória não se altere de forma significativa. Caso se assista a um aumento da fluidez da escória, a altura da camada de espuma diminui e, mesmo que se aumente o débito de injeção de grafite, não se consegue atingir o valor ideal. A eficiência da redução do FeO pelo C decresce uma vez que a retenção do C na escória também diminui [24].

A manutenção de uma camada de escória espumosa, de forma controlada e consistente, não se afigura como uma operação simples. De facto, existem composições de escória que promovem condições ótimas para a formação de espuma. Na definição de escórias ótimas, são tomados igualmente em consideração os efeitos da qualidade da sucata, da injeção do C, da basicidade da escória e da sua saturação em alguns componentes, como o MgO [28].

3. Desoxigenação do Banho Metálico e Vazamento

3.1. Desoxigenação Primária

Uma vez atingidos os valores previamente estipulados para a composição química e temperatura do banho, promove-se a remoção da escória do forno elétrico, através da porta lateral, seguindo-se o vazamento do banho metálico para a respetiva panela de vazamento, pela abertura do furo de sangria. No caso da SN Maia, durante o vazamento, dá-se início à etapa de desoxigenação, através da adição de uma “receita” de ferro-ligas que contêm elementos com forte afinidade para o oxigénio. O momento das adições das ferro-ligas depende do decorrer do próprio processo, assim como das características das ferro-ligas, nomeadamente: ponto de fusão, volatilidade e afinidade para o oxigénio dos seus componentes, e preço [5]. Os produtos de reação devem apresentar-se insolúveis, de fácil separação do banho metálico e sem grande impacto sobre as propriedades do aço. Esta etapa também é denominada por etapa de calmagem. De facto, após uma etapa de fusão intensa, auxiliada pela insuflação de um elevado volume de O_2 , o banho metálico apresenta-se com um elevado potencial químico de O_2 . A sua libertação, à medida que o metal solidifica, é determinante para as propriedades do aço, pelo que se impõe promover uma diminuição do teor de O , essencialmente por três razões [29]:

1. A dessulfuração, a realizar no forno panela, não é eficaz para banhos metálicos com elevado potencial químico de O_2 ;
2. Decréscimo significativo dos rendimentos de adição de elementos de liga, utilizados para o acerto da composição química final do aço, por oxidação;
3. Elevado grau de porosidade, promovido pela libertação de CO durante o processo de vazamento contínuo e posterior solidificação.

A desoxigenação pode ocorrer por precipitação, difusão ou aplicação de vácuo. Aquando da adição de ferro-ligas, a desoxigenação ocorre, maioritariamente, por precipitação, decrescendo o teor de O até ao valor de equilíbrio correspondente.

A desoxigenação compreende as etapas seguintes [16]:

1. Adição e dissolução dos elementos desoxigenantes; como variáveis importantes devem ser consideradas a temperatura, a solubilidade e a atividade do composto resultante da desoxigenação e a agitação do banho;
2. Ocorrência das reações de formação de óxidos (equilíbrio 13);
3. Nucleação do produto de desoxigenação;
4. Crescimento desses núcleos, essencialmente por difusão.

3.1.1. Termodinâmica da Desoxigenação

Tal como sobejamente reportado na literatura, cada um dos elementos de liga impacta, de forma mais ou menos direta, as propriedades do aço. Apesar do C ser o elemento base da composição química de um aço, a adição de diferentes

elementos de liga promove uma melhoria, entre outras, das suas propriedades mecânicas por endurecimento por solubilização (soluções sólidas) da matriz, ou por precipitação (carbonetos, nitretos ou carbonitretos). Entretanto, a sua adição requer alguns cuidados especiais, nomeadamente ao nível do controlo do potencial químico de O_2 do banho, pois a maioria desses elementos apresenta elevada reatividade, formando óxidos que, com maior ou menor facilidade, decantarão devido à diferença de densidades.

A desoxigenação de um banho metálico, por um dado elemento em solução, pode ser representada pelo seguinte equilíbrio químico:



A constante de equilíbrio, K_c , permite correlacionar, para uma dada temperatura, as atividades dos reagentes com a dos produtos de reação, [30]:

$$K_c = \frac{a_{(M_xO_y)}}{(h_M)^x \times (h_O)^y} \quad (14)$$

onde h_M e h_O representam, respetivamente, as atividades de Henry do elemento desoxigenante e do oxigénio em solução no aço, e $a_{(M_xO_y)}$ a atividade de Raoult do óxido resultante.

O poder desoxigenante de um dado elemento pode ser aferido, de forma expedita, a partir da análise do diagrama de Ellingham (Figura 7) que estabelece, de forma gráfica, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), em função da temperatura, associada a reações de oxidação de vários elementos. É importante ter em consideração que os dados dizem respeito, única e simplesmente, ao estado de equilíbrio, não tomando em consideração quaisquer aspetos em termos da cinética das reações.

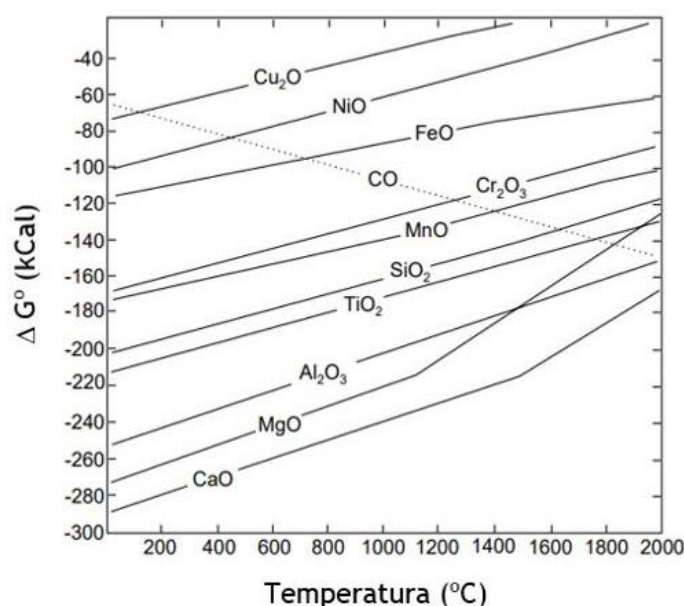


Figura 7 - Diagrama de Ellingham, relativo a alguns óxidos mais comuns em aciaria elétrica; adaptado de [24].

Tal como se pode constatar, a alumina (Al_2O_3) é um óxido mais estável que a sílica (SiO_2); assim, o Al apresentará, para condições semelhantes, um poder desoxigenante superior ao do Si.

O teor de O num aço depende, essencialmente, do(s) teor(es) do(s) elemento(s) desoxigenante(s) adicionado(s) e da temperatura do banho, devendo também ser tidas em consideração as potenciais interações entre os óxidos que se formam [29]. Para a calmagem dos aços, é comum recorrer-se à adição, sob diversas formas, de diferentes agentes desoxigenantes, entre eles o Si, Mn e Al, com rendimentos de desoxigenação de moderados a elevados. Nos casos em que é imperativo reduzir ainda mais o potencial químico de O_2 do aço, procede-se à adição de desoxigenantes contendo Ca e/ou Mg, na sua composição, que apresentam reduzida solubilidade no aço. Na SN Maia, os aços são calmados ao Si, através da adição de FeSi e SiMn. A utilização destas duas ferro-ligas, apesar da flutuação dos seus preços no mercado, afigura-se como a mais interessante, tanto em termos funcionais como de custos, comparativamente a outras alternativas.

Da análise do diagrama de Ellingham (Figura 7), constata-se que o Si apresentará um poder desoxigenante superior à do Mn. No entanto, tal como patente na Figura 8.a), o SiMn é um desoxigenante mais poderoso do que o FeSi, o que é explicado pela formação de um silicato de manganês (em vez de uma escória saturada em SiO_2) em que a atividade da SiO_2 será inferior, promovendo-se assim a deslocação do equilíbrio, relativo à oxidação do Si, no sentido direto, e, conseqüentemente, um aumento do poder desoxigenante do SiMn.

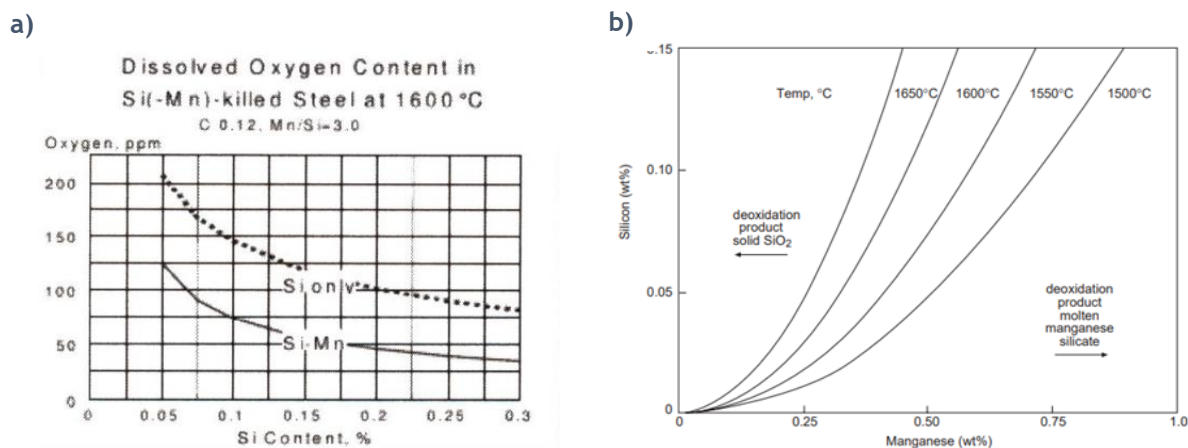


Figura 8 - Desoxigenação de um aço pelo Si e SiMn a), e desoxigenação de aço pelo SiMn, a várias temperaturas, e produtos de desoxigenação resultantes b) [29].

Da análise da Figura 8.b), constata-se que o produto resultante da desoxigenação será dependente do rácio dos teores Mn/Si no banho metálico. A literatura aconselha a operar-se com um rácio superior a 3 de forma a promover a formação de silicatos de manganês, que se apresentam no estado líquido à temperatura de trabalho e que promovem uma minimização de potenciais problemas estruturais durante o vazamento e posterior conformação do produto final [29, 31].

Como produtos de reação de aços calmados ao SiMn, de relevar ainda a importância dos sistemas $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16].

3.2. Transferência de Escória do Forno Elétrico

A escória da operação de afinação não constitui um subproduto indesejável, mas sim uma premissa para o bom sucesso da mesma, atuando como recetora de todas as impurezas do banho metálico. As escórias redutoras - ou escórias básicas - são muito utilizadas no contexto operacional da aciaria elétrica, apresentando como principal componente o CaO, sobretudo quando há que promover a dessulfuração do aço [29], etapa que será abordada, com detalhe, no capítulo seguinte.

No entanto, há que ter em atenção que a presença de escória primária (escória ácida), no início da operação no forno panela, apresenta duas principais desvantagens: possibilidade de ocorrência de reversão do P para o aço líquido, e aumento do teor de $\underline{O}$ do banho metálico, com o consequente impacto sobre o rendimento de adição de ferro-ligas que contêm elementos com forte afinidade para o oxigénio.

Assim, na maioria dos casos, é relevante a minimização do volume de escória que é transferida para o forno panela.

Na Tabela 1, apresenta-se uma relação de alguns óxidos presentes em escórias oxidantes e respetivas origens.

Tabela 1 - Principais componentes da escória presente no início da operação no forno panela, no contexto operacional da SN Maia, e sua potencial origem

Óxido	Origem
FeO	Matérias-primas, banho metálico
CaO	Cal (viva e dolomítica), e escória branca
SiO ₂	Desoxigenação do banho e areia de obturação do furo de sangria
MgO	Cal dolomítica, areia de obturação do furo de sangria, e refratário do cadinho
MnO	Desoxigenação do banho
P ₂ O ₅	Oxidação do fósforo da carga e residuais da sucata
Al ₂ O ₃ e Cr ₂ O ₃	Residuais da sucata

4. Forno-Panela

A operação no forno panela surgiu, inicialmente, pela necessidade imperativa do ajuste de temperatura previamente ao vazamento contínuo subsequente, permitindo, conseqüentemente, o pelo encurtamento da etapa de afinação primária no forno elétrico a arco. Atualmente, a produção de aço com recurso ao forno panela acarreta diversas vantagens, entre elas [32]:

1. Homogeneização da composição química do aço bem como da sua temperatura, promovida pelo borbulhamento de árgon, insuflado pelo fundo da panela, daí resultando igualmente uma decantação mais rápida das impurezas em suspensão, o que se reveste de enorme importância para a operação de vazamento contínuo subsequente;
2. Aumento da produtividade global, conseguido, indiretamente, quer pela melhoria da qualidade do aço e da conseqüente diminuição da taxa de refugo, quer pela gestão otimizada do tempo e recursos devido à elevada flexibilidade de operação.

4.1. Equipamento

O forno panela pode ser visto como uma versão, de dimensões mais reduzidas, do forno elétrico a arco, compreendendo também três elétrodos de grafite conectados a um transformador, igualmente trifásico, que opera sempre com corrente alternada.

O sistema compreende igualmente uma abóbada amovível, refrigerada a água, que cobre a panela apenas durante as diferentes etapas de afinação secundária, a fim de minimizar as perdas térmicas. Existe ainda um conjunto de outros equipamentos, secundários, mas essenciais ao forno panela, como o carro panela, os sistemas automáticos de adição de ferro ligas e fundentes, as aberturas para aspiração de gases e a porta de vigia para recolha de amostras, entre outros. Ao forno panela estão associadas cerca de oito painéis, para otimização dos ciclos de produção. Uma vez que uma das principais vantagens desta etapa do processo consiste no ajuste da composição química final do aço, há uma série de apetrechos para recolha de amostras de aço e de escória, e de diferentes lanças para medição da temperatura e do teor de oxigénio do banho. Apesar de apresentar algumas características semelhantes às do forno elétrico a arco, o forno panela não é basculante. Por sua vez, a sua parte inferior encontra-se munida de um bocal, cuja abertura é controlada por uma válvula, através do qual é injetado o árgon [16].

O forno panela, em condições normais de funcionamento, opera sempre a temperaturas elevadas (cerca de 1600°C), verificando-se assim um elevado desgaste do material refratário do seu revestimento. Desta forma, o seu revestimento compreende múltiplas camadas de materiais refratários distintos, com propriedades térmicas e químicas seleccionadas em conformidade com a composição química do aço e da escória envolvida. O material refratário, na zona da linha de escória é

essencialmente magnésítico. Devido à elevada reatividade característica desta zona, o desgaste do material refratário é consideravelmente superior ao do refratário das paredes e do fundo da panela. Por sua vez, o refratário que está em contacto direto com o aço é essencialmente dolomítico [33].

A duração de cada ciclo do forno panela oscila entre os 30 e os 45 minutos. A operação, assim como os rendimentos de adição dos elementos de liga, são fortemente influenciados por três fatores: agitação e temperatura do banho metálico, e volume de escória proveniente do forno elétrico [5].

Uma vez atingida a composição química final estipulada, o aço é vazado para uma bacia de distribuição, designada *tundish*, que tem como função assegurar uma alimentação contínua e regular das linhas de vazamento contínuo, atuando como *buffer* de alimentação de aço na altura da permuta de colheres de vazamento.

As linhas de vazamento contínuo estão equipadas, no seu topo, com lingoteiras, em cobre eletrolítico, de dimensões correspondentes às da secção dos biletos a produzir, que são fortemente refrigeradas por um fluxo de água que circula no interior das suas câmaras de refrigeração. Após a sua saída dessas lingoteiras, os biletos são intensamente arrefecidos por jatos de água, sob pressão. No final da solidificação, os biletos são cortados de acordo com os comprimentos estabelecidos, sendo posteriormente transferidos para uma zona de arrefecimento e armazenamento. Por fim, os biletos são encaminhados para o parque de semi-produtos da unidade de laminagem.

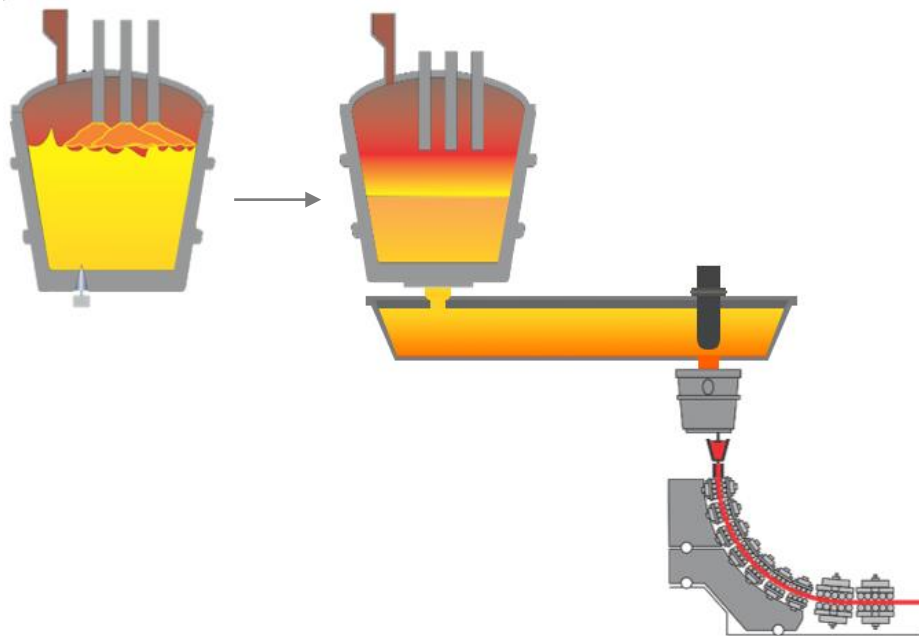


Figura 9 - Representação esquemática do processo no forno panela e do vazamento contínuo subsequente; adaptada de [34].

4.2. Afinação Secundária e Ajuste da Composição Química Final

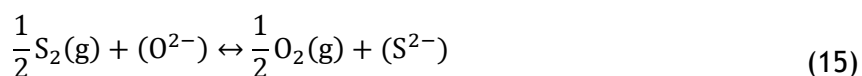
A afinação secundária no forno panela representa uma etapa crucial na produção de aço em aciaria elétrica, sendo que, na prática industrial, podem ser utilizados diferentes métodos e técnicas, de acordo com os equipamentos e tipo de aço a produzir. No caso da SN Maia, a classe de aço produzido não impõe o recurso a operações de desgaseificação. Assim, a operação no forno panela compreende a desoxigenação e dessulfuração finais do banho, o ajuste da composição final do aço, que pode potencialmente envolver uma descarburização parcial do aço.

4.2.1. Desoxigenação e Dessulfuração do banho metálico

O S é um elemento de cariz altamente pernicioso para o aço, designadamente, no que diz respeito às suas propriedades mecânicas. Devido à sua elevada afinidade química para o Fe, existe a tendência para a formação de FeS, um composto que potencia a fragilização a quente do aço, e altamente prejudicial para os processos de conformação a quente. O seu impacto pode ser atenuado pela adição de Mn ao banho metálico, promovendo a formação de MnS, que precipita na matriz e não nas fronteiras de grão (caso do FeS). No entanto, uma vez que o decréscimo de ductilidade é fortemente dependente da relação Mn/S, existem rácios ideais adotados no contexto operacional [5]. Em aços ao carbono, verifica-se, por exemplo, que, para rácios Mn/S inferiores a 20, ou um teor de S superior a 30 ppm, existe propensão à fragilização intergranular. Desta forma, a prática usual consiste em adicionar ao banho metálico SiMn, de forma a aumentar o rácio [35].

As condições propícias à remoção do S do banho de aço são opostas às de eliminação do P pelo que a etapa de dessulfuração é normalmente realizada no forno panela, a temperaturas um pouco mais elevadas e para um potencial químico de O₂ inferior ao da afinação no forno elétrico de fusão.

O poder dessulfurante de uma dada escória é aferido pela sua capacidade em fixar o S do aço sob a forma de sulfureto, segundo o equilíbrio [24]:



Foi assim estabelecido um índice para a capacidade de uma escória em fixar o S, sob a forma de sulfureto (*sulphide capacity*), Figura 10.a):

$$C_s = \% \underline{S} \times \frac{pO_2^{1/2}}{pS_2^{1/2}} \quad (16)$$

onde C_s representa a *sulphide capacity*, % $\underline{S}$ o teor de S do aço, e p_i a pressão parcial dos gases associados ao equilíbrio 16.

Os seus valores são apresentados normalmente sob a forma logarítmica, relacionando a *sulphide capacity* com a basicidade ótica (Λ) da escória (Figura 10.b):

$$\log C_s = \frac{22690 - 54640 \times \Lambda}{T} + (43,6 \Lambda - 25,2) \quad (17)$$

A basicidade ótica é um parâmetro que permite aferir a capacidade de um dado óxido em libertar eletrões, *i.e.*, o seu carácter básico, à luz da teoria iónica empregue na caracterização do comportamento das escórias.

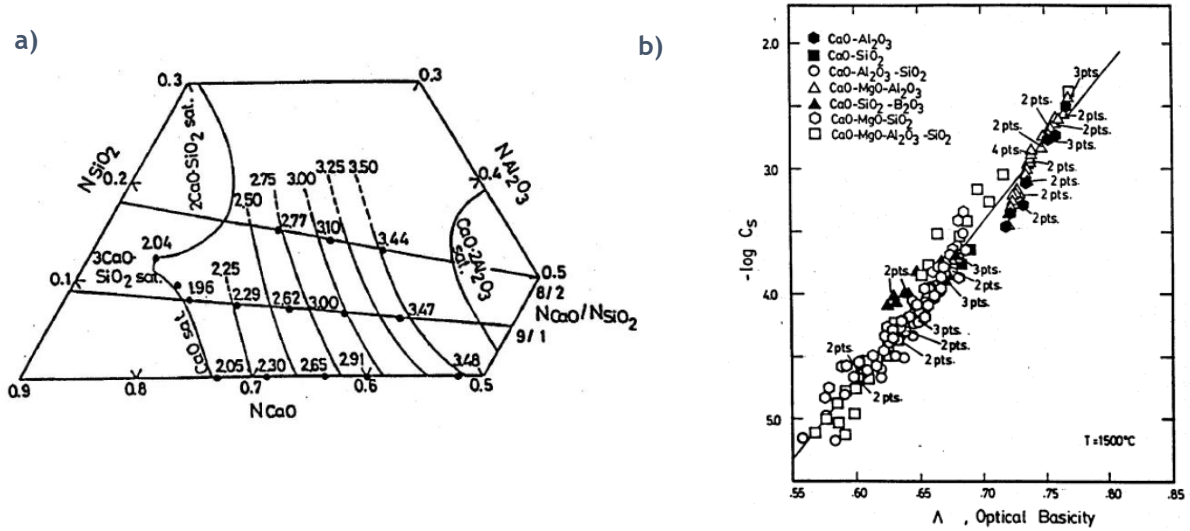


Figura 10 - Valores de $-\log C_s$ calculadas para escórias do sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ a), e correlação entre $-\log C_s$ e Λ para diferentes sistemas de escórias a 1500°C b) [24].

A capacidade dessulfurante de uma dada escória será tanto mais elevada quanto menos negativo for o valor de $\log C_s$, tendo sido estabelecida uma correlação entre a *sulphide capacity* (C_s) e o coeficiente de partição do S (L_s):

$$L_s = \frac{((\% S))}{\% \underline{S}} = C_s \times \frac{K}{\% \underline{O}} \quad (18)$$

em que $((\% S))$ representa o teor de S na escória, e % S e % O os teores de S e de O no aço, respetivamente, e K a constante de equilíbrio relativa à reação:



$$\log K = -\frac{935}{T} + 1,375 \quad (20)$$

De relevar que, a fim de se obter uma elevada taxa de dessulfuração de um dado aço, haverá que, para além de selecionar criteriosamente uma escória com

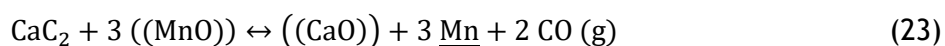
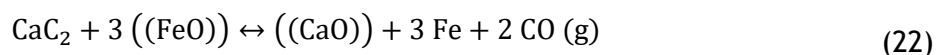
composição adequada (C_s favorável), satisfazer outros requisitos [36]:

1. Utilização de uma escória fortemente básica, sendo sugerida uma relação $CaO/SiO_2 > 3,5$, e fluída, através da adição de agentes fluxantes, e.g., CaF_2 , permitindo a ocorrência das reações de dessulfuração;
2. Baixo teor de O no aço líquido (≈ 10 ppm, correspondendo a um teor de FeO na escória $\approx 0,1\%$);
3. Elevada superfície de contacto entre a escória e o aço líquido;
4. Agitação e temperatura do banho metálico elevadas. Foi reportado que, para temperatura de operação na ordem dos 1580 a $1600^\circ C$, é possível obterem-se valores para L_s entre 100 e 165 . Em operações efetuadas sob vácuo, e com recurso à agitação do aço por insuflação de argon, é possível atingirem-se valores de $L_s > 250$.

A remoção do S pode ser efetuada em diferentes fases do processo de fabrico do aço. A sua principal premissa é uma escória que o possa absorver e também libertá-lo parcialmente para a atmosfera. Assim, assumindo que o CaO é o principal componente que confere à escória o seu carácter básico, podemos estabelecer a reação de dessulfuração segundo o equilíbrio [29]:

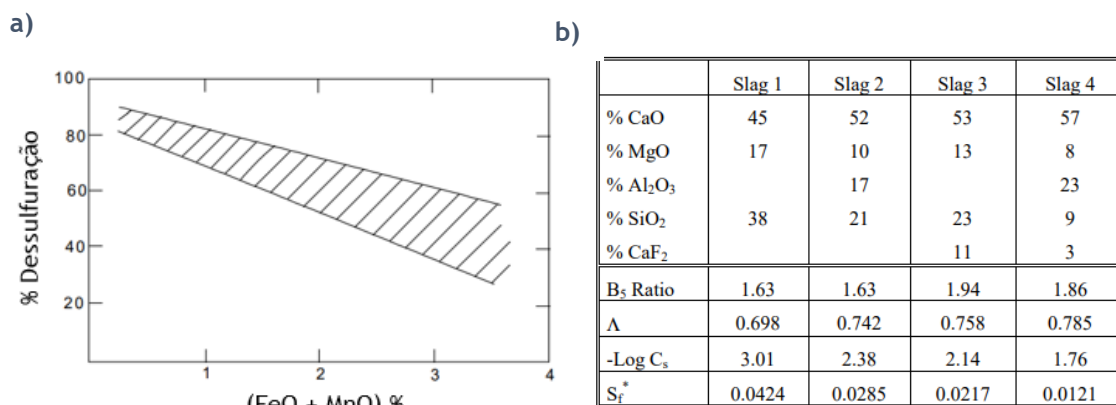


Para uma dessulfuração eficaz deve-se promover um deslocamento do equilíbrio no sentido direto (Equação 21). De um modo geral, é imposta uma diminuição dos teores dos óxidos metálicos da escória, ou seja, uma redução do potencial químico de O_2 , uma vez que escórias com teores elevados de FeO e MnO não são consideradas boas escórias redutoras [16]. A redução destes óxidos pode ser conseguida através de diferentes abordagens práticas, como pela adição de CaC_2 ao banho metálico, que procede segundo os equilíbrios representados pelas Equações 22 e 23, para o Fe e o Mn , respetivamente.



O efeito dos teores de FeO e MnO no grau de dessulfuração da escória encontra-se patente na Figura 11.a). De referir que o Mn associado ao equilíbrio 23 deve ser tido em consideração, aquando do ajuste da composição química final do aço, uma vez que, devido ao baixo potencial químico de oxigénio (40 a 50 ppm) e à presença de elementos com um poder desoxigenante mais elevado, como o Si , o rendimento do Mn no forno panela pode ser considerado $\approx 100\%$. O CaC_2 , como agente redutor, para além de reduzir o potencial de oxigénio da escória do forno panela, também reduz a perda dos elementos desoxigenantes por oxidação assim como o número de inclusões não metálicas. O produto da sua decomposição é o CaO ,

que aumenta a basicidade da escória, bem como, indiretamente, o grau de dessulfuração do aço. No entanto, a utilização de CaC_2 , quando em excesso, pode apresentar-se como uma desvantagem devido à incorporação de C no banho metálico, principalmente na produção de aços de baixo C.



$$B_s \text{ Ratio} = (\% \text{ CaO} + \% \text{ MgO}) / (\% \text{ SiO}_2 + \% \text{ Al}_2\text{O}_3 + \% \text{ CaF}_2 + \% \text{ FeO})$$

S_f^* - % S no aço, após dessulfuração. Os ensaios incidiram sobre uma carga de 100 ton. de aço e 1 ton. de escória

Figura 11 - Efeito dos teores de FeO e MnO da escória sobre a taxa de dessulfuração de um dado aço a), e composição de escórias, saturadas, a 1600°C, em CaO ou em CaO e MgO, utilizadas na dessulfuração de um aço b) [24].

O CaF_2 , por sua vez, é um fluxo bastante utilizado na afinação secundária no forno panela. Apesar, das suas inúmeras aplicações, a sua principal função consiste na alteração das propriedades das escórias, nomeadamente na temperatura de fusão e, conseqüentemente, na sua viscosidade. Desta forma, um ligeiro aumento do teor de CaF_2 reduz consideravelmente a temperatura de liquidus da escória [29, 37].

O seu impacto sobre a capacidade dessulfurante de uma escória está patente no quadro apresentado na Figura 11.b).

5. Modelo Teórico

A proposição desta dissertação foi o desenvolvimento, e posterior validação, de um modelo teórico que permitisse estimar a variação da composição química do sistema banho-escória ao longo de todo o processo de fabrico de aço na SN Maia, com vista a otimizar as adições efetuadas durante a afinação secundária no forno panela. Assim, a sua conceção foi inicialmente dividida em duas fases:

1. 1ª Fase - Afinação no forno elétrico a arco e de adição subsequente de desoxigenantes ao banho metálico, durante o vazamento para a panela. Era seu objetivo permitir estimar a composição química do sistema banho-escória, a montante do início da operação de afinação no forno panela, e validação do modelo para desvios entre as composições obtidas e as estimadas inferiores a 5%.
2. 2ª Fase - Afinação secundária no forno panela e respetivas adições para redução do potencial químico de oxigénio das escórias e desoxigenação, dessulfuração e ajuste de composição química final do aço e validação do modelo para desvios entre as composições obtidas e as estimadas inferiores a 5%.

Cada uma das fases compreendeu três etapas:

- a) Teórica - Descrição do processo e das respetivas etapas;
- b) Experimental - Postulado, procedimento e cálculos necessários para criação e desenvolvimento do modelo;
- c) Validação - Apresentação, discussão e validação de resultados.

5.1. 1ª Fase - Vazamento e Desoxigenação Primária do Banho

5.1.1. Operação No Forno Elétrico a Arco e Vazamento

A SN Maia produz diferentes tipos de aços com ligeiras variações nas especificações finais. Uma vez que existem diversas variáveis associadas a todo o processo, muitas das quais não serão tidas em consideração na presente Dissertação, seria moroso, numa primeira abordagem, a generalização de um modelo que se ajustasse a aços com composições químicas muito distintas. Desta forma, estabeleceu-se, inicialmente, que o trabalho experimental a desenvolver teria como base alguns aços de baixo C, com especificações finais idênticas, e cujos procedimentos de fabrico não apresentassem variações significativas.

A possibilidade de desenvolver um modelo para uma única especificação de aço não seria viável, quer a nível de representatividade da amostra, quer da rentabilidade da sua aplicação a nível da produção diária da empresa. Assim, o estudo incidiu sobre três aços de baixo teor em C, nomeadamente, ref.^{as} 718, 719 e 727 (especificações internas), com as composições químicas patentes na Tabela 2,

em que é apresentada igualmente a composição química visada para o aço, no final da afinação primária.

A diferença entre as composições relativas às três referências de aços reside meramente no teor final de Mn, essencialmente devido à variação das massas de SiMn e FeSi adicionadas durante o vazamento do forno elétrico para a panela. O teor de Si do aço, no final da etapa de afinação primária, é considerado residual devido à elevada afinidade deste elemento para com o oxigénio.

Tabela 2 - Composição química dos aços selecionados para o estudo e do aço, no final da afinação primária

Especificação final	Composição química (%)			
	C	Mn	Si	S
Forno elétrico	0,06 - 0,10	0,06 - 0,08	–	0,08
Aço ref ^a 718	0,20 - 0,22	0,80 - 1,20	0,10 - 0,25	< 0,050
Aço ref ^a 719	0,20 - 0,22	0,60 - 0,70	0,10 - 0,25	< 0,050
Aço ref ^a 727	0,20 - 0,22	0,50 - 0,60	0,10 - 0,25	< 0,050

Ao longo de toda a operação no forno elétrico a arco, são controlados diferentes parâmetros do processo (Figura 12.a)), nomeadamente, a temperatura e % $\underline{O}$ do aço. Para cada carga, realiza-se uma análise dos teores de Fe, Si e Ca - principais componentes da escória - por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, análise essa bastante rápida e realizada com um equipamento situado numa zona muito próxima do forno elétrico. Estes dados revelam-se de capital importância para o controlo do processo em tempo real.

Após fusão e afinação do banho metálico, procede-se ao vazamento, promovendo-se então a desoxigenação primária - 1^a fase de calmagem do aço - através de uma “receita” pré-definida de adições metálicas e não metálicas, de acordo com a especificação pretendida para o aço. Nesta fase, objetiva-se um determinado comportamento da escória, mormente em termos de viscosidade e saturação em CaO e MgO. Uma vez que o aço e a escória apresentam emissividades diferentes, é possível estimar, por recurso a câmaras termográficas de elevada resolução instaladas na cabine do forno elétrico, a fração de escória que é arrastada durante o vazamento (Figura 12.b), através de um sistema de deteção de escória - SDS (*Slag Detection System*). Posteriormente, é estimada a quantidade de escória transferida para a panela de vazamento, através da Equação 24:

$$\text{Massa escória total transferida (kg)} = \frac{\text{Escória média (\%)}}{100} \times \text{Massa final de aço vazado (kg)} \times \frac{\text{Escória transferida (\%)} \times 2,8 \text{ (kg/m}^3\text{)}}{\text{Aço transferido (\%)} \times 6,8 \text{ (kg/m}^3\text{)}} \times k \quad (24)$$

Para a desoxigenação primária dos aços em estudo, utiliza-se uma mistura de SiMn e FeSi; adiciona-se igualmente cal viva e cal dolomítica para promover a formação de escória. O controlo das massas de cada uma destas matérias-primas é realizado através de um sistema automático de pesagens dinâmicas.

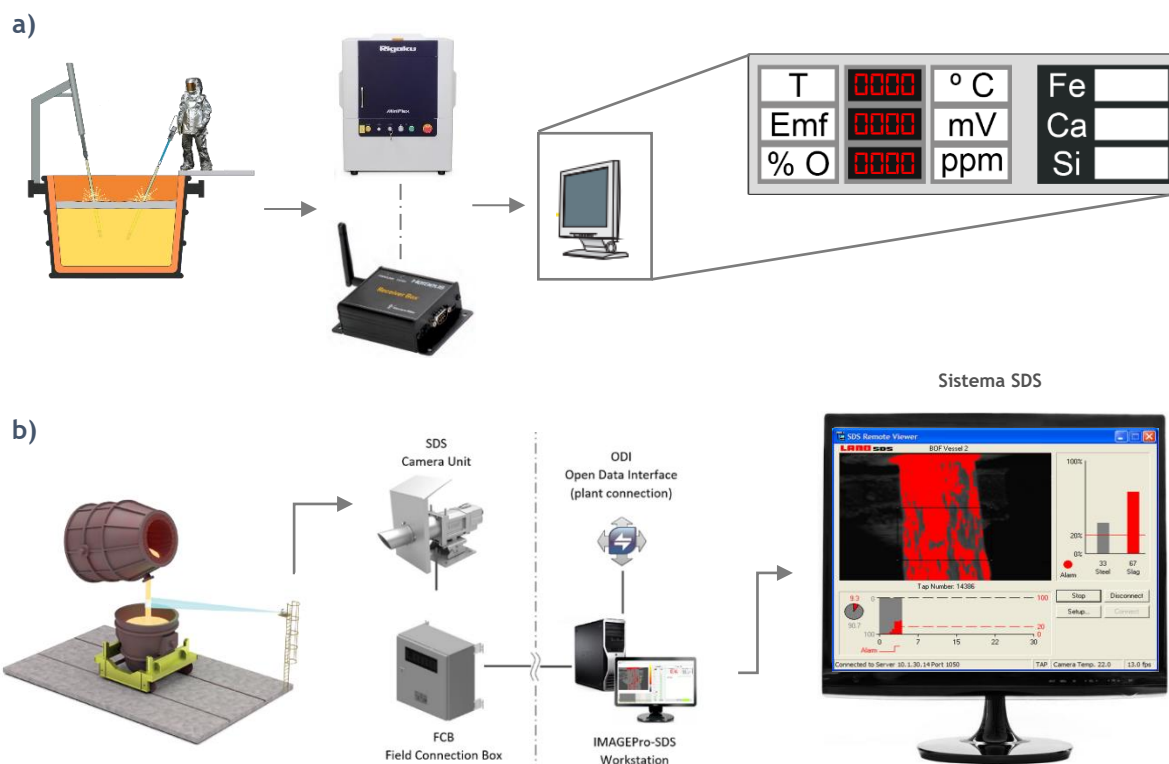


Figura 12 - Colheita de amostra de escória, e sistema de controlo de diferentes variáveis do processo no forno elétrico: temperatura e % O do aço e análise química da escória (a), e sistema de determinação da fração de escória transferida, por arrastamento para a panela de vazamento (b) [38, 39].

Durante o vazamento, também se adiciona uma determinada quantidade de recarburante - produto com elevado % C - a única matéria-prima que é adicionada ao banho metálico de forma manual. Na Tabela 3, são apresentados os valores médios das “receitas” de adições metálicas e não metálicas, para cada um dos aços do estudo. De referir que a massa de recarburante adicionada pode variar significativamente, sendo função do % C do aço no forno elétrico. Durante o vazamento, realiza-se a injeção de argon pela parte inferior da panela de modo a promover a homogeneização do banho metálico e a decantação de algumas inclusões que se encontram em suspensão no banho metálico.

Tabela 3 - Valores médios das massas das adições carregadas durante o vazamento do forno elétrico (adições de cal viva e cal dolomítica fixas)

Ref ^a aço	Adições (kg)					
	SiMn	FeSi	Cal viva	Cal dolomítica	Recarburante (1 saco ≈ 15 kg)	Olivina
718	≈ 1500	0			≈ 90	
719	≈ 900	≈ 100	300	100	≈ 60	80 - 90
727	≈ 800	≈ 150			≈ 75	

5.1.2. Etapa Experimental

A. *Postulado*

O desenvolvimento da 1ª fase do modelo teórico envolveu a análise da operação do forno elétrico a arco, seu vazamento e respectivas adições de forma a estimar a composição da escória a montante do início da afinação no forno panela. O modelo foi validado, considerando os seguintes pressupostos:

1. O aço e a escória são considerados os únicos componentes do sistema;
2. O aço é uma solução diluída de C, Mn, Si e O em Fe;
3. Após as adições, a escória resultante é constituída, essencialmente, por óxidos de Fe, Ca, Si, Al, Mn, Mg e Cr. A presença de algum destes elementos sob a forma de outros compostos - fluoretos, sulfuretos ou silicatos - não será considerada. Admite-se que estes óxidos representam, cerca de 90 a 95% da massa total da escória após vazamento do forno elétrico;
4. A variação dos teores de Mn e Si, (ΔMn e ΔSi), no aço que irá ser afinado no forno panela, advém das adições de SiMn e FeSi realizadas durante a etapa de desoxigenação primária; por sua vez, a variação do teor de C é induzida pelo % C do recarburante e das ferro-ligas adicionadas;
5. Todos os óxidos presentes na escória provêm de:
 - Adições não metálicas: cal viva, cal dolomítica e recarburante;
 - Adições metálicas: SiMn e FeSi;
 - Escória transferida do forno elétrico;
 - Areia utilizada para a obturação do furo de sangria.
6. O desgaste sequencial dos materiais refratários do forno elétrico não é considerado¹²;
7. Relativamente às demais variáveis com menor impacto e/ou cuja grandeza seja impossível de obter, fixaram-se valores compatíveis com o processo, e.g., a massa total de aço produzida = 122 000 kg, por fornada.

B. *Procedimento*

De forma a validar o modelo teórico, foram recolhidas cerca de 50 amostras dos aços em estudo. Cada amostra foi caracterizada pelos seguintes dados:

1. Composição química do aço no forno elétrico, nomeadamente, teores dos principais elementos de liga de controlo, C e Mn, assim como teor de O (ppm). Para as medições do teor de O e da temperatura do aço utilizou-se o equipamento da *Heraeus Electro-Nite Multi Lab III* (e respetivas lanças);
2. Média móvel da composição química das escórias relativas aos últimos três vazamentos consecutivos do forno elétrico, nomeadamente, teores de Fe,

¹² As camadas dos revestimentos refratários do forno elétrico são substituídas conforme o desgaste evidenciado do operador. Uma vez que o desgaste não é uniforme, o cálculo de uma perda refratária constante por ciclo de operação é dificultado.

Ca e Si, determinados no Espectrómetro de Fluorescência de Raios-X, modelo *Rigaku NE QC*, instalado na cabine de controlo do forno elétrico (*análise rápida*). As amostras de escória foram previamente moídas e analisadas com recurso a um filme *3517 Mylar* de 6 μm . Utilizou-se um valor da média móvel por questões de representatividade amostral, devido à baixa variação da composição química da escória ocorrida entre vazamentos consecutivos [40];

3. Massa de escória transferida durante o vazamento. A estimativa da fração de escória foi obtida com recurso ao *software AMETEK LAND* [39]; massas de recarburante e ferro-ligas adicionadas durante o vazamento, e massa de areia do furo EBT transferida para o aço;
4. Composição química do aço à chegada ao forno panela, nomeadamente, teores de C, Mn e Si, e de $\underline{Q}$ (ppm), e respetiva temperatura. Para Esta etapa utilizou-se um espectrómetro de emissão ótica, modelo *SPECTROLAB*;
5. Composição química da escória, no início da operação no forno panela, obtida por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, modelo *ARL™ OPTIM'X WDXRF*, do Departamento de Qualidade da empresa. As amostras de escórias foram moídas a uma granulometria inferior a 100 μm , misturadas com um ligante - *Boreox* ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) - na proporção mássica de 9:1 e, finalmente, prensadas.

C. Modelo para o cálculo das adições

A composição química da escória, à chegada do forno panela, foi estimada para os principais óxidos em estudo, nomeadamente, FeO, CaO, SiO_2 , MnO, MgO, Al_2O_3 e Cr_2O_3 . A metodologia utilizada para todos os cálculos associados à 1ª fase do modelo teórico é descrita de seguida:

C.1. Estimativa da composição química da escória do forno elétrico

Tendo por base a média móvel da composição química (teores de Fe, Ca e Si) das escórias dos últimos três vazamentos consecutivos, estimaram-se os teores de Mn, Mg, Al e Cr presentes na escória, sob a forma de óxidos, aferindo-se, como contribuição dos sete elementos para a quantidade global de escória, um valor médio de aproximadamente 95%. Os restantes 5% não foram considerados, representando outros elementos presentes na escória em teores diminutos. Os teores de Mn, Mg, Al e Cr foram estimados, para todas as amostras de escória, a partir da Equação 25 ¹³:

¹³ As equações foram desenvolvidas para os seguintes conjuntos e respetivos índices:

$C_{slag} = \{\text{FeO}, \text{CaO}, \text{SiO}_2, \text{MnO}, \text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3\}$ – Conjunto de x componentes da escória em estudo

$M = \{\text{Fe}, \text{Ca}, \text{Si}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Cr}\}$ – Conjunto de m elementos correspondentes aos compostos presentes no sistema

$R = \{\text{Fe}, \text{Ca}, \text{Si}\}$, $M' \subset M$ – Subconjunto de r teores elementares, obtidos por análise rápida, relativos ao conjunto M

$E = \{\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Cr}\}$, $E \subset M$ – Subconjunto de i teores elementares médios relativos ao conjunto M

$N = \{1, \dots, n\}$ – Conjunto de n amostras

$$\sum_{n \in N} \sum_{M_x O_y = 1}^{M_x O_y} \Delta((M_x O_y)) \approx 95 \% \text{ da escória} \quad (25)$$

$$\sum_{n \in N} \sum_{m=(Mn, Mg, Al, Cr)}^m TE_m = TM_i \times \frac{95\% - \sum_{r=1}^r \sum TAR_{m'}}{\sum_{i=1}^i \sum TM_i} \quad (26)$$

TE	Teor elementar estimado
TM	Teor elementar médio
TAR	Teor elementar obtido por análise rápida
$M_x O_y$	Óxido presente na escória
M	Elemento

Após o cálculo da composição, em termos elementares, da escória, efetuou-se a sua conversão para óxidos, segundo as Equações 29 e 30.

$$\sum_{M_x O_y = 1}^{M_x O_y} \Delta((M_x O_y))_{\text{conversão } El > O_x} = TE_m \times \left(\frac{MM_{M_x O_y}}{MM_M} \right)_m \times \frac{95}{\sum_{m=1}^m \left(M \times \frac{MM_{M_x O_y}}{MM_M} \times k \right)_m} (\%) \quad (27)$$

$$\sum_{n \in N} \text{Escória FE (kg)} = \sum \Delta((M_x O_y))_{\text{conversão } El > O_x} \quad (28)$$

MM	Massa molar
k	Coefficiente estequiométrico

C.2. Estimativa da composição química da escória após vazamento

Posteriormente, calculou-se a massa dos óxidos presentes na escória após vazamento (Escória AV) do aço do forno, *i.e.*, dos óxidos da escória do forno elétrico que foi arrastada durante o vazamento, da areia de tamponamento do furo EBT e das adições de cal viva, cal dolomítica e recarburante (Equação 32).

$$\sum_{M_x O_y \in C_{slag}} \Delta((M_x O_y))_{\text{vazamento}} = Qt \text{ Escória FE} \times ((M_x O_y))_{\text{conversão } El > O_x} + M_x O_{y \text{ cal viva}} + M_x O_{y \text{ cal dolomítica}} + \quad (29)$$

$$M_x O_{y \text{ areia furo EBT}} + M_x O_{y \text{ recarburante}} \quad (30)$$

$$\sum_{n \in N} \text{Escória AV (kg)} = \sum_{M_x O_y = 1}^{M_x O_y} \Delta((M_x O_y))_{\text{vazamento}}$$

Tabela 4 - Composição química média das matérias-primas adicionadas durante o vazamento do aço do forno elétrico, segundo os dados disponibilizados pelos fornecedores (não são especificados os teores inferiores a 1%)

Adições	Composição química média (% p.)						
	Si	Mn	C	Fe	SiO ₂	CaO	MgO
SiMn	≈ 16	≈ 66	≈ 2	restante			
FeSi	≈ 75			restante			
Recarburante			≈ 88				
Olivina					≈ 45		≈ 45
Cal viva					≈ 1	≈ 90	≈ 1
Cal dolomítica					≈ 1	≈ 58	≈ 31

A Tabela 4 apresenta a composição química média das adições metálicas e não metálicas, segundo os dados disponibilizados pelos fornecedores. Apesar das matérias-primas terem proveniências distintas, e, conseqüentemente, apresentarem ligeiras diferenças entre as suas especificações, considerou-se, para uma mesma adição, uma composição química fixa. Uma vez que a composição química do recarburante é extremamente variável, não foram tidos em consideração os teores de voláteis e de cinzas.

C.3. Cálculo do rendimento de adição de Si no vazamento

As variações (ΔM) dos teores dos elementos de controlo da composição química do aço no forno panela - C, Si e Mn - são função das massas das adições para desoxigenação primária e dos respetivos rendimentos de adição.

No caso do Si, tal como já referido, o seu teor no aço do forno elétrico de fusão foi considerado residual.

$$\Delta C_{aço} = C_{inicial\ FE_i} \times m_{total\ aço\ vazado} + C_{recarburante_vaz} + C_{SiMn_vaz} \quad (31)$$

$$\Delta Mn_{aço} = Mn_{inicial\ FE_i} \times m_{total\ aço\ vazado} + Mn_{SiMn_vaz} \quad (32)$$

$$\Delta Si_{aço} = Si_{FeSi_vaz} + Si_{SiMn_vaz} \quad (33)$$

Por sua vez, os rendimentos de adição, $\eta(M)_{prático\ vazamento}$, foram determinados a partir das Equações 34 e 35.

$$M_{previsto\ aço\ início\ FP} (\%) = \frac{\Delta M_{aço}}{m_{total\ aço\ vazado}} \quad (34)$$

$$\eta(M)_{prático\ vazamento} (\%) = \frac{M_{previsto\ aço\ início\ FP}}{M_{1^a\ amostra\ de\ aço\ FP}} \quad (35)$$

As variações dos teores de SiO_2 e MnO na escória, após desoxigenação do banho metálico, foram determinadas a partir das Equações 36 e 37.

$$((SiO_2))_{desoxigenação\ primária} = \Delta Si_{aço} \times (1 - \eta_{(Si)}_{prático\ vazamento}) \times \frac{MM_{SiO_2}}{MM_{Si}} \quad (36)$$

$$((MnO))_{desoxigenação\ primária} = \Delta Mn_{aço} \times (1 - \eta_{(Mn)}_{prático\ vazamento}) \times \frac{MM_{MnO}}{MM_{Mn}} \quad (37)$$

C.4. Cálculo da composição química da escória após desoxigenação primária do aço

A composição química da escória, no início da operação de afinação do aço no forno panela (Escória Início FP) foi estimada a partir do somatório:

$$\sum_{n \in N} Escória\ início\ FP = \left(((SiO_2))_{desoxigenação\ primária} + ((MnO))_{desoxigenação\ primária} + Escória\ AV \right)_n \quad (38)$$

5.2. 1ª Fase - Apresentação e Discussão de Resultados

A Figura 13 apresenta os desvios obtidos entre os teores de FeO, SiO₂, CaO e MnO, em 19 amostras de escórias recolhidas no início da operação de afinação do aço no forno panela¹⁴, determinados no laboratório do Departamento de Qualidade da empresa e os estimados a partir do modelo desenvolvido.

Como se pode observar, os resultados apresentam elevada dispersão e bastante heterogénea, podendo-se verificar uma maior irregularidade nos desvios registados para os teores de SiO₂ e CaO.

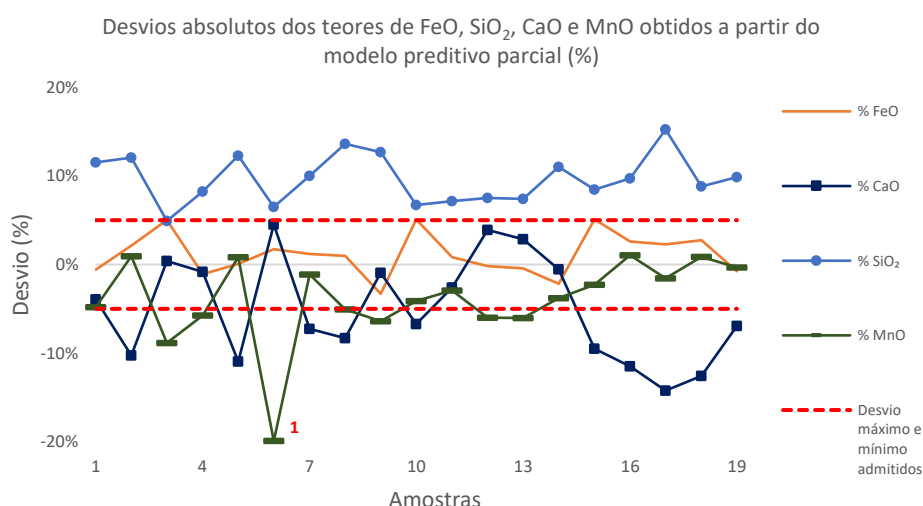


Figura 13 - Análise comparativa entre os teores de FeO, CaO, SiO₂ e MnO, determinados em laboratório e os estimados a partir do modelo preditivo inicial, em amostras de escória recolhidas no final do vazamento do aço para a panela.

Relativamente ao teor de FeO, os desvios mais acentuados foram apenas registados em amostras dos vazamentos em que não foi detetada qualquer transferência de escória do forno de fusão para a panela, o que pode ser perfeitamente justificado pelo facto do modelo apenas tomar em consideração, nesta 1ª fase, o FeO da escória que foi arrastada durante o vazamento.

Por sua vez, os desvios associados ao teor de MnO apresentam menor dispersão, com os teores estimados ligeiramente inferiores aos determinados experimentalmente. As maiores dispersões estão associadas às amostras caracterizadas por elevados rendimentos de adição de Mn ($\eta(\text{Mn})$) no vazamento - superiores a 97% - o que sugere que o modelo, aquando da previsão de elevados $\eta(\text{Mn})$, estima uma quantidade de MnO na escória muito reduzida e até mesmo negativa. Por exemplo, o ponto 1 do gráfico patente na Figura 13, representa uma amostra com $\eta(\text{Mn}) = 111\%$. Esta amostra, relativa ao início da afinação no forno

¹⁴ A análise das escórias por espectrometria de fluorescência foi alterada no decorrer do trabalho experimental face a algumas incongruências, entretanto detetadas. Os primeiros resultados das análises foram obtidos a partir de curvas de calibração elaboradas pelo Departamento de Qualidade da SN Maia. Por sua vez, os resultados de análise que constam desta discussão foram obtidos pelo software de análise UniQuant - eficaz na análise de amostras sem padrões disponíveis - após vários ajustes da quantidade de ligante adicionada.

panela, apresentou um teor de Mn superior ao previsível, tendo em atenção as adições de SiMn efetuadas durante o vazamento, o que indicia que poderá ter ocorrido um erro na determinação do teor de Mn na amostra de aço do forno elétrico, ou até mesmo de amostragem.

Os teores de SiO₂ estimados para as várias amostras apresentaram-se, por sua vez, bastante superiores aos obtidos em laboratório. Uma vez que a quantidade total de SiO₂ é fortemente influenciada pela quantidade de SiO₂ resultante da desoxigenação do banho metálico, assumiu-se, logo à partida, que a principal causa desses desvios era o cálculo do $\eta(\text{Si})$ para o vazamento (Figura 14). Efetivamente, da análise dos resultados, constatou-se que cerca de 65% dos desvios registados para o teor de SiO₂ têm origem no valor de $\eta(\text{Si})$. Ora, atendendo a que esse rendimento é estimado a partir do % Si do aço à chegada ao forno panela, admite-se que a principal causa para a ocorrência de desvios tão acentuados no teor de SiO₂ se deva a uma homogeneização deficiente do banho metálico aquando da recolha da 1ª amostra no forno panela.

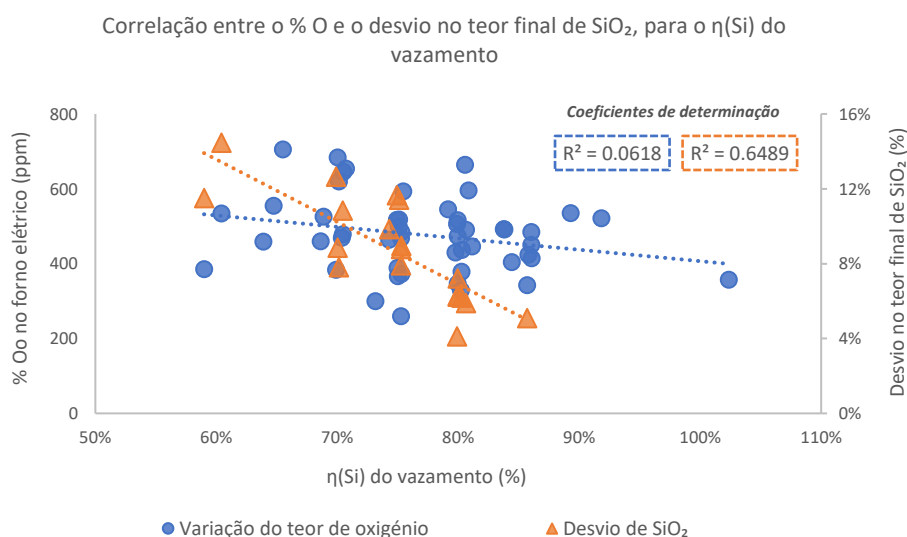


Figura 14 - Correlação entre os desvios registados para os teores finais de SiO₂ (estimados e experimentais) e o % O no aço do forno elétrico, para o $\eta(\text{Si})$ do vazamento.

A disparidade entre os teores finais de SiO₂ induz variações bastante significativas nos desvios registados para os teores dos restantes componentes da escória, principalmente para os óxidos que apresentam elevado teor, como é o caso do CaO. De facto, apesar de se considerarem entradas fixas de cal viva e de cal dolomítica em todas as cargas, os desvios associados à presença deste óxido na escória, contrariamente ao esperado, foram bastante irregulares.

Relativamente aos teores de MgO, Al₂O₃ e Cr₂O₃, todas as amostras apresentaram, de um modo geral, desvios dentro do intervalo de validação admitido (Figura 15).

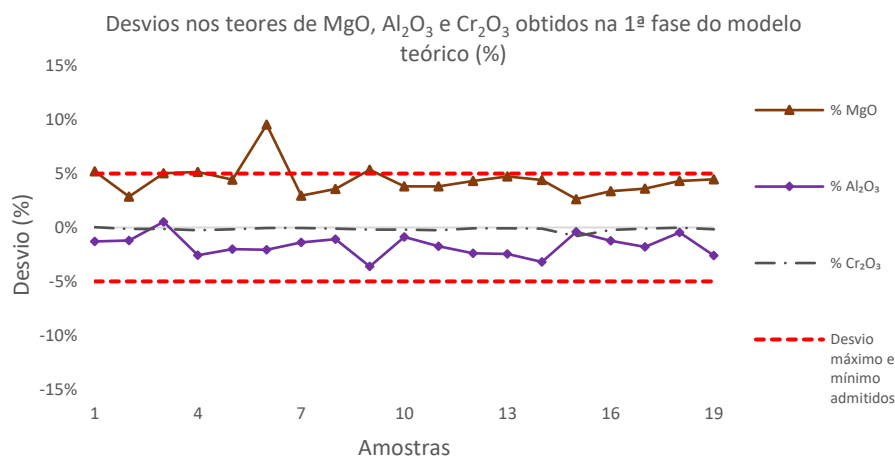


Figura 15 - Análise comparativa entre os teores de MgO , Al_2O_3 e Cr_2O_3 , determinados experimentalmente e os estimados a partir do modelo preditivo inicial.

Posteriormente, através de um diagrama de causa-efeito, compilaram-se as potenciais causas associadas aos desvios. A Figura 16 apresenta o diagrama de Ishikawa elaborado para o efeito. Destas, decidiu-se estudar as causas associadas a possíveis erros de medição, equipamento e metodologia, uma vez que as restantes seriam de abordagem e controlo complexos.

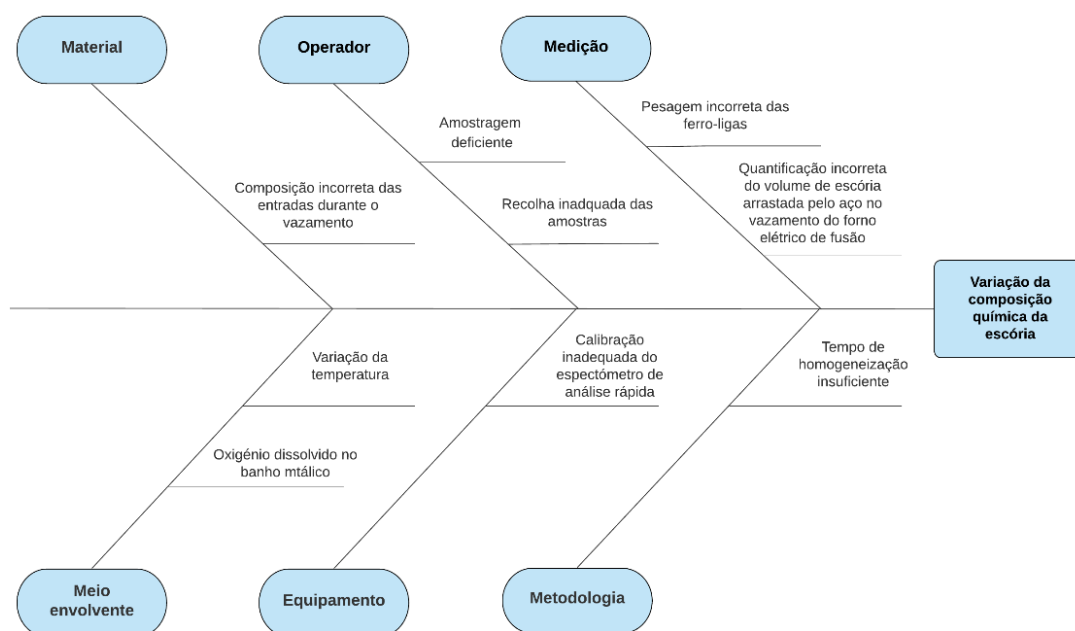


Figura 16 - Diagrama de causa-efeito sobre as potenciais causas indutoras de desvios na análise da composição química da escória.

Em primeiro lugar, no que diz respeito à potencial causa “composição incorreta das entradas durante o vazamento”, decidiu-se analisar, igualmente por espectrometria de fluorescência de raios-X, a areia utilizada no tamponamento do furo de sangria EBT uma vez que representava o único material de que não se dispunha de qualquer especificação oriunda dos fornecedores. No entanto,

constatou-se de imediato que a sua composição não tinha incidência significativa sobre os desvios registados.

Em relação às causas categorizadas nos equipamentos de medição, nomeadamente, má calibração do espectrómetro de análise rápida do forno elétrico, optou-se por analisar a composição química de oito amostras de escória do forno elétrico pelo equipamento de espectrometria de fluorescência de raio-X do laboratório do Departamento de Qualidade da empresa. Para essas amostras, os teores estimados, com base no modelo, apresentaram diferenças inferiores a 1,5% relativamente aos obtidos experimentalmente. Descartou-se, desta forma, a hipótese de uma calibração deficiente do espectrómetro utilizado na análise rápida das amostras, junto ao forno de fusão, o que permitiu validar a metodologia seguida para a conversão elementar teórica efetuada no modelo teórico (Anexo A).

Uma vez que o principal fator associado a estes desvios era o $\eta(\text{Si})$ do vazamento, analisou-se a potencial correlação entre a sua variação e alguma variável do processo, nomeadamente: % O do aço no final da afinação no forno elétrico de fusão, variação desse teor durante o vazamento do aço para a panela, e respetiva temperatura¹⁵. No entanto, não foi possível estabelecer qualquer correlação entre essas variáveis.

Finalmente, através de diferentes estimativas, averiguou-se a viabilidade de algumas entradas do modelo teórico, nomeadamente a má calibração da balança de pesagem das ferro-ligas e da cal, a quantificação incorreta do volume de escória arrastada ao longo do vazamento do aço para a panela e o tempo de homogeneização do banho metálico insuficiente poderem justificar os desvios registados (Figura 13), sobretudo para os teores de SiO_2 da escória.

Tabela 5 - Potenciais causas indutoras dos desvios registados e respetivas ações corretivas

Causas	Potenciais ações corretivas
Avaliação incorreta do volume de escória arrastada durante a sangria do forno elétrico.	Validação do modelo para massas de entrada de escória superiores e inferiores (+10% e -10% de escória arrastada no vazamento para a panela) à massa total de escória no forno panela.
Pesagem deficiente das adições de cal e de ferro-ligas	Validação do modelo para massas de entrada de cal e ferro-ligas superiores e inferiores (+10% e -10% do peso total considerado).
Tempo de homogeneização curto	Validação do modelo para amostras relativas a tempos de homogeneização superiores.

Para todas as simulações efetuadas para possíveis correções de erros de pesagem, não se obtiveram resultados conclusivos nem melhorias significativas para os desvios dos teores de FeO , CaO , SiO_2 e MnO da escória; aliás, até se verificou um aumento do grau de heterogeneidade para esses desvios. Os melhores resultados

¹⁵ Foram registadas algumas variações de temperatura - diferença entre a temperatura à saída do forno elétrico e no início da afinação do forno panela -, pelo que o estudo desta variável não foi aprofundado na presente Dissertação, essencialmente, devido à elevada incerteza associada aos equipamentos de medição.

foram obtidos para simulações de variação das quantidades totais de cal viva, cal dolomítica e ferro-ligas. No entanto, o aumento exponencial dos teores de MnO estimados invalidou esta possibilidade.

A última abordagem incidiu sobre o momento da amostragem no forno panela. Foram recolhidas quatro amostras, tendo-se analisado a influência de um alargamento do tempo de homogeneização sobre a composição química da escória no início da operação no forno panela, tendo sido adicionada uma pequena quantidade de CaF_2 , já no forno panela, de modo a aumentar a fluidez da escória.

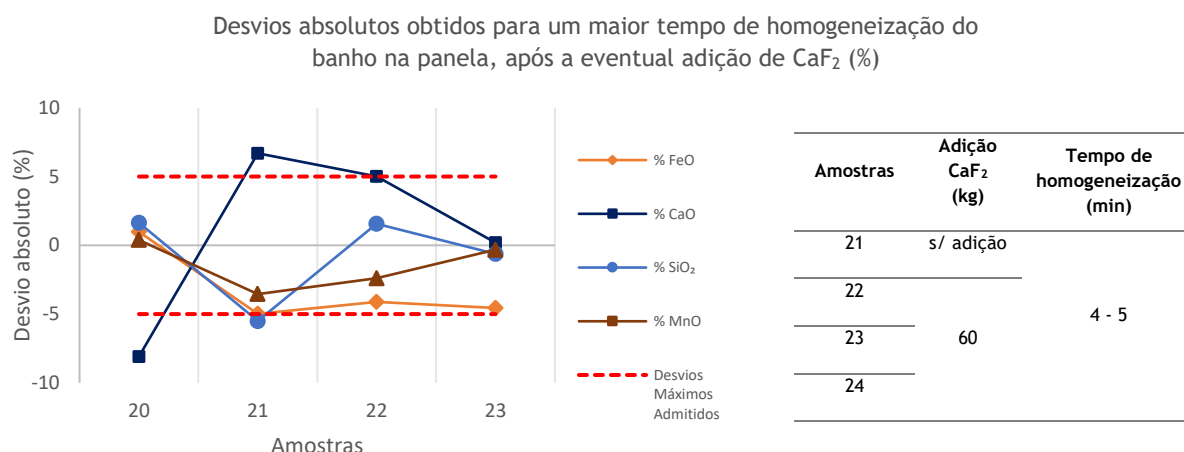


Figura 17 - Desvios registados entre os teores (estimados e experimentais) de FeO, CaO, SiO_2 e MnO de amostras de escória recolhidas ao fim de diferentes períodos de homogeneização no forno panela, e envolvendo a eventual adição de CaF_2 a fim de aumentar a sua fluidez

Da análise da Figura 17, conclui-se que o tempo de homogeneização do banho metálico tem grande incidência sobre a composição química da escória (foram obtidos desvios dentro do intervalo admitido para o teor dos outros óxidos). No entanto, por questões operacionais relacionadas com o tempo do processo, não é possível, a nível industrial, retardar as adições no forno panela. Desta forma, decidiu-se estabelecer um modelo preditivo global, em que não existissem erros associados a problemas de homogeneização do banho metálico, através de uma estimativa da composição química da escória no fim do processo, uma vez efetuadas todas as adições no forno panela.

5.3. 2ª Fase - Redução do Potencial Químico da Escória, Dessulfuração e Acerto da Composição Química Final do Aço

5.3.1. Operação no Forno Panela

A operação no forno panela envolve, essencialmente, a desoxigenação final do banho - 2ª etapa de calmagem -, a dessulfuração e o acerto da composição química final do aço. Para a sua concretização, é adicionada a “receita” de recarburante e de ferro-ligas restante. Na SN Maia, esta operação é faseada (Figura 18), compreendendo, geralmente, quatro etapas de adições, sendo necessária, em

alguns casos, uma quinta. Cada fase no forno panela é denominada por passo operacional.

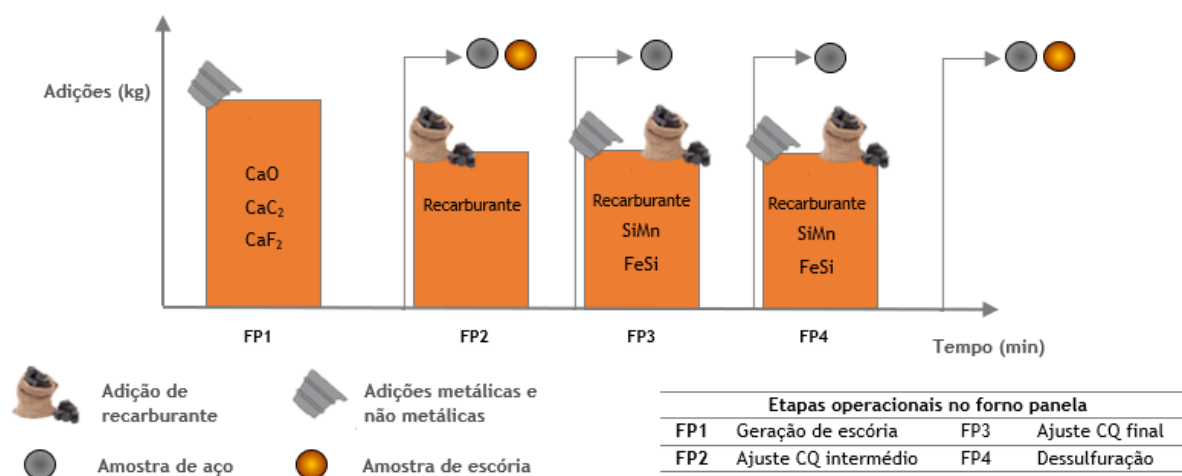


Figura 18 - Etapas operacionais no forno panela para as referências de aço do estudo.

Inicialmente, previamente à recolha de qualquer amostra de escória, introduzem-se um conjunto de adições não metálicas, nomeadamente, uma “receita” de CaO e CaF₂, para a geração de uma escória suficientemente fluida, e de CaC₂ a fim de promover uma redução do potencial químico do oxigénio da escória necessária à dessulfuração do aço. Contrariamente às restantes adições efetuadas no forno panela, a “receita” de adições não metálicas iniciais é aproximadamente fixa, podendo apresentar algumas *nuances* de acordo com o tipo de matéria-prima utilizada¹⁶. A 1ª amostra de aço é recolhida após 5-7 minutos das primeiras adições de forma a permitir a homogeneização do aço líquido. Cada passo operacional encontra-se caracterizado por um intervalo de composição química, determinado por um teor mínimo, máximo e objetivo para cada elemento de liga. As adições metálicas e de recarburante promovidas na etapa FP2 e doravante são efetuadas de forma a atingir o teor objetivo estabelecido de cada elemento, para cada passo operacional (Tabela 6). O teor objetivo por passo mantém-se de forma a proporcionar uma composição química que garanta uma maior regularidade nas características mecânicas do produto final.

Particular atenção é dada às adições efetuadas durante a etapa FP2 (Figura 18) uma vez que, durante esta etapa, a composição química do banho poderá não ser suficientemente homogénea. Assim, mesmo que os teores de Si e Mn do aço apresentem valores inferiores ao mínimo especificado para a composição química intermédia pretendida, não se promovem, de um modo geral, adições metálicas. Paralelamente, é esperado um aumento do teor de Mn devido à reação do CaC₂ com o MnO presente na escória, que ocorre normalmente ao fim de 4-5 minutos de operação, *i.e.*, após a recolha da 2ª amostra.

¹⁶ O CaF₂ apresenta um comportamento muito heterogéneo de acordo com o seu grau de pureza e granulometria; no caso da adição de um CaF₂ com baixo grau de pureza e granulometria elevada, haverá que aumentar a massa dessas adições.

Tabela 6 - Estimativa da composição química pretendida para cada passo operacional, para o aço ref.^a 727, através de coeficientes práticos

	Mn (%)			Si (%)			C (%)		
	Mínimo	Objetivo	Máximo	Mínimo	Objetivo	Máximo	Mínimo	Objetivo	Máximo
Especificação final	0.50	0.52	0.60	0.10	0.13	0.25	0.20	0.21	0.22
Coeficientes práticos FP2	0.90	0.92	0.93	1	1	1	0.8	0.85	0.85
CQ intermédia pretendida	0.45	0.48	0.56	0.10	0.13	0.25	0.16	0.17	0.19
Coeficientes práticos FP3 e FP4	1.4	1	97	1.2	1	0.96	1	1	1
CQ final pretendida	0.52	0.52	0.58	0.12	0.12	0.24	0.20	0.21	0.22

As adições para acerto da composição química do aço são promovidas de acordo com as diferentes amostras recolhidas, consecutivamente, ao longo de toda a operação no forno panela. De acordo com a composição do aço, o sistema sugere quais as adições ótimas para se obterem as especificações do aço para cada passo, segundo uma base de dados compreendendo diferentes “receitas” de adições. Estas adições são sugeridas, com base na composição química de uma escória-padrão, para cada especificação de aço a ser produzido. Na prática, o sistema não toma em consideração a composição efetiva do sistema banho-escória, do vazamento anterior. A incerteza associada à composição e quantidade de escória, no início da operação no forno panela, ditam, mais uma vez, a relevância desta Dissertação.

A Tabela 7 apresenta impacto, adotado pelos operadores para as principais adições metálicas, efetuadas no forno panela, sobre a composição química do aço.

Tabela 7 - Variações, adotadas pelos operadores do forno panela, da composição química do aço no forno panela após adições

Adições para 122 000 kg aço	Variação da composição química do aço após adições (%)
100 kg FeMn	↑ 8 pts. Mn + ↑ 2 pts. C
100 kg SiMn	↑ 8 pts. Mn + ↑ 2 pts. Si
100 kg FeSi	↑ 10 pts. Si

Obs: ↑ 1 ponto (pt.) ⇔ ↑ 0,01%, para cada um, dos elementos do banho metálico

O sucesso de toda a operação no forno panela, para além da estimativa da composição química da escória, depende fortemente da experiência dos operadores. De realçar que, quando a composição da escória apresenta, no início da operação no forno panela, desvios acentuados relativamente à estimada pelo sistema, as variações de composição patentes na Tabela 7 sofrem alterações em termos dos seus valores.

Por sua vez, a Tabela 8 apresenta a composição química média das adições não metálicas efetuadas no forno panela bem como do respetivo revestimento refratário (apresentam-se, no Anexo D, os cálculos relativos ao seu desgaste), segundo os dados disponibilizados pelos fornecedores. Apesar das diferentes

proveniências das matérias-primas, consideraram-se valores de composição média. Referencia-se, inclusive, a perda sequencial de material refratário por ciclo de operação, descrita com maior detalhe no Anexo D. As composições químicas das restantes adições, utilizadas no forno panela, encontram-se patentes na Tabela 4.

Tabela 8 - Composição química média das adições não metálicas utilizadas no forno panela bem como do respetivo revestimento refratário, segundo os dados disponibilizados pelos fornecedores (teores inferiores a 1% não são especificados)

Adições	Composição química média (% p.)		
	CaO	CaF ₂	MgO
CaF ₂	-	≈ 92	-
CaC ₂	≈ 65	-	-
Magnesite	-	-	≈ 95
Dolomite	≈ 60	-	≈ 30

5.3.2. Etapa Experimental

A. Postulado

Atendendo à heterogeneidade da composição química das amostras de escória, no início da operação no forno panela, decidiu-se aperfeiçoar o modelo desenvolvido com base no rendimento global de adição de Si, $\eta(\text{Si})$ global.

O desenvolvimento da 2ª fase do modelo teórico compreendeu assim uma análise detalhada da operação no forno panela e respetivas adições utilizadas para a afinação secundária do aço. O modelo foi validado, considerando os pressupostos 1, 2 e 7 da 1ª fase de desenvolvimento do modelo teórico, bem como os pressupostos seguintes:

1. A escória resultante, após as adições promovidas no forno panela, é constituída, essencialmente por Ca, Si, Al, Mg, F e S, sob a forma de óxidos (e, no caso do Ca, sob a forma de CaF₂ e CaS). Admite-se que estes componentes representam, aproximadamente, 95 - 98% da massa de escória final. A presença de FeO e MnO deverá ser inferior a 1% devido à sua redução pelo CaC₂ adicionado. Assim, o modelo não considerará a presença de FeO e MnO na escória final;
2. Todos os óxidos/fluoretos presentes na escória provêm de:
 - Adições não metálicas: cal viva, CaF₂, CaC₂ e recarburante;
 - Adições metálicas: SiMn e FeSi;
 - Escória transferida do forno elétrico;
 - Desgaste do revestimento refratário da panela.
3. O CaF₂ não se decompõe durante a afinação secundária, aparecendo sob a forma molecular na escória; por sua vez, o CaC₂ promove a redução do MnO e FeO da escória (equilíbrios 23 e 24), daí resultando um abaixamento do seu potencial químico de O₂, e a incorporação na escória do CaO libertado;

4. A variação dos teores de Mn e Si no aço (ΔMn e ΔSi), no final da operação no forno panela, advém das adições de SiMn e FeSi, e, no caso do Mn, deve da reação relativa à redução do MnO da escória (equilíbrio 23); por sua vez, a variação do teor de C será dependente do % C do recarburante e das ferro-ligas adicionadas;
5. O desgaste do revestimento refratário da panela não é menosprezado.

B. Procedimento

O procedimento experimental foi comum às duas fases do desenvolvimento do modelo preditivo. No entanto, para esta 2ª fase, houve que complementar as informações com os dados seguintes:

1. Massa das adições (metálicas e não metálicas) carregadas;
2. Composição química da escória no fim do forno panela, determinada por espectrometria de fluorescência de raios-X, nos laboratórios do Departamento de Qualidade da empresa. As amostras foram preparadas segundo a metodologia anteriormente descrita.

C. Modelo para o cálculo das adições

A composição da escória prevista no fim do forno panela foi determinada para os seguintes compostos, CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃ e Cr₂O₃. O teor final de CaO representa o somatório percentual de CaO e CaF₂ presente na escória.

C.1. Estimativa da composição química das escórias do forno elétrico e após a desoxigenação primária

A metodologia seguida foi equivalente à descrita relativamente à 1ª fase de desenvolvimento do modelo teórico.

C.2. Cálculo do rendimento global de adição de Si

O rendimento global de adição de Si, $\eta(Si)$ global, foi estimado a partir do teor final de Si do aço, posteriormente à incorporação no banho metálico de todas as adições metálicas:

$$\Delta Si_{total\ aço} = Si_{FeSi_vaz} + Si_{SiMn_vaz} + Si_{FeSi_FP} + Si_{SiMn_FP}$$

$$Si_{previsto\ fim\ FP} (\%) = \frac{\Delta Si_{total\ aço}}{m_{total\ aço\ vazado}} \quad (39)$$

$$\eta_{(Si)\ global} (\%) = \frac{Si_{última\ amostra\ aço\ FP}}{Si_{previsto\ fim\ FP}} \quad (40)$$

$$((SiO_2))_{desoxigenação\ final} = \Delta Si_{total\ aço} \times (1 - \eta_{Si\ global}) \times \frac{MM_{SiO_2}}{MM_{Si}} \quad (41)$$

C.3. Cálculo da composição química da escória após desoxigenação secundária

A composição química da escória, no final da desoxigenação secundária (*Escória Fim FP*), que se processa no forno panela, foi estimada a partir do somatório:

$$\Delta((M_xO_y))_{fp} = M_xO_y_{cal\ viva_FP} + M_xO_y_{CaC_2_FP} + M_xF_y_{CaF_2_FP} + M_xO_y_{refratário_FP} \quad (42)$$

$$\sum_{n \in N} Escória\ Fim\ FP = Escória\ AV - \Delta((FeO)) - \Delta((MnO)) + \Delta((SiO_2))_{desoxigenação\ total} + \sum \Delta((M_xO_y))_{FP} \quad (43)$$

5.4. 2ª Fase - Apresentação e Discussão de Resultados

A Figura 19 apresenta os desvios registados entre os teores de CaO, SiO₂, MgO e Al₂O₃ determinados experimentalmente, em 19 amostras de escórias recolhidas no final da operação de afinação do aço no forno panela, e os estimados a partir do modelo preditivo global.

Como se pode observar, os desvios apresentam-se, de um modo geral, dentro dos limites estabelecidos, verificando-se uma ligeira dispersão dos valores relativos aos desvios obtidos para os teores de SiO₂ e de MgO -; os teores estimados apresentam, de um modo geral, valores superiores aos determinados experimentalmente.

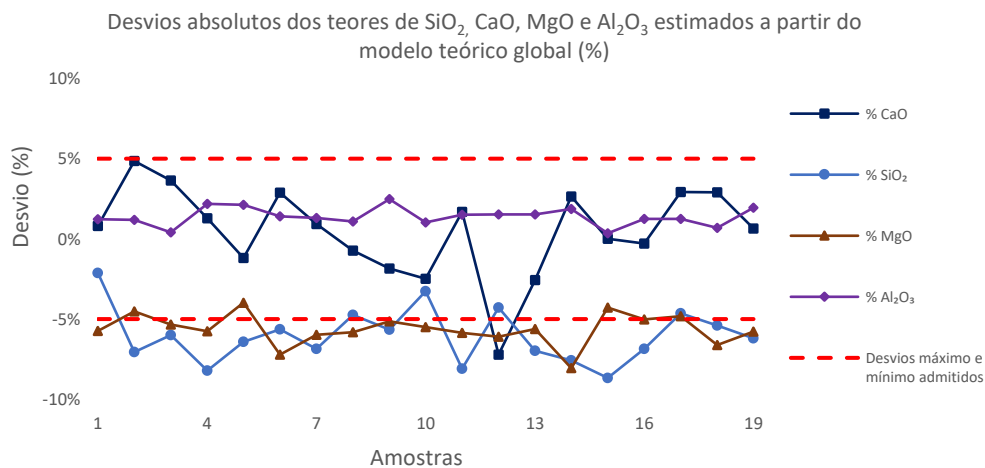


Figura 19 - Análise comparativa entre os teores de SiO₂, CaO, MgO e Al₂O₃, determinados experimentalmente e os estimados a partir do modelo preditivo global, em amostras de escória recolhidas no final da afinação do aço no forno panela.

Os resultados obtidos permitem validar, de certa forma, o modelo preditivo desenvolvido uma vez que este cumpre com os pressupostos inicialmente estipulados. Apesar das dispersões registadas, o modelo apresenta um comportamento plausível e um elevado grau de coerência entre os valores estimados e os obtidos experimentalmente, permitindo, de forma heurística, servir como base

para a otimização das adições a introduzir no banho de aço. De relevar que as exigências de um processo industrial e o seu grau de complexidade podem, muitas vezes, não ser ultrapassadas com base em modelos preditivos simples, principalmente devido à panóplia de variáveis em jogo.

A validação do modelo preditivo final assentou na análise comparativa entre os teores estimados para os componentes da escória final e os determinados experimentalmente, não só nos laboratórios do Departamento de Qualidade da SN Maia como noutra externa à empresa (Anexo C). Como se pode verificar, no método de análise externo à empresa:

- a análise elementar é efetuada a todos os elementos anteriormente considerados pelo modelo preditivo, à exceção do F e do oxigénio;
- o somatório elementar perfaz aproximadamente 99,9% da escória.

Contrariamente, segundo o modelo preditivo desenvolvido, assume-se a existência de F na escória final do forno panela, sob a forma de CaF_2 , com um teor entre 3 a 5 % (obtido para as mesmas amostras de escória quando analisadas pelo laboratório do Departamento de Qualidade da SN Maia). Desta forma, é admissível que os compostos CaO , SiO_2 , FeO , MnO , MgO e Al_2O_3 se apresentem ligeiramente superiores aos estimados pelo modelo preditivo assim como aos obtidos pelo laboratório da empresa.

6. Modelo Preditivo Final

A modelização ou análise preditiva, consiste, essencialmente, num conjunto de funções matemáticas que, conjuntamente com uma recolha, diagnóstico e análise de dados exaustiva, permitem identificar determinados padrões e tendências com o objetivo de estimar resultados futuros. Uma análise preditiva proporciona uma capacidade de antecipação imprescindível, no âmbito industrial, para a otimização de qualquer processo.

6.1. Validação Estatística do Modelo Teórico

O modelo preditivo desenvolvido no âmbito desta Dissertação teve como base um modelo de regressão linear, ou seja, todo o raciocínio lógico foi projetado com base no modelo teórico anteriormente discutido que, obviamente, teve de ser validado. No processo de validação, é implícito o conceito de validação estatística de forma a garantir a plausibilidade e confiança dos resultados e, consequentemente, a adequabilidade do método para a aplicação pretendida. Desta forma, decidiu-se validar algumas variáveis, obtidas a partir do modelo teórico, que, posteriormente, seriam utilizados como dados de entrada fixos do modelo preditivo global, nomeadamente: $\eta(\text{Si})$ e $\eta(\text{Mn})$ no vazamento, e $\eta(\text{Si})$ global.

Para validação dos diferentes rendimentos, utilizou-se o teste não paramétrico Kolmogorov-Smirnov, como teste de ajuste, de forma a verificar se as populações seguiriam determinada distribuição teórica, nomeadamente, uma distribuição normal. Assim, recorrendo ao *software* SPSS, realizaram-se diferentes testes de forma a verificar a normalidade das variáveis. Conforme patente na Figura 20, a normalidade das variáveis foi assegurada pelo nível de significância baseado na distribuição assintota; tipicamente, um valor inferior a 0,05 é considerado significativo [41].

Teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov		One-Sample Kolmogorov-Smirnov Test			
(Rejeitar H0 para valores estatísticos < 0,05)			$\eta_{\text{Si_vaz}}$	$\eta_{\text{Mn_vaz}}$	$\eta_{\text{Si_global}}$
H0	A distribuição segue uma distribuição normal	N	50	50	50
		Normal Parameters ^{a,b}			
		Mean	.7699	.9564	.58
		Std. Deviation	.08152	.04907	.047
H1	Rejeitar H0 - A distribuição não segue uma distribuição normal	Most Extreme Differences			
		Absolute	.095	.108	.072
		Positive	.095	.097	.072
		Negative	-.092	-.108	-.063
		Test Statistic	.095	.108	.072
		Asymp. Sig. (2-tailed) ^c	.200 ^d	.199	.200 ^d

a. Test distribution is Normal.
 b. Calculated from data.
 c. Lilliefors Significance Correction.
 d. This is a lower bound of the true significance.

Figura 20 - Análise estatística pelo teste Kolmogorov-Smirnov [41].

Posteriormente, foram realizados diferentes testes *T-Student* para as mesmas variáveis, de forma a averiguar se a média de cada conjunto amostra seria diferente

de um valor de referência. Foram considerados como referência, para o $\eta(\text{Mn})$ e $\eta(\text{Si})$ no vazamento, e $\eta(\text{Si})$ global, os valores 95%, 75% e 55%, respectivamente. Uma vez que o *software* SPSS dispõe apenas da opção de teste bilateral, estabeleceu-se, inicialmente um intervalo de confiança de 90%, para uma significância de $\alpha = 0,01$, ou seja, $\alpha/2 = 0,005$. Com base na tabela T-Student unilateral, para 50 amostras, estabeleceu-se um valor de $t_{\alpha/2} = 1,685$ (Anexo E). Como se pode observar, para todos os testes, foram rejeitadas as hipóteses nulas uma vez que $t_{\bar{x}} > t_{\alpha/2}$ ¹⁷. Assim, afere-se que, para um intervalo de confiança de 90%, os valores médios admitidos para o $\eta(\text{Mn})$ e $\eta(\text{Si})$ no vazamento, e $\eta(\text{Si})$ global são superiores aos valores de referência médios utilizados.

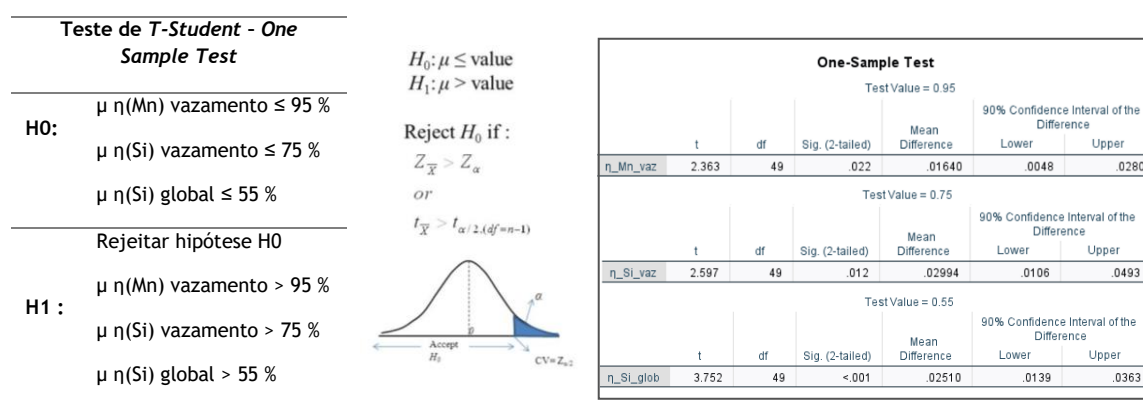


Figura 21 - Análise estatística pelo teste *T-Student* para a média de uma amostra.

6.2. Conceção do Modelo Preditivo

O modelo preditivo teve como principal foco a estimativa das quantidades de adições (metálicas e não metálicas) ótimas, no forno panela, através de uma estimativa da composição e massa de escória no início da afinação no forno panela, e da composição de escória ótima para promover a dessulfuração do aço, em conformidade com as especificações do aço a produzir.

A. Etapa FP1 - Geração de escória primária

A etapa inicial de geração de escória consistiu na estimativa da composição e massa de escória no início da operação de afinação no forno panela, através das etapas C.1 - C.4 do modelo teórico. Estas etapas foram calculadas, assumindo valores fixos para $\eta(\text{Mn})$ e $\eta(\text{Si})$ no vazamento: 95% e 75%, respectivamente. A massa ótima de CaC_2 estimada teve como pressuposto os equilíbrios químicos 22 e 23,

¹⁷ A hipótese nula foi rejeitada também pelas significâncias dos testes; como se pode observar, todos os valores apresentaram-se inferiores a 0,025 (*Sig. (2-tailed)* < 0,025).

considerando como reagente limitante as massas de FeO e MnO presentes na escória primária.

Por sua vez, a otimização das massas de CaO e CaF₂ assentou num problema de modelização, tendo sido estimadas as soluções ótimas para um valor mínimo para a massa inicial de escória (no fim de FP1) de 1000 kg, e um IB ≥ 2,5. A composição alvo da escória encontra-se patente na Tabela 9. Na Tabela 10 encontram-se patentes as variáveis de decisão, a função objetivo e as restrições utilizadas no problema de modelização.

Tabela 9 - Composição alvo da escória, no fim de FP1

Composição da escória objetivo (%)			
CaO	CaF ₂	SiO ₂	MgO
53	10	23	13

A Figura 22 apresenta o esquema da etapa FP1 do modelo desenvolvido. De referir que todas as etapas do modelo preditivo se encontram caracterizadas pela escória de fim de etapa, ou seja, a composição da escória após introdução no banho de todas as adições da etapa correspondente, representada por S_FP1 na Figura 22.

Tabela 10 - Modelo de Programação Linear para as adições ótimas não metálicas da etapa FP1

Modelo de Programação linear	
Variáveis de decisão	CaO_{FP1_FP} – quantidade de CaO a adicionar no FP CaF_{2FP1_FP} – quantidade de CaF ₂ a adicionar no FP
Função objetivo	$Min_{Escória\ fim\ FP} = \Delta((M_{xO_y})) + CaO_{FP1_FP} + CaF_{2FP1_FP}$ (kg)
Restrições	$CaO_{Escória\ FP1} = CaO_{Escória\ objetivo}$ (%) $CaF_{2Escória\ FP1} = CaF_{2Escória\ objetivo}$ (%) $CaO_{Escória\ início\ FP} + CaO_{FP1_FP} = 2,5 SiO_{2Escória\ início\ FP}$ (kg) $Escória\ FP1 \geq 1\ 000\ kg$

Dados iniciais

CQ Escória Início FP (%)							S_InícioFP
FeO	CaO	SiO2	MnO	MgO	Al2O3	Cr2O3	
6.08%	45.48%	28.20%	5.78%	11.21%	3.13%	0.12%	734.63

Escória objetivo

CQ Escória ideal de fim do processo FP (%)							
FeO	CaO	CaF2	SiO2	MnO	MgO	Al2O3	Cr2O3
0%	53%	10%	23%	0%	13%	0%	0%

Remoção de FeO e MnO (kg)

FeO	MnO
44.68	42.46

Adição de CaC2 (kg)

CaC2 a adicionar	CaO formado	Massa aço
26.08	22.81	122000

Inserir Dados

Adições Sugeridas

CQ Escória/Aço Fim Etapa

Quantidade de óxidos - Escória início FP (kg)							
FeO	CaO	CaF2	SiO2	MnO	MgO	Al2O3	Cr2O3
≈ 0	334.13	-	207.18	≈ 0	82.32	22.97	0.89

Cálculo de adições (kg)

S_FP1	CaO	CaF2
1082.45	239.58	108.25

Adições sugeridas	CaO	CaF2	CaC2
	263	233	40
Adições práticas	280	100	55

CQ Escória fim FP1 (%)								
S_FP1	FeO	CaO	CaF2	SiO2	MnO	MgO	Al2O3	Cr2O3
1081.43	≈ 0	53.00%	10.00%	19.14%	≈ 0	7.61%	21.2%	0.08%
	4.13%	54.46%	8.51%	19.16%	3.99%	7.61%	21.2%	0.08%

Figura 22 - Imagem da folha de cálculo relativa à etapa FP1 do modelo desenvolvido.

B. Etapa FP2 - Ajuste de composição química intermédia

Por sua vez, as adições promovidas no início da etapa FP2 são promovidas após recolha de uma amostra do aço líquido. Nesta fase, uma vez que são realizadas as adições metálicas para ajuste da composição química do aço, é necessário ter em consideração o comportamento do Si no forno panela, sendo importante salientar que, mesmo que não se proceda a nenhuma adição metálica, existirão sempre perdas, durante todo o processo, resultantes da desoxigenação do banho por parte deste elemento. Segundo o modelo desenvolvido, o $\eta(\text{Si})$ do vazamento depende mormente do % $\underline{\text{Si}}$, no início da operação no forno panela, independentemente da quantidade das adições metálicas carregadas durante o vazamento. Assim, durante o decorrer da etapa FP2, decidiu-se proceder a uma correção do $\eta(\text{Si})$ de vazamento, de acordo com o % $\underline{\text{Si}}$ do aço no início da afinação no forno panela. Através desta correção, são estimados os $\eta(\text{Si})$ parciais do forno panela, admitindo-se um valor fixo de 55% para o $\eta(\text{Si})$ global para todos os cálculos precedentes (Tabela 11)

O produto dos $\eta(\text{Si})$ parciais conduz à determinação do $\eta(\text{Si})$ global:

$$\eta(\text{Si})_{\text{global}} = \eta(\text{Si})_{\text{no vazamento}} \times \eta(\text{Si})_{\text{no forno panela}} \quad (44)$$

Tabela 11 - Estimativa dos $\eta(\text{Si})$ parciais a partir do % $\underline{\text{Si}}$ do aço, no início da afinação no forno panela

% Si início FP	$\eta(\text{Si})$ vazamento prático médio	$\eta(\text{Si})$ vazamento corrigido	$\eta(\text{Si})$ parciais estimados FP		
			FP2	FP3	FP4
0,11%	58,98%	75%	73%	99%	99%
0,12%	60,42%				
0,13%	70,02%				
0,14%	74,00%				
0,15%	78,89%	80%	69%	93%	93%
0,16%	85,69%	85%	65%	87%	87%

De facto, durante a validação do modelo teórico, observou-se que o $\eta(\text{Si})$ médio do forno panela era dependente sobretudo do % $\underline{\text{Si}}$ inicial no aço, e independente da quantidade de adições promovidas no forno panela, assim como da temperatura e do % $\underline{\text{Q}}$ do aço, registados no início da operação no forno panela. Apesar da correção promovida durante a etapa FP2, o $\eta(\text{Si})$ de vazamento utilizado para o cálculo da escória primária no início do forno panela é sempre fixo. As adições são promovidas de acordo com a diferença entre o teor da amostra de aço e o teor objetivo para o passo correspondente.

Nesta fase, as adições de SiMn são promovidas, tendo em consideração o aumento do % $\underline{\text{Mn}}$ no aço, induzido pela redução do MnO da escória primária (reação 23). Concomitantemente, a escória prevista no final da etapa P2, $S_{\text{interm_FP}}$, é estimada para um sistema homogéneo, considerando-se o aumento do teor final de CaO na escória resultante das reações de redução do FeO e MnO pela decomposição do CaC_2 (reações 22 e 23).

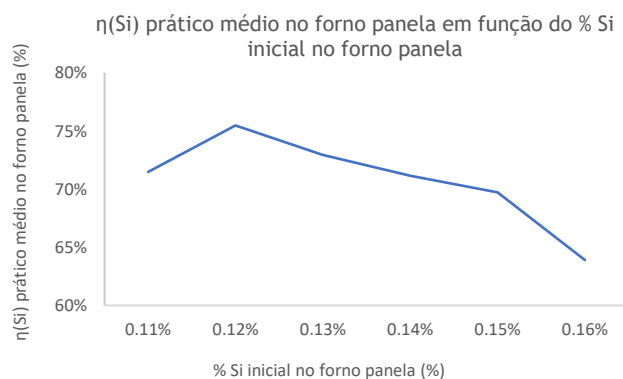


Figura 23 - Rendimento médio de adição de Si no forno panela em função do % Si do aço no início da operação de afinação no forno panela.

$$\Delta Mn = Mn_{amostra} - Mn_{objetivo} + ((MnO)) \times \frac{MM_{Mn}}{MM_{MnO}} \times \text{massa aço vazado} \quad (45)$$

$$Si_{final\ te\acute{o}rico} = Si_{amostra} + \frac{Si_{SiMn}}{\text{massa aço vazado}} \times \eta(Si) \text{ parcial FP2} \quad (46)$$

Especificação final									Inserir Dados		
% Mn			% Si			% C			Adições Sugéridas		
0.50%	0.52%	0.60%	0.10%	0.13%	0.25%	0.20%	0.21%	0.22%	CQ Escória/Aço Fim Etapa		
CQ Aço Intermédia objetivo FP2 (%)									Coeficientes Operacionais		
% Mn			% Si			% C					
90%	92%	93%	100%	100%	100%	80%	85%	85%			
0.45%	0.48%	0.56%	0.10%	0.13%	0.25%	0.16%	0.17%	0.19%			
CQ Aço - 1ª amostra (%)			Ajuste CQ (%)			Ajuste necessário!					
% Mn	% Si	% C	Δ Mn	Δ Si	Δ C	No limite!					
0.41%	0.12%	0.12%	-0.04%	-0.01%	-0.06%	Ok!					
CQ Aço - 2ª amostra ESTIMADA (%)											
% Mn	% Si	% C									
0.50%	0.11%	0.17%									
CORREÇÃO %Mn		Δ Mn necessário	Adição Mn	↑ Si aço após adição SiMn		CaO (CaC ₂)					
		0.04%	50.56	12.26		31.28					
CORRIGIR %Si		% Si final teórico	η(Si) FP2 parcial	Δ SiO ₂	Adição Si						
		0.10%	73.00%	68.95	53.72						
CORRIGIR %C		Δ C necessária	Adição C			SiMn		FeSi	Recarburante		
		0.06%	68.63			Adições sugeridas		76.61	71.63	77.98	
						Adições práticas		125	0	75	
CQ Escória intermédia FP2 (%)											
S interm. FP	FeO	CaO	CaF ₂	SiO ₂	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃			
1094.52	= 0	56.66%	8.41%	25.23%	= 0	7.52%	2.10%	0.08%			

Figura 24 - Imagem da folha de cálculo relativa à etapa FP2 do modelo desenvolvido.

Por fim, no que respeita a todas as adições de recarburante, admitiu-se um rendimento de C, $\eta(C)$, de 100%. Este rendimento não deve ser considerado um rendimento de adição efetivo; de facto, verifica-se, na prática industrial, um aumento do teor deste elemento provocado por C presente no sistema, e não considerado pelo modelo teórico, nomeadamente: C presente nas cinzas do recarburante e no revestimento do material refratário da panela. Estas variações do % C não foram anteriormente consideradas devido à inconsistência patente em cada carga. Uma vez que o intervalo de especificação do % C final no aço é bastante estreito, é relevante salientar que, se não se assumisse, à priori, um $\eta(C)$ elevado, as adições de recarburante estimadas seriam muito superiores às necessárias, e as cargas finais encontrar-se-iam facilmente fora da especificação pretendida.

C. Etapa FP3 e FP4 - Ajuste da composição química final do aço

As etapas FP3 e FP4 consistem num ajuste da composição química final do aço. Idealmente, a fase FP4 é suprimida sempre que a carga em operação apresenta um % S inferior ao especificado. Na Figura 25 é apresentada uma imagem da folha de cálculo relativa à etapa FP4 do modelo preditivo.

De realçar que os cálculos associados às etapas FP3 e FP4 não apresentam grandes *nuances*; todas as adições são promovidas de acordo com a composição química estabelecida pelos coeficientes operacionais para o passo correspondente, admitindo um mesmo $\eta(\text{Si})$ parcial.

A única diferença reside no cálculo associado ao desgaste do revestimento refratário do forno panela estimado para cada ciclo de operação, verificando-se o seu impacto apenas na composição química da escória prevista no final da respetiva etapa.

CQ Aço Intermédia objetivo FP4 (%)								
% Mn	104%	100%	97%	120%	100%	96%	100%	100%
% Si	0.52%	0.52%	0.58%	0.12%	0.12%	0.24%	0.20%	0.205%
% C							0.20%	0.22%

CQ Aço - 3ª amostra (%)		
% Mn	0.53%	0.12%
% Si		0.18%
CQ Aço - 4ª amostra ESTIMADA (%)		
% Mn	0.53%	0.00%
% Si		0.18%
% C		

Ajuste CQ (%)		
Δ Mn	Δ Si	Δ C
0.01%	0.00%	-0.02%

Ajuste necessário!	
No limite!	
Ok!	

Perda Revestimento FP (kg)	
Dolomite	86
Magnesite	31

CORREÇÃO %Mn	Δ Mn necessária	Adição Mn	Si aço após adição SiMn (kg)
	0.00%	0.00	0.00

CORRIGIR %Si	% Si final teórico	$\eta(\text{Si})$ FP4 parcial	Δ SiO ₂	Adição Si
	0.12%	99.00%	3.07	2.70

CORRIGIR %C	Δ C necessária	Adição C
	0.02%	25.62

Adições sugeridas		
SiMn	FeSi	Recarburante
0.00	3.60	29.11
Adições práticas		
0	0	15

CQ Escória fim FP (%)								
S _{fin} FP	FeO	CaO	CaF ₂	SiO ₂	MnO	MgO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
1207.67	= 0	52.96%	7.62%	23.39%	= 0	14.12%	1.90%	0.07%

Figura 25 - Imagem da folha de cálculo relativa à etapa FP4 do modelo desenvolvido.

D. Procedimento

Foram realizados, na totalidade, 23 ensaios, a nível industrial, envolvendo três referências de aço (Tabela 2). Desses ensaios, fizeram-se corresponder 3 a cargas de fim de sequência, *i.e.*, à última fornada do dia.

O principal motivo para o estudo destas cargas reside na variação da massa de escória presente na fase inicial da operação no forno panela. De facto, para cargas em regime de operação normal, a massa de escória arrastada durante o vazamento varia entre os 50 e os 400 kg. Por sua vez, para uma carga de fim de sequência, o sistema aponta sempre para uma transferência de escória muito superior, na ordem dos 1000 a 3000 kg. Desta forma, estas cargas carecem normalmente de uma etapa prévia de transbordo de escória, por basculamento da colher. Assim, as informações fornecidas pelo sistema SDS não são utilizadas, tornando toda a operação e tratamento moroso destas cargas no forno panela. Para os aços em estudo, o fim das adições ocorre quando se atinge um % $\underline{S}$ no banho

inferior a 0,030%. Na prática, quando o % S não baixa como o previsto, promove-se a adição de SiMn, como referido anteriormente, até se atingir um rácio Mn/S $\geq$ 20. O controlo do % S é ainda mais crítico no caso do aço ref.^a 727 uma vez que apresenta, em termos de especificações, uma gama mais estreita para o % Mn relativamente às outras referências de aço.

Durante os ensaios, foram estabelecidas algumas regras, com base na experiência acumulada sobre a operação no forno panela:

1. Para todas as adições de CaC₂, estabeleceu-se um valor mínimo de 55 kg;
2. Para as cargas, para as quais o sistema SDS não conseguiu detetar nenhum arrastamento de escória primária durante o vazamento, admitiu-se uma quantidade de escória mínima, presente no início da afinação no forno panela, de 40 kg.

O conjunto de todas as adições, metálicas e não metálicas, carregadas no forno panela, segundo os dados obtidos pelo modelo preditivo, tiveram como principais objetivos:

1. Garantir a obtenção de uma escória básica e fluída, com % FeO e % MnO inferiores a 1%;
2. Assegurar a produção de um aço com uma composição química de acordo com as especificações; particular ênfase é dada ao teor de S (< 0,030%).

6.3. Apresentação e Discussão dos Resultados Finais

A Figura 26 apresenta os desvios absolutos entre os teores de SiO₂, CaO, MgO e Al₂O₃, determinados experimentalmente e os estimados a partir do modelo preditivo global, da escória final do forno panela. A distribuição dos 4 compostos assemelha-se ao comportamento observável na Figura 19, na análise comparativa entre teores determinados experimentalmente e os teores determinados a partir do modelo teórico desenvolvido.

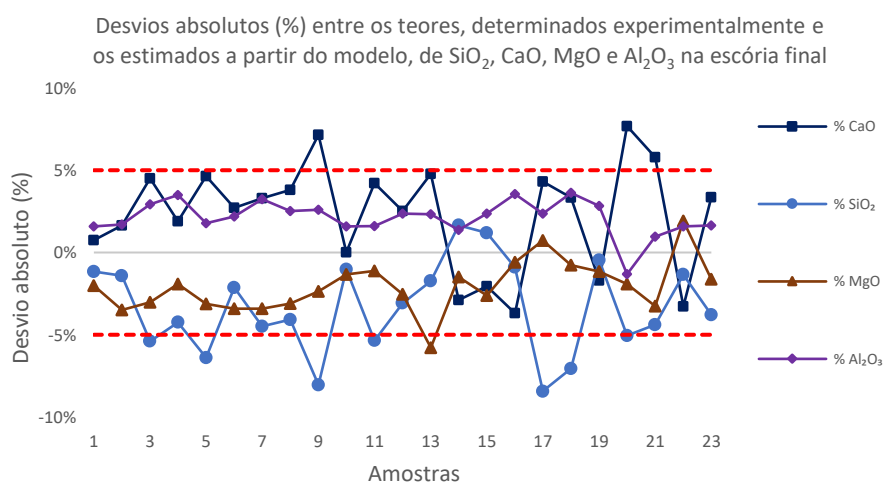


Figura 26 - Análise comparativa entre os teores de SiO₂, CaO, MgO e Al₂O₃, determinados experimentalmente e os estimados a partir do modelo preditivo global, na escória final do forno panela.

Da análise da figura verifica-se que, de um modo geral, todos os desvios se apresentam dentro dos limites estipulados, sendo esses desvios mais acentuados para os teores de SiO_2 e de CaO .

Os ensaios 7, 8 e 9 correspondem a ensaios em que o sistema SDS não detetou qualquer transferência de escória durante o vazamento do forno elétrico; por sua vez, os ensaios 17, 18, 19 e 23 correspondem a ensaios de fim de sequência. Assim, para estes ensaios, a quantidade de escória no início da operação do forno panela, estimada pelo modelo preditivo, não foi contabilizada, tendo sido efetuada a sua estimativa através da observação da superfície livre do aço na panela.

Uma vez que os ensaios 17 e 18 apresentaram desvios absolutos significativos, mormente para os teores de SiO_2 e CaO , estudou-se o impacto da massa de escória arrastada no vazamento do forno elétrico, tendo-se obtido uma melhoria considerável dos desvios relativos aos seus teores de SiO_2 e CaO , para quantidades de escórias consideravelmente inferiores às estimadas (Tabela 12).

Tabela 12 - Influência da quantidade de escória transferida no vazamento do forno elétrico nos desvios absolutos dos seus teores de SiO_2 e CaO

Ensaio	Escória primária (kg)	Desvios absolutos (%)	
		SiO_2	CaO
17	1 000	4,31	-8,43
	500	-1,00	-6,61
18	700	3,05	-6,86
	350	0,46	-5,79
20	1600	7,68	-5,05
	800	2,86	-2,36

Verifica-se assim que a estimativa da massa de escória, no início da operação de afinação no forno panela, é sempre muito subjetiva e imbuída de uma margem de erro muito elevada, dependendo maioritariamente da perspicácia e experiência do operador.

No que diz respeito às adições não metálicas, utilizaram-se, para todos os ensaios, massas de CaO e de CaF_2 compreendidas entre os 200 e os 300 kg, e os 100 e 130 kg, respetivamente; nos ensaios de fim de sequência, procedeu-se à adição de 600 kg de CaO , e de 200 kg de CaF_2 .

No ensaio 20, por sua vez, houve que recorrer igualmente ao carregamento de elevadas quantidades de adições não metálicas, face ao elevado volume de escória primária transferida para a panela. No entanto, este ensaio apresentou desvios finais muito acentuados, constatando-se assim a influência de uma maior quantidade de escória nos desvios absolutos dos teores de SiO_2 e de CaO . Para uma massa de escória de 800 kg (cerca de metade da considerada para o ensaio em questão), foram obtidos desvios absolutos para os teores de SiO_2 e CaO consideravelmente inferiores (2%). Deste ensaio, não se pode tirar nenhuma conclusão verosímil pois poderá ter ocorrido algum erro de conversão dos dados fornecidos pelo sistema SDS, muito provavelmente mais relevante para elevados volumes de escória arrastada durante o vazamento do aço para a panela.

Uma vez que o modelo preditivo foi desenvolvido, numa fase prévia, considerando apenas quatro etapas de operação, analisou-se a variação do teor de S até FP4. Para todos os ensaios, para os quais não foi atingido um % S inferior a 0,030, promoveu-se um aumento do rácio Mn/S, através de adição de SiMn, existindo, para estes ensaios, pelo menos mais uma etapa de adições (FP5); os resultados finais obtidos para o teor de S não são apresentados nesta discussão.

É importante realçar igualmente que as amostras em que o teor de S = 0,031 e 0,032, em FP4, são relativas a cargas do aço ref.^a 718, caracterizado por um intervalo de especificação do % Mn superior ao dos aços ref.^a 719 e 727.

Os dados relativos ao abaixamento do teor de S do aço, que, como anteriormente referido, se regista essencialmente na etapa FP4, estão patentes na Tabela 13, que congrega igualmente os dados relativos às variáveis com maior impacto na dessulfuração do aço.

Tabela 13 - Impacto da redução do potencial químico da escória e da temperatura na dessulfuração do banho metálico para todos os ensaios realizados

Ensaio	((FeO + MnO)) (%)	CaC ₂ adicionado (kg)	Temperatura inicial e final FP (°C)	Escória primária (kg)	Δ S (pts.)			
					FP1	FP2	FP3	FP4
1	0,89	M.E.	1546 - 1587	202	67	45	33	25
2	1,59	M.E.	1536 - 1586	193	56	54	46	38
3	1,00	M.E.	1588 - 1611	54	61	48	38	37
4	0,75	M.E.	1590 - 1611	34	47	37	30	28
5	3,07	M.E.	1542 - 1590	97	44	49	45	38
6	0,66	M.E.	1553 - 1594	94	37	34	22	19
7	1,37	M.E.	1531 - 1588	40	45	38	29	24
8	0,86	M.E.	1536 - 1573	40	56	54	35	24
9	0,66	155	1550 - 1622	40	66	53	38	32
10	0,82	M.E.	1580 - 1579	246	50	44	35	28
11	0,72	M.E.	1579 - 1612	250	73	59	46	40
12	0,75	M.E.	1565 - 1591	50	56	50	40	32
13	0,42	M.E.	1587 - 1601	52	53	42	36	31
14	1,39	M.E.	1536 - ?	172	76	60	42	36
15	1,11	M.E.	1533 - 1588	100	52	43	39	28
16	1,65	M.E.	1534 - 1572	144	51	48	35	31
17 *	1,14	90	1577 - 1603	1000	58	50	59	29
18 *	0,98	85	1609 - ?	700	49	47	37	29
19 *	0,60	165	1572 - 1588	700	60	52	47	35
20	0,76	M.E.	1576 - 1613	1600	74	67	51	39
21	0,94	M.E.	1550 - 1586	296	65	56	44	35
22	1,14	M.E.	1541 - 1588	60	59	48	44	35
23 *	0,47	M.E.	1583 - 1594	400	53	51	42	32

Obs: 1 ponto (pt.) S ⇔ ↑ 0,01% S no banho metálico; M.E. - valor mínimo estipulado de adição para CaC₂ ≈ 55 kg

Legenda:

1. Teor de S inicial (%):

0,40 - 0,55	Baixo	0,55 - 0,60	Intermédio	≥ 60	Elevado
-------------	-------	-------------	------------	------	---------

2. Somatório de FeO e MnO na escória final (%)

≥ 1	Teor não aceitável	≤ 1	Teor aceitável
-----	--------------------	-----	----------------

Ao longo desta discussão, ainda não foi abordada a influência do % $\underline{O}$ no computo geral do processo. Uma vez que, a medição do teor é estritamente dependente da temperatura inicial do aço no forno panela, não foi possível proceder à recolha da amostra em diversos ensaios devido à baixa temperatura de chegada de diversas cargas ao forno panela.

Como se pode observar da análise dos dados da Tabela 13, não foi bem sucedido, para várias cargas, o abaixamento do potencial químico de O_2 das escórias, promovido pelo CaC_2 , não se tendo atingindo o valor ótimo estipulado, *i.e.*, um somatório dos teores de FeO e MnO na escória de fim de operação inferior a 1%. Este facto pode então ser admitido como a principal causa da obtenção de teores finais de S superiores ao especificado. Efetivamente, verifica-se que, de um modo geral, quando o somatório dos teores de FeO e MnO é superior a 1%, não se atinge um teor final de S inferior a 0,030%, como se observa nos ensaios 2, 3, 5, 14 e 22. De referir que, para os mesmos ensaios, a quantidade de CaC_2 adicionada assumiu o valor mínimo estipulado de aproximadamente 55 kg, ou seja, a quantidade de CaC_2 a adicionar sugerida pelo modelo preditivo foi inferior ao valor mínimo estipulado.

Uma das conclusões que se pode retirar tem como base o Princípio de Le Châtelier, que estabelece que, quando se impõe uma alteração a um dado sistema em equilíbrio, o sistema reagirá de modo a opor-se a essa alteração, atingindo novas condições de equilíbrio. No caso em análise, o que se verifica é que, em princípio, as reações 22 e 23 ocorrerão praticamente em simultâneo, não podendo ser analisadas de forma independente. Outra causa plausível encontra-se diretamente relacionada com a utilização de um valor fixo para o $\eta(Mn)$ de vazamento para o cálculo da quantidade de MnO na escória primária.

Por sua vez, para os ensaios 7, 15, 16 e 17, apesar de também apresentarem um somatório dos teores de FeO e MnO superior a 1%, o teor de S final situa-se dentro do intervalo ótimo. No entanto, estas amostras apresentam um teor de S em FP1 significativamente inferior quando comparado com os ensaios anteriormente referidos. De facto, a variação global do teor de S de um banho metálico é dependente do teor de S inicial.

Através da análise dos resultados práticos ainda se pode constatar que, apesar de todos os ensaios apresentarem temperaturas de fim de processo idênticas, os ensaios onde se registaram % S finais superiores ao pretendido, encontram-se caracterizados por temperaturas de início de FP muito baixas, o que também pode ter influenciado consideravelmente o L_s da respetiva carga, não permitindo um elevado rendimento de dessulfuração.

De seguida, analisou-se o rendimento das adições metálicas e de recarburante carregadas no forno panela. Para esta análise, contabilizaram-se todas as etapas de adição, tendo a análise da composição química final do aço sido obtida sobre uma amostra recolhida no forno panela, precedentemente a FP4 ou numa etapa posterior. Para o cálculo do $\eta(Mn)$ foi ainda contabilizado o enriquecimento do aço em Mn , no seguimento da redução do MnO da escória pelo CaC_2 (reação 23). Como se pode observar na Figura 27, apesar da existência de alguns *outliers* - ensaios 10

e 6, para o $\eta(C)$, e ensaios 8 e 21, para o $\eta(Mn)$ - para obtiveram-se, para mais de 75% dos ensaios, valores de $\eta(C)$ e $\eta(Mn)$ superiores a 95%. No entanto, verifica-se que, para diversos ensaios, os $\eta(C)$ e $\eta(Mn)$ foram superiores a 100%, inviabilizando uma otimização completa do faseamento das adições. De facto, os aços em estudo apresentam intervalos de especificação final de C e Mn muito estreitos, pelo que a adição em excesso de SiMn e recarburante inviabilizaria a carga final. Uma possibilidade de otimização passaria pela reformulação dos coeficientes práticos dos teores objetivos das diversas etapas, de forma que as adições metálicas e de recarburante fossem estimadas para um teor alvo inferior. Assim, todas as adições de SiMn e de recarburante devem ser proteladas tanto quanto possível, principalmente nas etapas FP1 e FP2, uma vez que o banho de metal poderá ainda não se apresentar perfeitamente homogéneo.

Por sua vez, como esperado, o $\eta(Si)$ no forno panela apresenta uma dispersão de resultados superior, com um valor médio de aproximadamente 70%. Como validado anteriormente, o modelo preditivo assumiu um $\eta(Si)$ global de 55 %, e desta forma, para um valor médio de $\eta(Si)$ de vazamento de 75 %, pode-se concluir que a metodologia adotada para o cálculo dos $\eta(Si)$ parciais, de acordo com o teor de Si no início da operação no forno panela, enquadra-se com os resultados experimentais obtidos, permitindo assim a sua validação.

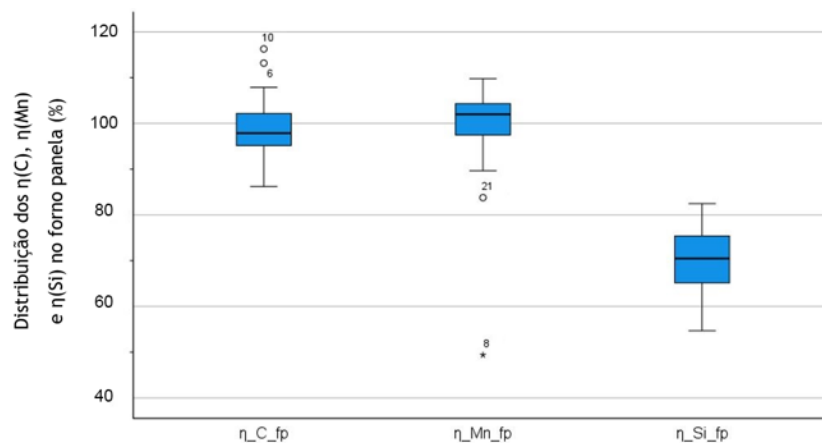


Figura 27 - Distribuição dos rendimentos de adição de C, Mn e Si na operação de afinação no forno panela.

7. Conclusões

A presente Dissertação teve como principal objetivo a criação de um modelo preditivo que permita a otimização das adições (metálicas e não metálicas) a promover no forno panela, com base numa determinada composição de escória no final da operação de afinação, garantido, desta forma, uma dessulfuração eficaz assim como o ajuste final da composição química do aço a produzir.

Todo o desenvolvimento do modelo preditivo final teve como base a conceção e validação teórica do modelo teórico correspondente e posterior validação em ambiente fabril. Após a análise final dos ensaios de validação, é possível concluir que:

- O modelo pode ser considerado funcional uma vez que os desvios absolutos entre a composição química das escórias de fim de processo, obtida em laboratório e a estimada apresentam-se, de um modo geral, dentro do intervalo admitido de validação, comprovando, indiretamente, os $\eta(\text{Si})$ parciais estimados;
- Os maiores desvios absolutos entre a composição química das escórias de fim de processo, determinada experimentalmente e a estimada, verificaram-se para os ensaios em que, pelas razões devidamente expostas anteriormente, houve que estimar a massa de escória primária no início da operação no forno panela. Como é óbvio, esta estimativa assentará diretamente na perspicácia e experiência do operador, pelo que as adições sugeridas pelo modelo preditivo poderão não ser as ótimas para o sistema, estando imbuídas de um elevado grau de incerteza. A otimização do modelo para as cargas de fim de sequência poderia ser conseguida através da implementação de um sistema de controlo durante a etapa de basculamento da escória, que permitisse uma estimativa adequada da quantidade de escória basculada;
- O modelo ainda não se encontra devidamente afinado para a otimização das adições de CaC_2 . Para vários ensaios, as adições sugeridas de CaC_2 apresentaram-se inferiores ao valor mínimo estipulado por ensaio. No entanto, o valor mínimo assumido no início do trabalho prático também não foi suficiente para a redução eficaz do potencial químico de oxigénio das escórias, uma vez que o somatório dos óxidos de FeO e MnO apresentou-se superior a 1% para vários ensaios;
- A dessulfuração do aço é indiretamente proporcional à temperatura e ao % $\underline{\text{S}}$ do aço, no início da operação no forno panela, bem como aos teores de FeO e MnO na escória. Verificou-se que a remoção de S é dificultada para temperaturas de início de operação baixas, na ordem dos 1530 - 1540 °C, assim como para % $\text{S} > 0,060\%$, e para teores de FeO e MnO na escória que, no seu total, ultrapassem 1%;
- Para a variável % $\underline{\text{O}}$ do aço, no início da operação no forno panela, não foi possível quantificar o seu impacto na dessulfuração do banho metálico,

devido à elevada incerteza e dificuldade experimental na determinação desse teor.

A análise preditiva é imprescindível, podendo apresentar um promissor impacto num processo industrial, permitindo, de um modo global, uma melhor gestão de recursos e de tempo operacional.

No entanto, o modelo preditivo desenvolvido centrou-se numa recolha de dados em ambiente industrial, pelo que a automatização do processo de recolha de dados seria algo que permitiria, indubitavelmente, uma adaptação direta de várias metodologias operacionais. De facto, uma recolha de dados mais completa possibilitaria uma análise mais aprofundada de diferentes variáveis com impacto no processo, muitas vezes não consideradas devido à falta de representatividade amostral.

Por outro lado, qualquer análise a um processo industrial, em particular o siderúrgico, deve ser complementada, sempre que possível, por conhecimento teórico, mormente em termos de propriedades termofísicas e termodinâmicas dos sistemas envolvidos. Estes dados, trabalhados com recurso a *softwares* específicos, fornecerão informações fulcrais relativas ao de equilíbrio e de não equilíbrio desses sistemas, o que constitui uma mais-valia em termos da otimização dos processos.

Como conclusão final, reforça-se a importância da análise preditiva no contexto industrial assim como a necessidade do estabelecimento de um compromisso, por parte do setor siderúrgico, visando a sua adaptação às tecnologias emergentes, em particular, na voga da Indústria 4.0, de forma a permitir uma abordagem e posterior implementação de novos métodos de operação, com base em modelos teóricos devidamente validados.

8. Trabalhos Futuros

Após uma validação fabril morosa e uma exaustiva análise dos resultados, foi possível adquirir um conhecimento prático mais sólido que permite sugerir novas melhorias para o modelo preditivo elaborado, nomeadamente, a promoção das adições tendo em consideração:

- **Carbono equivalente:** No sistema reativo implementado, as adições de C são sugeridas de acordo com o carbono equivalente máximo admissível [36]:

$$C_{equivalente} = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Cr + Mo + V}{5} + \frac{Cu + Ni}{15} \quad - \quad (47)$$

- **Relação Mn/S:** Para cada especificação final de aço, existe uma relação de Mn/S ótima estabelecida pelo vazamento contínuo. Esta relação não foi considerada no modelo preditivo efetuado;
- **Quantidade de escória ótima:** Segundo Pretorius *et al.* [24], é possível estimar a quantidade de escória ótima a ser utilizada com vista a atingir uma elevada taxa de dessulfuração do aço:

$$S_{final} = \frac{S_{inicial} \times M_{aço vazado}}{M_{aço vazado} + (L_s \times M_{escória})} \quad - \quad (48)$$

Através do estudo do coeficiente de partição do S (L_s) em função do % O no banho metálico, seria necessário estudar qual o seu comportamento, durante toda a operação no forno panela, para diferentes temperaturas, velocidades de injeção de argon (diferentes intensidades de agitação) e potências do arco elétrico. No entanto, a promoção de adições metálicas faseadas durante a operação no forno panela dificultaria o estudo teórico independente, num contexto industrial, das variáveis anteriormente referidas.

Bibliografia

- [1] R. H. Tupkary, "11. Electric Arc Furnace Process", in *Modern Steel Making Handbook*: Mercury Learning and Information, pp. 212-213. [Online]. Disponível: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011HB072/modern-steel-making-handbook/electric-arc-furnace>
- [2] G. Roberts, G. Krauss and R. Kennedy, "1.2 Historical Evolution of Iron and Steel", in *Tool Steels (5th Edition)*: ASM International, p. 2. [Online]. Disponível: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt008FQ4PN/tool-steels-5th-edition/historical-evolution>
- [3] I. Cameron, M. Sukhram, K. Lefebvre and W. Davenport, "Chapter 1 - The Iron Blast Furnace Process", in *Blast Furnace Ironmaking*: Elsevier, 2020, pp. 1-18. [Online]. Disponível: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128142271000014>
- [4] N/A, "Appendix 1: Metals History Timeline", in *Dictionary of Metals*: ASM International. [Online]. Disponível: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00B0KCUQ/dictionary-of-metals/metals-history-timeline>
- [5] S. Seetharaman, "1.5 Electric Arc Furnace and 1.6. Secondary Steelmaking", in *Treatise on Process Metallurgy, Volume 1: Process Fundamentals*, J. Madias, Ed.: Elsevier Science, 2013. [Online]. Disponível: <https://books.google.pt/books?id=qNEe8Y5CmwMC>
- [6] F. C. Campbell, "19. Plain Carbon Steels", in *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys*: ASM International, pp. 354-355. [Online]. Disponível: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00URLV73/elements-metallurgy-engineering/plain-carbon-steels>
- [7] A. S. M. I. H. Committee, "Melting and Remelting", in *ASM Handbook, Volume 15 - Casting*: ASM International, 2008, pp. 87-98. [Online]. Disponível: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt008I2VC4/asm-handbook-volume-15/melting-remelting>
- [8] H. Lachmund and N. Bannenberg, "Comparative assessment of LD converter and electric arc furnace steelmaking in terms of removal of undesirable tramp elements", em *AISTech, Iron and Steel Technology Conference, 2008*, Warrendale, 2008: AIST;, pp. 1-8. [Online]. Disponível: <https://www.tib.eu/de/suchen/id/tema%3ATEMA20080703653>
- [9] *Iron and Steel Technology Roadmap - Part of Energy Technology Perspectives*. [Online] Disponível: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-crude-steel-production-by-process-route-and-scenario-2019-2050>
- [10] W. S. Association, "World Steel Association Annual Report 2021", 03 June 2021, 2021. [Online]. Disponível: <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:976723ed-74b3-47b4-92f6-81b6a452b86e/World%2520Steel%2520in%2520Figures%25202021.pdf>
- [11] MEGASA. <https://www.megasa.com/grupoMegasaMob.php?lang=PT> (acedido em 06/05/2021).
- [12] A. P. d. Ambiente. (2017). *Licença Ambiental LA n°174/1.0/2017*. [Online]. Disponível: https://ladigital.apambiente.pt/2.2/Siderurgia%20Nacional%20da%20Maia/LA%2017_4_1.0_2017%20-%20SN%20Maia_Siderurgia%20Nacional,%20S.A.pdf
- [13] H. Andrei, C. Cepisca and S. Grigorescu, "Power Quality and Electrical Arc Furnaces", 2011, doi: 10.5772/15996.
- [14] L. F. Malheiros, "Apontamentos da Unidade Curricular de Produção e Recuperação de Materiais", Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.
- [15] J. R. Davis, "Part II. Irons, Steels, and High-Performance Alloys", in *Metals Handbook, Desk Edition (2nd Edition)*: ASM International. [Online]. Disponível:

- <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010QT4C2/metals-handbook-desk/part-ii-irons-steels>
- [16] R. J. Fruehan, "Chapter 10 - Electric Furnace Steelmaking", in *The Making, Shaping, and Treating of Steel: Ironmaking volume* 1998. [Online]. Disponível: <https://books.google.pt/books?id=JhkJRAAACAAJ>
 - [17] F. Grobler and R. Minnitt, "The increasing role of direct reduced iron in global steelmaking by", *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 99, no. 2, 1 Mar 1999. [Online]. Disponível: https://journals.co.za/doi/10.10520/AJA0038223X_2636
 - [18] C. Di Cecca *et al.*, "Use of DRI/HBI in ironmaking and steelmaking furnaces", vol. 108, pp. 33-38, 2016. [Online]. Disponível: https://www.researchgate.net/publication/304878005_Use_of_DRIHBI_in_ironmaking_and_steelmaking_furnaces/citations
 - [19] S. Manocha and F. Ponchon, "Management of Lime in Steel", *Metals*, vol. 8, p. 686, 2018. [Online]. Disponível: https://www.researchgate.net/publication/327353660_Management_of_Lime_in_Steel
 - [20] B. Carneiro, "Valorização de escória branca resultante do processo de afinação na aciaria elétrica", Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2021.
 - [21] G. C. Wang, "2 - Ferrous metal production and ferrous slags", in *The Utilization of Slag in Civil Infrastructure Construction*, G. C. Wang, Ed.: Woodhead Publishing, 2016, pp. 9-33, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100381-7.00002-1>. [Online]. Disponível: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081003817000021>
 - [22] J. Sanchez, A. Conejo and M. Ramírez-Argáez, "Effect of Foamy Slag Height on Hot Spots Formation inside the Electric Arc Furnace Based on a Radiation Model", *ISIJ International*, vol. 52, pp. 804-813, 2012, doi: 10.2355/isijinternational.52.804.
 - [23] H. Odenthal, A. Kemminger, F. Krause, L. Sankowski, N. Uebber and N. J. S. R. I. Vogl, "Review on Modeling and Simulation of the Electric Arc Furnace (EAF)", vol. 89, p. 1700098, 2018.
 - [24] E. Pretorius, "Fundamentals of Eaf and Ladle Slags and Ladle Refining Principles". [Online]. Disponível: <https://www.semanticscholar.org/paper/Fundamentals-of-Eaf-and-Ladle-Slags-and-Ladle-Pretorius-Refractories/5109946bfbb401ec66c8bf13bc34298c48b6be59>
 - [25] F. Beneke, B. Nacke and H. Pfeifer, "1.2.1.7 Metallurgy of the EAF", in *Handbook of Thermoprocessing Technologies, Volume 2 - Plants - Components - Safety*: Vulkan Verlag. [Online]. Disponível: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0120S9L1/handbook-thermoprocessing/metallurgy-eaf>
 - [26] A. P. Luz, A. G. Tomba Martinez, F. López, P. Bonadia and V. C. Pandolfelli, "Slag foaming practice in the steelmaking process", *Ceramics International*, vol. 44, no. 8, pp. 8727-8741, 2018. [Online]. Disponível: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218305005>
 - [27] B. Zhang, K. Chen, R. Wang, C. Liu and M. Jiang, "Physical Modelling of Splashing Triggered by the Gas Jet of an Oxygen Lance in a Converter", vol. 9, no. 4, p. 409, 2019. [Online]. Disponível: <https://www.mdpi.com/2075-4701/9/4/409>
 - [28] H. Matsuura and R. Fruehan, "Slag Foaming in an Electric Arc Furnace", *ISIJ International*, vol. 49, pp. 1530-1535, 2009, doi: 10.2355/isijinternational.49.1530.
 - [29] C. M. D.E. Ladle Furnace Training Disponível: <https://www.slideshare.net/metudgn/lf-training>
 - [30] S. Seetharaman, *Treatise on Process Metallurgy, Volume 1: Process Fundamentals*. Elsevier Science, 2013. [Online]. Disponível: <https://books.google.pt/books?id=qNEe8Y5CmwMC>

- [31] Z. Liu, G. Song, Z. Deng and M. Zhu, "Effect of slag adjustment on inclusions in Si-Mn-killed steel during ladle furnace (LF) refining process", *Ironmaking & Steelmaking*, pp. 1-8, 2021. [Online]. Disponível: <https://doi.org/10.1080/03019233.2021.1889892>
- [32] H. E. McGannon, *The Making, Shaping and Treating of Steel*. United States Steel Corporation, 1964. [Online]. Disponível: <https://books.google.pt/books?id=op9Q5Hdkb-YC>
- [33] M. Ali, T. Sayet, A. Gasser and E. Blond, *Transient Thermo-mechanical Analysis of Steel Ladle Refractory Linings Using Mechanical Homogenization Approach*. 2020, doi: 10.20944/preprints202003.0305.v1.
- [34] H. Group. "Secondary Metallurgy" https://www.heraeus.com/en/hen/your_process_challenge/steel_making/process_challenge_steel.html#tabs-94162-1
- [35] G. Toledo, O. Campo and E. J. S. R. Lainez, "Influence of sulfur and Mn/S ratio on the hot ductility of steels during continuous casting", vol. 64, pp. 292-299, 1993.
- [36] Danieli, "Manuale di Metallurgia in Siveria - II.4 - Desolforazione", Edizione 83.05 ed. Trento, Italy, 1991.
- [37] N. Hao, H. Li, H. Wang, X. Wang and W. Wang, "Application of the sulphide capacity theory on refining slags during LF treatment", *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, vol. 13, no. 2, pp. 112-116, 2006. [Online]. Disponível: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S100588500660025X>
- [38] Heraeus. "Heraeus - iM² Sensor Lab™." https://www.heraeus.com/media/media/hen/doc_hen/measurement_instruments/im-sensor-lab.pdf (acedido em 23/06/2021).
- [39] AMETEK. "SDS - Slag Detection System." <https://www.ametek-land.com/products/ir-thermal-imagers-and-line-scanners/sds-slag-detection-system> (acedido em 21/06/2021).
- [40] Rigaku. "NEX QC - LOW-COST ENERGY DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE (EDXRF) ANALYZER." <https://www.rigaku.com/products/edxrf/nexqc> (acedido em 23/06/2021).
- [41] R. Berg. "SPSS Kolmogorov-Smirnov Test for Normality." <https://www.spss-tutorials.com/spss-kolmogorov-smirnov-test-for-normality/> (acedido em 22/06/2021).
- [42] J. L. Devore and K. N. Berk, *Modern Mathematical Statistics with Applications*. Thomson Brooks/Cole, 2007, p.^pp. 795. [Online]. Disponível: <https://link.springer.com/content/pdf/bbm%3A978-1-4614-0391-3%2F1.pdf>

ANEXOS

ANEXO A - Cálculos auxiliares para estimar a composição elementar da escória do forno elétrico

A composição química média elementar das escórias do forno elétrico foi estimada a partir de, aproximadamente, 100 dados amostrais, recolhidos desde o início de 2021.

Como se observa na Tabela A.1., o somatório dos teores de Fe, Ca, Si, Mn, Mg, Al e Cr representa cerca de 95% da composição total da escória após afinação primária no forno elétrico. Uma vez que a “receita” de adições que diferencia cada referência de aço a produzir se promove durante o vazamento do forno elétrico e no forno panela, considera-se que, de um modo geral, os aços produzidos apresentam composições químicas semelhantes no forno elétrico e, consequentemente, os seus produtos de afinação - escórias - também apresentam composições químicas semelhantes. Os coeficientes de variação apresentados para os diferentes elementos constituintes da escória foram relativamente baixos - considerou-se um valor inferior ou igual a 15% para valores de dispersão aceitáveis - o que permite aferir que a dispersão relativa do conjunto amostral é baixa, ou seja, o teor de cada componente afigura-se homogêneo, podendo ser considerado representativo da população em estudo.

Tabela A.1. - Composição média elementar e respetivos coeficientes de variação de escórias do forno elétrico determinados a partir de 100 dados amostrais recolhidos em 2021

Composição média elementar de escórias do forno elétrico	Fe	Ca	Si	Mn	Mg	Al	Cr
(%)	30,967	25,276	13,884	6,241	7,138	8,540	3,664
$\widehat{c}_v$	0,153	0,098	0,114	0,078	0,075	0,131	0,137

ANEXO B - Análise dos desvios dos teores de FeO, SiO₂, CaO e MnO em diferentes amostras de escórias

As primeiras amostras recolhidas foram analisadas por espectrometria de fluorescência de raios-X, tendo sido utilizadas curvas de calibração standardizadas para a SN Maia e SN Seixal.

Entretanto, uma vez que os teores de SiO₂ e CaO, determinados no laboratório da empresa apresentavam desvios significativos relativamente aos estimados a partir do modelo preditivo, decidiu-se recorrer ao método da *UniQuant* para a realização das análises subsequentes.

Conclui-se que uma das potenciais causas da elevada heterogeneidade dos desvios registados assentava nas próprias curvas de calibração utilizadas para a análise, uma vez que teriam sido traçadas apenas para amostras de escória de fim de fusão e não de fim de processo.

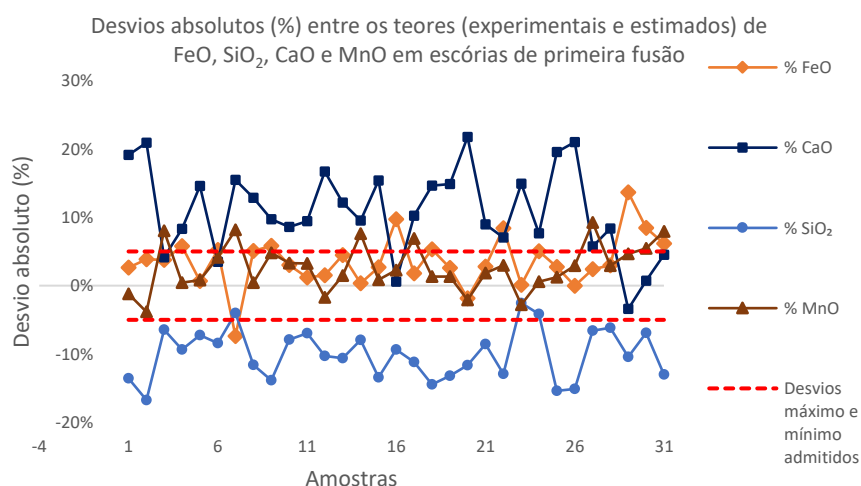


Figura B.1 - Desvios absolutos entre os teores de FeO, SiO₂, MnO e MgO em escórias de primeira fusão, determinados em laboratório, a partir de curvas de calibração traçadas para escórias de fim de fusão, e os estimados a partir do modelo preditivo.

ANEXO C - Análises realizadas no CINFU

Neste anexo, apresentam-se as composições das três amostras de escória analisadas por espectrometria de fluorescência de raios-X, no CINFU.



BOLETIM DE ENSAIO / Testing Bulletin
 CINFU - Centro de Formação Profissional da Indústria de Fundição
 R. Delfim Ferreira, 800 - 4100-199 Porto

Telef. 351 (22) 6175760/80
 Fax. 351 (22) 6103160

LABORATÓRIO DE ANÁLISES QUÍMICAS (Chemical Analysis Laboratory)	ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (X-Rays Fluorescence Spectrometry)
EQUIP. DE ENSAIO / Testing Apparatus: Espectrômetro XRF Bruker S8 Tiger	
PROCEDIMENTO INTERNO: PRANAXRF	
MATERIAL / Material: Amostras de escórias em pó	
REQUISITANTE / Client:	FEUP - DEMM
ENDEREÇO / Address:	Rua Dr. Roberto Frias - 4200-465 Porto
DATA DE ENTR./ Entrance date:	15/06/2021
VOSSA REF.ª / Your Order Number:	501 413 197
NOSSA REF.ª / Our Reference:	04461FRX
DATA DE ENSAIO / Testing Date: 15/06/2021	

Elementos	(% de massa)			Óxidos	(% de massa)		
	Amostra 613-21	Amostra 626-21	Amostra 443812-FP		Amostra 613-21	Amostra 626-21	Amostra 443812-FP
Ca	77,83%	79,45%	79,33%	CaO	67,58%	69,07%	69,21%
Si	12,21%	12,46%	13,09%	SiO ₂	20,20%	20,23%	21,03%
Mg	3,27%	2,79%	2,85%	MgO	4,02%	3,55%	3,56%
Fe	1,99%	0,47%	0,89%	Fe ₂ O ₃	1,57%	0,36%	0,69%
S	1,92%	2,40%	1,98%	SO ₃	3,46%	4,11%	3,46%
Al	1,59%	1,46%	0,95%	Al ₂ O ₃	2,26%	1,96%	1,39%
Mn	0,53%	0,29%	0,36%	MnO	0,37%	0,21%	0,24%
Ti	0,41%	0,38%	0,26%	TiO ₂	0,35%	0,35%	0,26%
Ba	0,17%	0,22%	0,09%	BaO	0,13%	0,11%	0,03%
Sr	0,06%	0,07%	0,06%	SrO	0,04%	0,04%	0,04%
Cu	0,01%	0,01%	0,01%	CuO	0,01%		82ppm
Cr			0,03%	Cr ₂ O ₃			0,02%
Zn			0,08%	ZnO			0,06%

Figura C.1 - Composição química das amostras de escória analisadas pelo CINFU.

ANEXO D - Cálculo da perda de massa de material refratário do forno panela por ciclo de operação

Considerando que, em média:

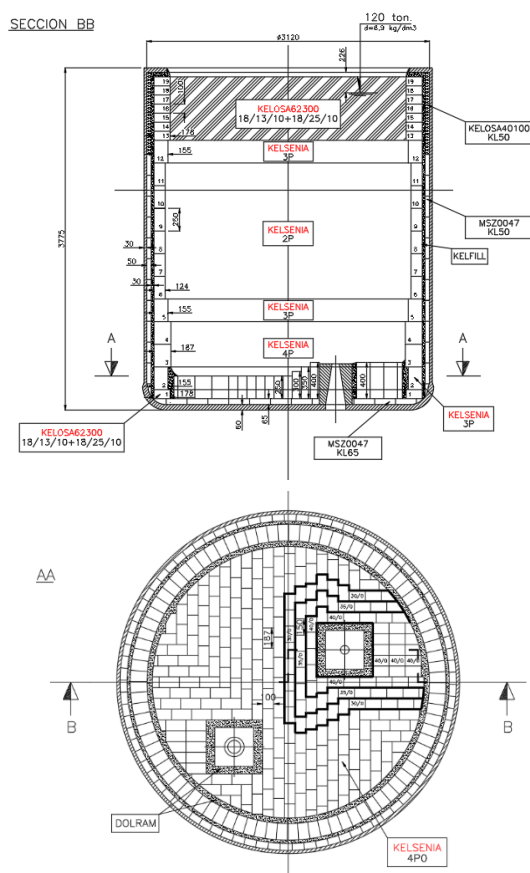
- um revestimento da panela apresenta uma duração média de 80 ciclos de operação;
- a substituição dos materiais refratários das paredes e do fundo da panela é realizada quando a altura dos blocos do revestimento apresenta um valor de cerca de 50% da inicial (h/2);
- o desgaste do material refratário na zona da linha de escória é superior ao do material refratário das paredes da panela,

estimaram-se as seguintes perdas de massa de material refratário/ciclo de operação:

$$\frac{\approx 13\,700 \text{ kg mat. refr. paredes do forno}}{2} = \frac{6\,842 \text{ kg de mat. refr.}}{80 \text{ ciclos de operação}} \approx 86 \text{ kg de dolomite}$$

$$\approx 3\,700 \text{ kg mat. refr. linha de escória} \times \frac{2^*}{3} = \frac{6\,842 \text{ kg de mat. refr.}}{80 \text{ ciclos de operação}} \approx 31 \text{ kg de magnesite}$$

* valor estimado



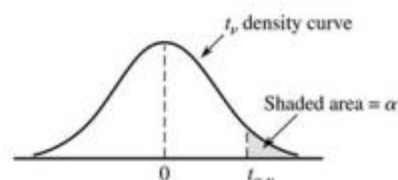
Formatos y Calidades					
Aplicación	Calidad	Formato	Nº pzs	Kg/Pz	Kg/Calidad
SEGURIDAD	KELOSA40100	KL50	341	3,99	1.360
	MSZ0047	KL50	980	4,23	5.740
		KL65	290	5,50	1.595
FONDO	KEL SENIA	4P0	173	13,51	13.683
REFUERZO BLOQUE		30/0	26	13,01	
		35/0	22	15,17	
		40/0	33	17,34	
		PARED	2P10	399	
2P24			28		
3P10			237		
3P20			28		
4P12			148	13,51	
4P22			26		
LINEA DE ESCORIA	KELOSA62300	18/13/10	226	8,00	3728
		18/25/10	240		
APISONABLE	DOLRAM				1.500
MASA RELLENO	KELFILL				1.000

Principal material refratário	Perda de refratário/ciclo (kg)	Composição química média (%)	
		CaO	MgO
Dolomite	86	≈ 0	≈ 95
Magnesite	31	≈ 60	≈ 30

Figura D.1 - Seções (transversal e longitudinal) do forno panela, e relação dos materiais refratários utilizados no seu revestimento e respetivas composições.

ANEXO E - Tabela de distribuição de *T-Student*

No tratamento estatístico dos dados obtidos neste estudo, utilizaram-se para a distribuição de T-Student os valores que se encontram devidamente assinalados na tabela de baixo.



ν	α						
	.10	.05	.025	.01	.005	.001	.0005
1	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	318.31	636.62
2	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	22.326	31.598
3	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	10.213	12.924
4	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	7.173	8.610
5	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	5.893	6.869
6	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.208	5.959
7	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	4.785	5.408
8	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	4.501	5.041
9	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.297	4.781
10	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.144	4.587
11	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.025	4.437
12	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	3.930	4.318
13	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	3.852	4.221
14	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	3.787	4.140
15	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	3.733	4.073
16	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	3.686	4.015
17	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.646	3.965
18	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.610	3.922
19	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.579	3.883
20	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.552	3.850
21	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.527	3.819
22	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.505	3.792
23	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.485	3.767
24	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.467	3.745
25	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.450	3.725
26	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.435	3.707
27	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.421	3.690
28	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.408	3.674
29	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.396	3.659
30	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.385	3.646
32	1.309	1.694	2.037	2.449	2.738	3.365	3.622
34	1.307	1.691	2.032	2.441	2.728	3.348	3.601
36	1.306	1.688	2.028	2.434	2.719	3.333	3.582
38	1.304	1.686	2.024	2.429	2.712	3.319	3.566
40	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.307	3.551
50	1.299	1.676	2.009	2.403	2.678	3.262	3.496
60	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	3.232	3.460
120	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	3.160	3.373
∞	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.090	3.291

Figura E.1 - Tabela de distribuição de T-Student [42].