

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

Werner Arêdes Matos

**DESFOSFORAÇÃO EM CONVERTEDORES DO TIPO LD: UMA ANÁLISE VIA
TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL E MODELAGEM DO PROCESSO**

Porto Alegre

2023

Werner Arêdes Matos

**DESFOSFORAÇÃO EM CONVERTEDORES DO TIPO LD: UMA ANÁLISE VIA
TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL E MODELAGEM DO PROCESSO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Orientador: Prof. Dr. Eng. Wagner Viana Bielefeldt

Porto Alegre

2023

CIP - Catalogação na Publicação

Matos, Werner Arêdes
DESFOSFORAÇÃO EM CONVERTEDORES DO TIPO LD: UMA
ANÁLISE VIA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL E MODELAGEM DO
PROCESSO / Werner Arêdes Matos. -- 2023.
88 f.
Orientador: Wagner Viana Bielefeldt.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2023.

1. Conversor LD. 2. Desfosforação. 3. Simulação
Termodinâmica. 4. Modelagem. I. Bielefeldt, Wagner
Viana, orient. II. Título.

Werner Arêdes Matos

**DESFOSFORAÇÃO EM CONVERTEDORES DO TIPO LD: UMA ANÁLISE VIA
TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL E MODELAGEM DO PROCESSO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Orientador: Prof. Dr. Eng. Wagner Viana Bielefeldt

Aprovada em: Porto Alegre, 27 de julho de 2023.

Prof. Dr. Wagner Viana Bielefeldt - Orientador
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Andre Luiz Vasconcelos da Costa e Silva
Universidade Federal Fluminense - UFF-RJ (EEIMVR)

Dr. Eng. Breno Totti Maia
Lumar Metals LTDA

Prof. Dr. Bruno Deves Flores
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

Dedico este trabalho com imenso carinho a todos os meus familiares, cujo apoio incansável tem sido a força motriz para a conquista dos meus objetivos. Em particular, expresso minha profunda gratidão aos meus pais, Wagner e Maria, à minha namorada Camila e ao meu querido irmão, por sempre acreditarem em mim e me encorajarem a superar desafios. A vocês, que são a base sólida da minha jornada, dedico essa vitória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, em primeiro lugar, a Deus pelo dom da vida e por estar sempre ao meu lado nesta jornada desafiadora e emocionante.

Aos meus queridos pais, Wagner e Maria, sou imensamente grato por todo o apoio e incentivo que vocês me deram ao longo da minha vida. Vocês são verdadeiros exemplos de perseverança, determinação e fé, e sou abençoado por tê-los como meus guias e pilares de apoio.

Agradeço ao meu irmão, Wagner, por todo o apoio e confiança que sempre depositou em mim. Sua presença e incentivo foram fundamentais para a minha jornada.

À minha amada namorada, Camila, dedico um agradecimento especial. Seu amor, paciência e compreensão incondicionais foram essenciais para superar os desafios e seguir em frente.

Agradeço ao Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Usiminas e a Gerência Geral de Aciaria, em especial aos gerentes Carlos Salaroli de Araújo e Leonardo José Silva de Oliveira, pela confiança depositada em mim. O apoio de vocês foi essencial para o progresso deste trabalho.

Agradeço aos colegas de trabalho Felipe Pereira Finamor, Hélio Alexandre Alves, João Domingos Guimarães de Athayde Júnior, Pedro Henrique Resende Vaz de Melo e Rafael Fernandes Reis pelas sugestões e colaborações que foram fundamentais para impulsionar o progresso deste trabalho e alcançar os resultados obtidos.

Gostaria de expressar minha imensa gratidão ao professor orientador, Wagner Viana Bielefeldt, por sua orientação, dedicação e comprometimento exemplares. Sua expertise e apoio foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPGE3M) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e ao Laboratório de Siderurgia (LaSid) por me concederem a oportunidade de fazer parte dessa instituição de renome.

Por fim, gostaria de expressar minha gratidão a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização desta dissertação.

RESUMO

Atender à demanda por aços de baixo teor de fósforo requer uma abordagem estratégica, equilibrando aspectos técnicos e econômicos. Devido a escassez e o alto preço dos minérios de ferro de alta qualidade, é necessário explorar o uso de matérias-primas de baixa qualidade, com alto teor de fósforo. Neste contexto, a Usiminas busca soluções inovadoras e viáveis para garantir a oferta de aços de alta performance aos seus clientes, mantendo-se competitiva no mercado. Este trabalho teve como objetivo avaliar termodinamicamente o processo de desfosforação nos convertedores LD da Aciaria 2 da Usiminas. Foram realizadas análises a partir de simulações termodinâmicas utilizando o *software* FactSage, para um banco de dados com informações de 3102 corridas, com o objetivo de investigar as propriedades das escórias ao final do processo de sopro. Adicionalmente, foram avaliados diferentes modelos de partição encontrados na literatura para os dados simulados e, por meio de técnicas de *machine learning*, foram desenvolvidos modelos preditivos para partição de fósforo e fósforo fim de sopro. Os resultados das simulações revelaram que a fração líquida das escórias esteve entre 78,60% e 100,00%, enquanto a presença de fase sólida foi observada em 99% das corridas, divididas em soluções sólidas ricas em MgO e CaO. Os modelos de literatura analisados apresentaram limitações na determinação da partição de fósforo para o banco de dados industrial estudado, porém podem ser úteis para comparações entre corridas. Em termos termodinâmicos, foram identificadas relações diretas entre a partição de fósforo e variáveis como (%P₂O₅), basicidade (%CaO/%SiO₂) e (%Fe_tO). Por outro lado, (%Al₂O₃), (%MgO), (%MnO) e a temperatura final de sopro apresentaram relações inversas. Além disso, observou-se que o aumento do teor de MgO resulta na redução do teor de CaO na escória líquida, contribuindo para redução da basicidade e, conseqüentemente, da partição de fósforo. As simulações termodinâmicas também demonstraram que os convertedores LD operam em condições distantes do equilíbrio termodinâmico, apresentando relação de partição de fósforo média 1,8 vezes maior do que a obtida industrialmente. Deste modo, a cinética das reações de sopro é de caráter fundamental na produção de aços com baixo e ultrabaixo teor de fósforo. Os modelos desenvolvidos apresentaram resultados de previsibilidade razoáveis, dada a complexidade do processo. O modelo para avaliar a partição de fósforo considerou os componentes da escória líquida CaO-SiO₂-MgO-Fe_tO-MnO-Al₂O₃-P₂O₅ e a

temperatura no fim do processo, o erro médio absoluto foi de 18,9% da partição média do banco de dados analisado. Por outro lado, o modelo para determinar o teor de fósforo no aço ao fim do processo levou em consideração as variáveis temperatura fim de sopro, manganês do aço ao fim do processo, oxigênio dissolvido no aço e carbono no aço ao fim do sopro, onde o erro médio absoluto foi de 14,3% do fósforo médio fim de sopro do banco de dados. O presente trabalho buscou fornecer subsídios técnicos à Usiminas, visando aprimorar o processo de desfosforação e contribuir significativamente para a fabricação de aços de baixo e ultrabaixo teor de fósforo nos convertedores do tipo LD.

Palavras-chave: Conversor LD; desfosforação; simulação termodinâmica, modelagem

ABSTRACT

Meeting the demand for low-phosphorus steel requires a strategic approach, balancing technical and economic aspects. Due to the scarcity and high price of high-quality iron ore, it is necessary to explore the use of low-quality raw materials, with high phosphorus content. In this context, Usiminas is seeking innovative and feasible solutions to ensure the supply of high-performance steels to its customers, while remaining competitive in the market. This work aimed to thermodynamically evaluate the dephosphorization process in the LD converters of Usiminas' Steelworks 2. Analyses were carried out based on thermodynamic simulations using the FactSage software, for a database with information from 3102 heats, to investigate the properties of the slags at the end of the blowing process. Additionally, different partition models found in the literature were evaluated for the simulated data and, through machine learning techniques, predictive models were developed for partition of phosphorus and end-of-blow phosphorus. The simulation results revealed that the liquid fraction of the slags was between 78.60% and 100.00%, while the presence of a solid phase was observed in 99% of the heats, divided into solid solutions rich in MgO and CaO. The literature models analyzed had limitations in determining the phosphorus partition for the industrial database studied, but they can be useful for comparisons between heats. In thermodynamic terms, direct relationships were identified between the phosphorus partition and variables such as (%P₂O₅), basicity (%CaO/%SiO₂) and (%Fe_tO). On the other hand, (%Al₂O₃), (%MgO), (%MnO) and the final blowing temperature presented inverse relationships. In addition, it was observed that the increase in MgO content results in a reduction in the CaO content in the liquid slag, contributing to a reduction in basicity and, consequently, in the phosphorus partition. Thermodynamic simulations also demonstrated that LD converters operate under conditions far from thermodynamic equilibrium, presenting a mean phosphorus partition ratio 1.8 times greater than that obtained industrially. Thus, the kinetics of the blowing reactions are fundamental in the production of steels with low and ultra-low phosphorus content. The developed models presented reasonable predictive results, given the complexity of the process. The model for evaluating the phosphorus partition considered the components of the liquid slag CaO-SiO₂-MgO-Fe_tO-MnO-Al₂O₃-P₂O₅ and the temperature at the end of the process, the mean absolute error was 18.9% of the mean partition of the database analyzed. On the other hand, the model to determine the

phosphorus content in the steel at the end of the process took into account the variables end-of-blow temperature, manganese content in the steel at the end of the process, dissolved oxygen in the steel and carbon in the steel at the end of the blow, where the mean absolute error was 14.3% of the mean end-of-blow phosphorus of the database. The present work sought to provide technical support to Usiminas, aiming to improve the dephosphorization process and contribute significantly to the production of low- and ultra-low phosphorus steels in LD converters.

Keywords : LD Converter; Dephosphorization; Thermodynamic simulation, Modeling.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 – Teor médio de fósforo presente no ferro gusa das principais siderúrgicas nacionais no ano de 2021, adaptado (XV ENCONTRO DE ESPECIALISTAS EM ACIARIA ON-LINE, 2022)	20
FIGURA 2 – (a) Evolução do teor de fósforo médio ao longo dos anos na Aciaria 2, (b) comportamento do ano de 2022.	21
FIGURA 3 – Etapas do ciclo de fabricação do aço via convertedor LD, adaptado (RIZZO, 2006).	22
FIGURA 4 – ΔG° versus temperatura para algumas reações de desfosforação.	23
FIGURA 5 – Comparação entre os $\log y_{P2O5}$ - (a) assumindo comportamento Henriano ideal, (b) considerando os parâmetros de interação e os coeficientes de atividade calculados, adaptado (BASU; LAHIRI; SEETHARAMAN, 2007a).	27
FIGURA 6 – Comparação entre $\log y_{P2O5}$ de diferentes estudos com os resultados obtidos pela equação desenvolvida (BASU; LAHIRI; SEETHARAMAN, 2007a).	28
FIGURA 7 – Capacidade fosfática em função da basicidade para diversas escórias (SANO, 1997).	33
FIGURA 8 – $\log CP_{O4-3}$ das escórias do sistema CaO-SiO ₂ -MgO-Fe _t O versus temperatura (DRAIN <i>et al.</i> , 2018).	34
FIGURA 9 – (a) $\log CP_{O4-3}$ versus (v), (b) $\log CP_{O4-3}$ versus Λ a 1650°C (DRAIN <i>et al.</i> , 2018).	34
FIGURA 10 – Correlação obtida para os dados de diferentes autores (ASSIS, 2014).	38
FIGURA 11 – Relação da partição do fósforo com %FeO em massa na escória para diferentes basicidades e temperatura (a) 1873 K, (b) 1973 K (BASU; LAHIRI; SEETHARAMAN, 2009).	43
FIGURA 12 – Relação da partição do fósforo com %FeO em massa na escória para diferentes basicidades entre 3,9 e 4,2 a 1873 K (KOVTON <i>et al.</i> , 2021).	43
FIGURA 13 – Avaliação de acordo com MgO para (a) partição do fósforo, (b) atividades dos óxidos FeO e P ₂ O ₅ (CHEN; HE, 2015).	44
FIGURA 14 – Partição do fósforo para diferentes concentrações de MgO na escória a 1600°C (KOVTON <i>et al.</i> , 2021).	45

FIGURA 15 – Partição do fósforo para concentrações de acordo com F_{et} em função das diferentes concentrações de (MnO) nas temperaturas 1873 K e 1923 K (SUITO; INOUE, 1995).....	46
FIGURA 16 – Distribuição da fração líquida das escórias de cada reator (ASSIS, 2014).	48
FIGURA 17 – Presença de sólidos na massa de escórias de acordo com reator – (a) MgO em solução sólida, (b) CaO em solução sólida, (c) C_2S (ASSIS, 2014).....	49
FIGURA 18 – Partição de fósforo no equilíbrio versus obtida (a) massa total das escórias, (b) fração líquida determinada via FactSage (ASSIS, 2014).....	50
FIGURA 19 – Exemplo ilustrativo de uma árvore de decisão, (em: https://www.hashtagtreinamentos.com/arvore-decisao-ciencia-dados).....	53
FIGURA 20 – Estrutura das redes neurais elaboradas (VIANA e CASTRO, 2003). .	55
FIGURA 21 – Importância das variáveis na previsibilidade do modelo de defeito em placas (TAKALO-MATTILA <i>et al.</i> , 2022).	56
FIGURA 22 – Informações levantadas junto ao banco de dados OUI01B30.	58
FIGURA 23 – Imagens ilustrativas do uso do <i>software</i> (a) seleção do módulo, (b) planilha de cálculo dos equilíbrios.....	60
FIGURA 24 – Relações de sopro (a) CFS x Ox, (b) CFS x F_{et} , (c) F_{et} x Ox, (d) CFS x MnFS, (e) MnFS x Ox, (f) MnFS x F_{et}	65
FIGURA 25 – Distribuição da fração líquida para o banco de dados em análise via FactSage.....	66
FIGURA 26 – Valores médios dos óxidos presentes nas escórias de AEARX e FactSage.....	67
FIGURA 27 – Distribuição da fração sólida a) solução sólida de MgO, b) solução sólida de CaO.....	68
FIGURA 28 – Comparativo entre os dados estimados do estudo de (ASSIS, 2014) e do presente estudo (a) partição de fósforo e (b) dados médios reais.	69
FIGURA 29 – Comparativo entre a partição calculada pelos modelos testados e obtida entre metal e escória das corridas.	71
FIGURA 30 – <i>MAE</i> erro para os modelos testados sob as condições determinadas via FactSage e AEARX.....	72
FIGURA 31 – Matriz de correlação entre os componentes da escória líquida determinados via FactSage, temperatura fim de sopro e a partição de fósforo.	73

FIGURA 32 – Matriz de correlação para avaliação da saturação de CaO e MgO na escória líquida.	76
FIGURA 33 – Avaliação da partição do fósforo (a) comparativo entre equilíbrio estabelecido via FactSage e o alcançado nas corridas, (b) valores médios de partição de fósforo para ambas as situações.....	77
FIGURA 34 – Avaliação comparativa entre equilíbrio estabelecido via FactSage e o alcançado nas corridas (a) fósforo no aço, (b) (%P ₂ O ₅) nas escórias.....	78
FIGURA 35 – Resultados para o modelo de partição de fósforo L _p (a) resultado gráficos, (b) explicação das variáveis e seus impactos nos valores de L _p	79
FIGURA 36 – Resultados para o modelo de previsão de fósforo fim de sopro (a) resultado gráficos, (b) explicação das variáveis e seus impactos nos valores de fósforo fim de sopro.....	81

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Energia livre de Gibbs padrão para algumas reações de desfosforação (YANG <i>et al.</i> , 2011).....	23
TABELA 2 – Parâmetros de interação (e_p^x) de primeira ordem com [P] a temperatura de 1600°C (DRAIN, 2018).....	25
TABELA 3 – Correlações empíricas com base em dados experimentais para determinação $\log(\gamma_{P_2O_5})$ das escórias de convertedor.....	26
TABELA 4 – Basicidade ótica recomendada para os diferentes óxidos presentes nas escórias (DRAIN, 2018).	30
TABELA 5 – Limites de validade do modelo de capacidade fosfática determinado (DRAIN <i>et al.</i> , 2019).....	35
TABELA 6 – Correlações empíricas com base em dados experimentais para determinação L_p das escórias de convertedor.....	36
TABELA 7 – Correlações empíricas com base em dados industriais para determinação L_p das escórias de convertedor.....	39
TABELA 8 – Avaliação dos modelos de ML para previsão da temperatura fim de sopro (JO <i>et al.</i> , 2019).....	54
TABELA 9 – Informações referentes a carga metálica de entrada nos convertedores.	63
TABELA 10 – Informações de fim de sopro do aço e da escória dos convertedores.	64
TABELA 11 – Composição química das escórias fim de sopro após simulação via FactSage.....	66
TABELA 12 – Modelos matemáticos de partição de fósforo avaliados.	70

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVO	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	A INFLUÊNCIA DO FÓSFORO NOS AÇOS.....	19
3.2	O FÓSFORO NAS USINAS SIDERÚRGICAS DO BRASIL.....	19
3.3	O PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO AÇO VIA CONVETEDOR LD.....	21
3.4	ASPECTOS TERMODINÂMICOS DA DESFOSFORAÇÃO	22
3.4.1	Atividade do fósforo no metal líquido.....	24
3.4.2	Atividade do P_2O_5 na escória	26
3.4.3	Basicidade das escórias.....	29
3.4.3.1	Basicidade binária.....	29
3.4.3.2	Basicidade ótica	30
3.4.4	Potencial de oxigênio	30
3.5	DESFOSFORAÇÃO NO EQUILÍBRIO.....	31
3.5.1	Capacidade fosfática	31
3.5.2	Partição do Fósforo	36
3.6	ASPECTOS CINÉTICOS DA DESFOSFORAÇÃO	41
3.7	ESCÓRIA DE CONVERTEDOR DO TIPO LD	41
3.7.1	Efeito do FeO	42
3.7.2	Efeito do MgO	43
3.7.3	Efeito do MnO	45
3.7.4	Efeito da Al_2O_3	46
3.8	TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL	47
3.9	MACHINE LEARNING	51
3.9.1	Árvore de decisão.....	52
3.9.2	Redes Neurais Artificiais (RNA).....	54
3.9.3	SHAP values	55
4	METODOLOGIA	58
4.1	LEVANTAMENTO DE DADOS.....	58

4.2	SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS	59
4.2.1	Composição química e fases presentes na escória	59
4.2.2	Determinação do equilíbrio entre aço e escória	60
4.3	MODELOS DE PARTIÇÃO DE FÓSFORO DA LITERATURA	61
4.4	AVALIAÇÕES TERMODINÂMICAS DOS DADOS.....	61
4.5	MODELOS VIA MACHINE LEARNING	61
4.5.1	Construção de modelos de partição	62
4.5.2	Construção de modelo de fósforo fim de sopro	62
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1	ANÁLISE EXPLORATÓRIA DOS DADOS	63
5.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA E FASES DAS ESCÓRIAS	65
5.2.1	Cálculos via FactSage.....	65
5.2.2	Análise comparativo da partição de fósforo.....	69
5.3	AVALIAÇÃO DOS MODELOS DE LITERATURA	70
5.4	AVALIÇÃO TERMODINÂMICA.....	73
5.4.1	Fase líquida das escórias.....	73
5.4.2	Saturação de MgO e CaO	75
5.5	EQUILÍBRIO METAL ESCÓRIA.....	76
5.6	MODELOS DE MACHINE LEARNING ML	78
5.6.1	Modelo de partição de fósforo	78
5.6.2	Modelo de fósforo fim de sopro	80
6	CONCLUSÕES.....	83
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	85
	REFERÊNCIAS.....	86

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico do mercado consumidor de aço demanda das usinas siderúrgicas o desenvolvimento contínuo de novos produtos e o aprimoramento dos existentes. A melhoria constante das propriedades químicas e mecânicas dos aços passa por inúmeros desafios. Dentre eles pode-se destacar o aumento do teor de fósforo das matérias-primas destinadas à fabricação do ferro gusa nas usinas integradas. Como consequência, torna-se necessário o monitoramento rigoroso da etapa de produção do aço líquido.

O controle do teor de fósforo é indispensável devido as características deletérias que este elemento confere aos aços, principalmente aqueles que exigem elevada ductilidade e tenacidade, como os aços utilizados em painéis expostos de automóveis e tubulações de gás natural e petróleo. Neste contexto, o estudo da desfosforação via estações de pré-tratamento de gusa e/ou convertedor LD se consolidou como uma área chave de pesquisa e desenvolvimento das siderúrgicas de excelência ao longo das últimas décadas.

Atualmente, a técnica de desfosforação em convertedor LD é a mais utilizada pelas siderúrgicas em todo o mundo. A desfosforação consiste na oxidação do fósforo dissolvido no banho, ao longo do sopro de oxigênio, e sua posterior fixação na escória básica formada. Entretanto, o produto da oxidação do fósforo é instável e, de acordo com as características da escória e temperatura, o fósforo pode ser revertido para o banho metálico. Deste modo, a eficácia da desfosforação, sob a ótica da termodinâmica, está diretamente relacionada a variáveis como: atividade do fósforo no metal, atividade do P_2O_5 na escória, basicidade da escória, composição química das escórias, frações das fases presente nas escórias e o potencial de oxigênio da interface metal-escória.

A eficácia da desfosforação pode ser avaliada através da determinação da relação de partição do fósforo (L_p). A busca por prever e avaliar a desfosforação levou ao desenvolvimento de modelos empíricos de L_p que consideram as variáveis termodinâmicas do processo, sob condições de equilíbrio. Esses modelos são amplamente discutidos na literatura, e a adaptação desses modelos para aplicação

industrial tem sido desenvolvida. Uma alternativa para a indústria é a modelagem utilizando regressões lineares e aprendizagem de máquina, como as redes neurais.

Neste trabalho, pretende-se, com o auxílio da termodinâmica computacional, determinar as composições químicas das fases presentes em equilíbrio nas escórias do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Fe}_t\text{O-MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ ao fim do sopro dos convertedores. Além disso, avaliar a adequação de alguns modelos de L_p da literatura em relação ao processo da Usiminas, compreender os aspectos termodinâmicos da desfosforação em convertedores LD, comparar a partição de fósforo ao final do processo com as condições de equilíbrio estabelecidas via simulação termodinâmica entre o aço e a escória, e desenvolver um modelo de partição de fósforo utilizando técnicas de aprendizado de máquina.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Estabelecer um modelo de partição do fósforo (Lp) capaz de auxiliar na determinação da capacidade de desfosforação das escórias de refino dos convertedores LD da Aciaria 2 para o sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Fe}_t\text{O-MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar as frações líquidas e sólidas e suas respectivas composições químicas presentes no equilíbrio para escórias do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Fe}_t\text{O-MnO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ via termodinâmica computacional.
- Investigar a adequação de modelos de partição de fósforo (Lp) encontrados na literatura à realidade do processo da Usiminas, levando em consideração a composição da fase líquida das escórias do processo.
- Compreender os aspectos termodinâmicos que influenciam a desfosforação em convertedores do tipo LD.
- Comparar a partição de fósforo ao fim de sopro dos convertedores com a condição de equilíbrio estabelecida entre o sistema aço e escoria via termodinâmica computacional.
- Desenvolver um modelo de partição de fósforo com base em técnicas de *Machine Learning*.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A Influência do Fósforo nos Aços

O fósforo é introduzido no aço, durante a fabricação do metal líquido, pelas matérias-primas utilizadas na fabricação do ferro gusa (minério de ferro, sinter, pelotas e coque) e do aço (sucatas, fluxantes, escorificantes e ferro-ligas). De maneira geral, o aumento do teor de fósforo das matérias-primas citadas, representa um maior desafio na desfosforação a ser realizada nas aciarias.

O controle do teor de fósforo nos aços é necessário, uma vez que, este elemento tende a causar o endurecimento por solução sólida, segregar nos contornos de grãos e reduzir a energia de coesão entre os grãos. Em alguns produtos, estes fatores podem conferir características deletérias como: aumento da dureza; diminuição da ductilidade; fragilização a frio; fragilidade ao revenido, aumento da temperatura de transição dúctil-frágil e aumento da corrosão sob tensão (MANGUALDE *et al.*, 2019).

Em termos de processamento via lingotamento contínuo, o controle do teor de fósforo também é importante. Este elemento pode estar associado à formação de eutéticos de baixo ponto de fusão com a fase CCC do ferro, dificultando a operação e, até mesmo, ocasionar o acidente operacional conhecido como *break out* (rompimento de pele) (GONÇALVES *et al.*, 2011). Além disso, para aços com carbono maior que 0,25%, a segregação do fósforo pode comprometer a ductilidade a quente dos aços, o que pode ocasionar o trincamento de placas (SUZUKI; NISHIMURA; NAKAMURA, 1984)

Na Usiminas, os produtos destinados à fabricação de componentes e aplicações em meios altamente favoráveis à ocorrência de *Hydrogen Induced Cracking* (HIC), principalmente em aços para tubos API, são os mais exigentes em relação aos teores de fósforo, com limitação máxima de 0,010% (SANTOS; ARAUJO, 2005).

3.2 O Fósforo nas Usinas Siderúrgicas do Brasil

A piora da qualidade dos tipos de minérios de ferro comercializados no Brasil e no mundo, elevou o preço de mercado das matérias-primas que são consideradas de boa

qualidade. Além disso, a desvalorização da moeda nacional em relação ao dólar tornou o cenário de exportação mais vantajoso para as mineradoras. Nesse contexto, a fim de garantir a competitividade no mercado, é necessário trabalhar com insumos de qualidade inferior.

As siderúrgicas que adotam essa estratégia enfrentam grandes desafios na produção do aço líquido, especialmente aquelas que visam a fabricação de aços com baixos teores de fósforo. A figura 1 apresenta o teor médio de fósforo presente no ferro gusa das principais siderúrgicas do Brasil em 2021 (XV ENCONTRO DE ESPECIALISTAS EM ACIARIA ON-LINE, 2022)

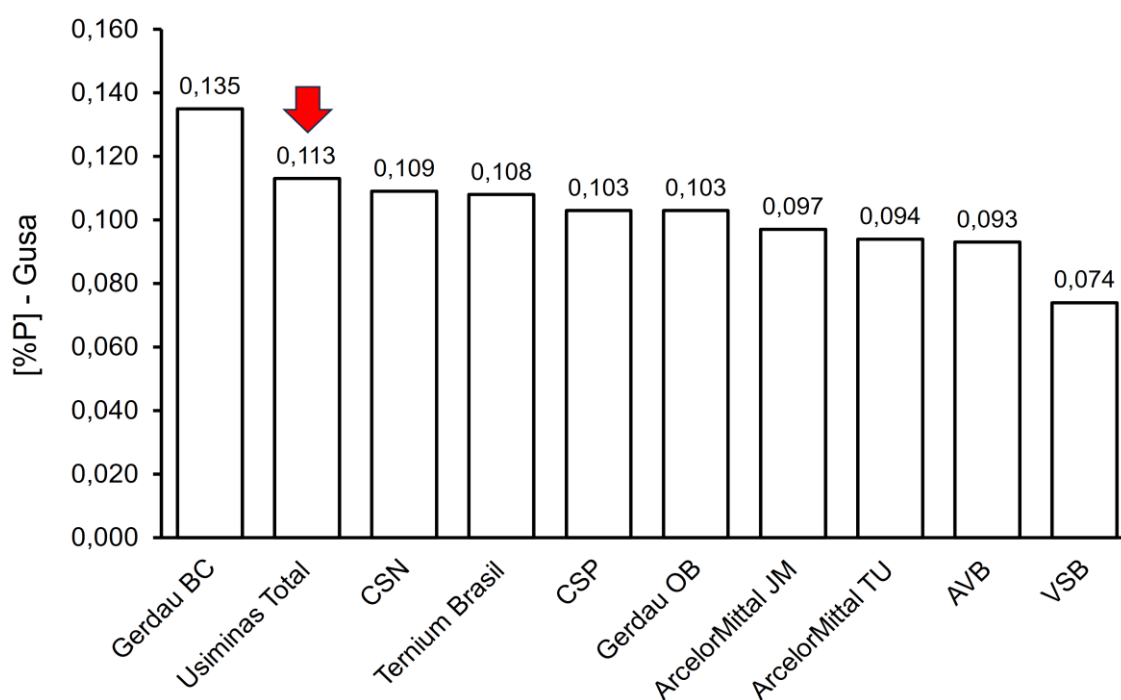


FIGURA 1 – Teor médio de fósforo presente no ferro gusa das principais siderúrgicas nacionais no ano de 2021, adaptado (XV ENCONTRO DE ESPECIALISTAS EM ACIARIA ON-LINE, 2022)

Observa-se que, no mercado de aços planos, a Usiminas apresentou o maior teor médio de fósforo do Brasil no ano de 2021. Os dados apresentados pela Usiminas referem-se às Aciarias 1 e 2 da Usina de Ipatinga. Na Aciaria 2, são fabricados os aços mais complexos do portfólio da empresa e, portanto, exigem teores menores de fósforo.

Na figura 2 (a) é apresentada a evolução do teor de fósforo no ferro gusa para a Aciaria 2 ao longo dos anos, bem como sua evolução em 2022 na figura 2 (b).

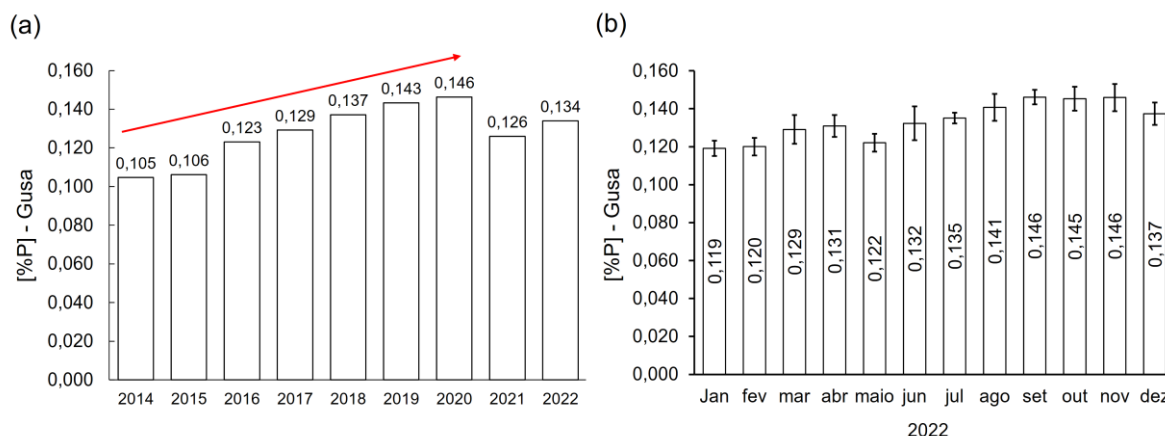


FIGURA 2 – (a) Evolução do teor de fósforo médio ao longo dos anos na Aciaria 2, (b) comportamento do ano de 2022.

Nota-se que, apesar de uma redução do teor de fósforo médio do ferro gusa nos anos de 2021 e 2022, nos meses de setembro a novembro 2022, os resultados foram iguais ou próximo aos valores médios registrados em 2020, que foram os maiores dos últimos nove anos apresentados.

O aumento do teor de fósforo no ferro gusa culminou em desafios técnicos e operacionais para a Aciaria 2. Deste modo, a adoção da prática operacional de dupla escória, passou a ser realizada, a depender da qualidade do gusa e do tipo de aço a ser fabricado. Entretanto, não é o foco do presente estudo.

3.3 O Processo de Fabricação do Aço via Convertedor LD

O *tap to tap* de uma aciaria, exibido na figura 3, corresponde ao tempo necessário para o cumprimento de todo o ciclo operacional de fabricação do aço líquido nos convertedores.

Onde na etapa i) tem-se a preparação do convertedor para o recebimento da carga metálica. Em ii) é realizado o carregamento da sucata no convertedor. Na etapa iii) carregamento do ferro gusa proveniente dos altos-fornos. Em iv) realiza-se o sopro de oxigênio gasoso em velocidade supersônica, por meio de uma lança refrigerada à água, sobre a superfície da carga metálica. O objetivo é realizar a oxidação e remoção do carbono, silício, manganês e fósforo. Durante o sopro, são adicionados cales, que são fontes de CaO e MgO. A dissolução do CaO busca formar a escória e neutralizar os óxidos ácidos formados (P_2O_5 e SiO_2), além de reter as impurezas removidas do

banho metálico. A saturação do MgO na escória busca proteger o revestimento refratário do convertedor. Na etapa v) são feitas as amostragens do aço e da escória, assim como a medição de temperatura. Em vi) o aço é vertido na panela, durante esse período, adições são realizadas para desoxidar o aço e ajustar sua composição química. Na etapa vii) adições de cales são feitas na escória, realiza-se o sopro de nitrogênio gasoso em velocidade supersônica para a proteção das paredes refratárias do convertedor, etapa conhecida como *slag splashing*. Em viii) a escória remanescente é despejada no pote de escória e um novo ciclo tem seu início.

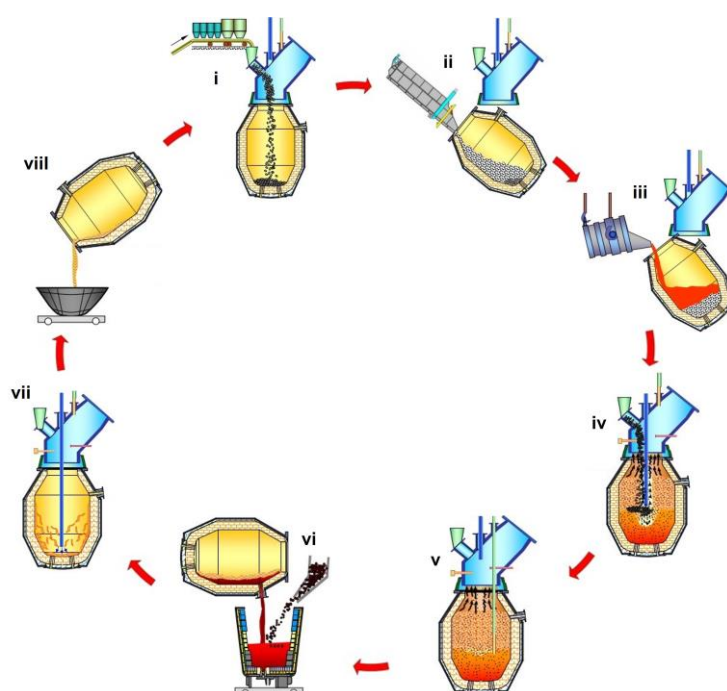


FIGURA 3 – Etapas do ciclo de fabricação do aço via convertedor LD, adaptado (RIZZO, 2006).

3.4 Aspectos Termodinâmicos da Desfosforação

Embora algumas reações que ocorrem durante o processo de fabricação dos aços se aproximem do equilíbrio termodinâmico, sabe-se que a desfosforação, que ocorre na interface metal-escória, não acontece sob tais condições. Entretanto, é necessário compreender os conceitos termodinâmicos que influenciam esse processo, pois, com base nas condições de contorno estabelecidas, é possível determinar a força motriz da reação, sua direção e a composição química das fases formadas em equilíbrio (DRAIN, 2018; DRAIN *et al.*, 2018, 2019)

A energia livre de Gibbs (ΔG°) é o parâmetro termodinâmico que impulsiona as reações envolvidas no processo de desfosforação. As equações (1) a (4) destacam

algumas das reações que podem ocorrer nesse processo. Ademais, a variação da força motriz pode ser determinada em função da temperatura do processo, conforme demonstrado na tabela 1.

TABELA 1 – Energia livre de Gibbs padrão para algumas reações de desfosforação (YANG *et al.*, 2011).

Reações	ΔG° (J/mol)	Eq
$2[P] + 5[O] = (P_2O_5)_{(l)}$	$-702912 + 556,472T$	(1)
$[Fe_t] + [O] = (Fe_tO)$	$-116100 + 48,79T$	(2)
$2(CaO) + (SiO_2) = (2CaO.SiO_2)$	$-102090 - 24,2674T$	(3)
$2[P] + 5(Fe_tO) + 3(CaO) = (3CaO.P_2O_5)_{(s)} + 5[Fe_t]$	$-832302 + 318,672T$	(4)

A figura 4 apresenta ΔG° das reações exibidas na tabela 1 de acordo com a temperatura. Nota-se, que para as temperaturas em que os processos de fabricação do aço acontecem, entre 1450°C e 1750°C, o ΔG° é positivo para formação do óxido $(P_2O_5)_{(l)}$ indicando que a reação não ocorre de maneira espontânea. Deste modo, existe a necessidade da adição de cales, fontes de CaO, para fixação do fósforo na escória. A formação de $2CaO.SiO_2$ demonstrou ser favorável nas temperaturas de fabricação do aço, uma vez que esse composto possui uma alta solubilidade em fósforo (DEO *et al.*, 2005).

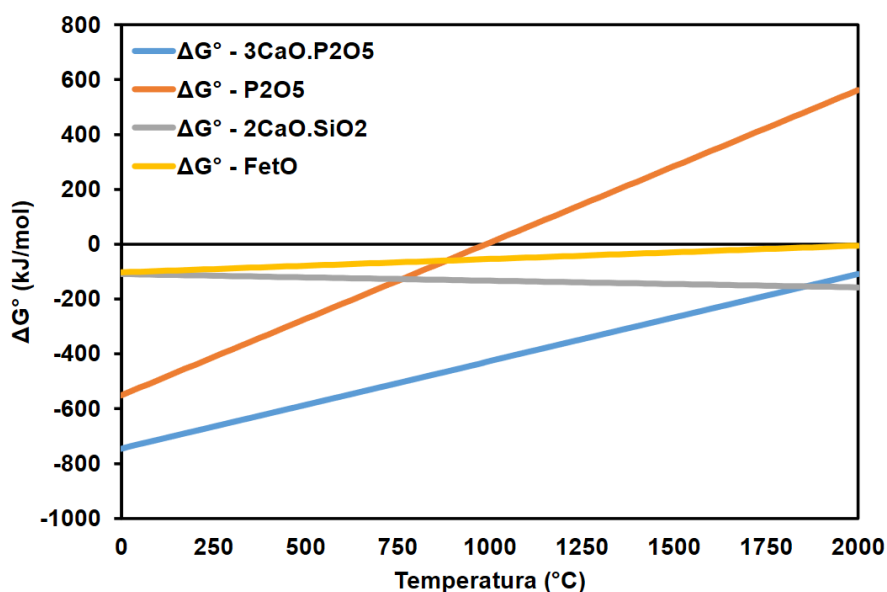
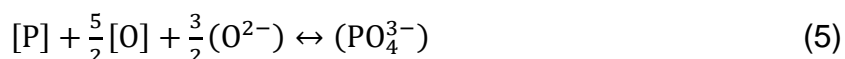


FIGURA 4 – ΔG° versus temperatura para algumas reações de desfosforação.

As reações de desfosforação também podem ser representadas de maneira iônica, conforme a equação (5). Entretanto, a natureza interdependente das espécies iônicas impede o cálculo de ΔG° (DRAIN, 2018). Sendo assim, muitos autores adotam, por conveniência, a reação na forma molecular.



Na qual: [P] é o fósforo no metal líquido, (O^{2-}) íons de oxigênio livre na escória básica, [O] é o teor de oxigênio dissolvido no metal, (PO_4^{3-}) é a concentração do íon fosfato na escória.

Em condições de equilíbrio termodinâmico, a constante de equilíbrio (K_p) da equação (1) pode ser determinada, como apresentado na equação (6). K_p é expressa em termos das atividades raoultiana (a_i) e henriana (h_i). Essas atividades são utilizadas para determinar as concentrações efetivas, uma vez que a interação entre os solutos resulta em um comportamento não ideal. A atividade raoultiana é empregada para soluções concentradas, como a escória. Em contrapartida, a atividade henriana é utilizada para soluções diluídas, como o metal líquido, cuja concentração em massa é inferior a 0,1% (DRAIN, 2018).

$$K_p = \frac{(a_{P_2O_5})}{[h_P]^2 [h_O]^5} \quad (6)$$

Sendo: $(a_{P_2O_5})$ a atividade raoultiana do P_2O_5 na escória, $[h_P]$ a atividade henriana do fósforo no metal líquido, $[h_O]$ a atividade henriana do oxigênio no metal líquido.

Ao avaliar as reações descritas nas equações (1) a (5), sob o ponto de vista do equilíbrio proposto na equação (6), observa-se que os fatores responsáveis por exercer influência no processo de desfosforação são: atividade do fósforo no metal líquido $[h_P]$, atividade do óxido na escória $(a_{P_2O_5})$, pontencial de oxigênio $[h_O]$, íons de oxigênio livre na escória básica (O^{2-}) ou atividade do CaO e temperatura (T) (DRAIN, 2018).

3.4.1 Atividade do fósforo no metal líquido

No processo de fabricação do aço via convertedores do tipo LD, a concentração do fósforo presente no ferro gusa varia de acordo com as particularidades de cada usina. Apesar disso, para o aço ao final de sopro, normalmente, deseja-se teores de [P] entre

0,015% e 0,010% em massa ou inferiores. Vale ressaltar que, além do fósforo, o aço apresenta outros elementos diluídos. Deste modo, para determinar o coeficiente de atividade henriano (f_p) deve-se utilizar a equação (7), a qual leva em consideração as interações dos diferentes solutos com o fósforo e suas proporções em massa. Observa-se, pela equação (8), que os parâmetros de interação (e_p^x) de cada soluto possuem efeito na atividade henriana [h_p] do fósforo no metal líquido (DRAIN, 2018).

$$\log f_p = e_p^P [\%P] + \sum e_p^x [\%x] \quad (7)$$

$$h_{[p]} = f_p \times [\%P] \quad (8)$$

Em que: f_p é o coeficiente de atividade henriano do fósforo no metal, $[\%x]$ é a porcentagem em massa do elemento x em solução, e_p^x é o coeficiente de interação do elemento x no fósforo.

Hino e Ito *apud* (DRAIN, 2018) revisaram os parâmetros de interação a temperatura de 1600°C para os solutos presentes nos processos de refino em convertedores, conforme tabela 2.

TABELA 2 – Parâmetros de interação (e_p^x) de primeira ordem com [P] a temperatura de 1600°C (DRAIN, 2018).

Al	C	H	Mn	N	O	P	S	Si	Ti	V
0,037	0,126	0,33	-0,032	0,13	0,13	0,054	0,034	0,099	-0,04	-0,024

Nota-se que os elementos O, C, H, Si, P e S apresentam efeitos interativos positivos com o fósforo [P], o que resulta em um aumento da atividade desse elemento no metal e, conseqüentemente, melhora a desfosforação. Por outro lado, elementos como Mn, V e Ti reduzem a atividade do fósforo no metal líquido, prejudicando a eficácia do processo de desfosforação. Com base nessas informações, a depender da estratégia de sopro, justifica-se a adoção de práticas operacionais específicas, como a não adição de agentes desoxidantes, durante o vazamento, em corridas onde o baixo teor de fósforo é necessário, devido à capacidade do oxigênio aumentar a atividade do fósforo. Por outro lado, a adição de minério de manganês nos convertedores ao longo do processo pode prejudicar a desfosforação, uma vez que a incorporação desse elemento no banho resulta na redução da atividade do fósforo.

3.4.2 Atividade do P₂O₅ na escória

Alterações da atividade raoultiana do P₂O₅ na fração líquida das escórias influenciam a remoção do fósforo. A equação 9 é usada para determinar a atividade do óxido na escória (DRAIN, 2018).

$$a_{(P_2O_5)} = \gamma_{P_2O_5} \times N_{P_2O_5} \quad (9)$$

Em que: $\gamma_{P_2O_5}$ é o coeficiente raoultiana da atividade do P₂O₅ e $N_{P_2O_5}$ é a fração molar de P₂O₅.

A influência da atividade do P₂O₅ no processo de desfosforação, levou diferentes autores a investigarem o coeficiente de atividade ($\gamma_{P_2O_5}$) para diferentes temperaturas e composições químicas, conforme apresentado na tabela 3.

TABELA 3 – Correlações empíricas com base em dados experimentais para determinação ($\gamma_{P_2O_5}$) das escórias de convertedor.

Correlações	Eq.	Ref.
$\log(\gamma_{P_2O_5}) = -1,12(22N_{CaO} + 15N_{MgO} + 13N_{MnO} + 12N_{FeO} - 2N_{SiO_2}) - \frac{42.000}{T} + 23,58$	(10)	TURKDOGAN E PEARSON <i>apud</i> (GHOSH; CHATTERJEE, 2010)
$\log(\gamma_{P_2O_5}) = -1,01(23N_{CaO} + 17N_{MgO} + 8N_{FeO}) - \frac{26.300}{T} + 11,2$	(11)	(SUITO; INOUE; TAKADA, 1981)
$\log(\gamma_{P_2O_5}) = -9,84 - 0,142 \times (\%CaO + 0,3\% MgO)$	(12)	(TURKDOGAN, 2000)
$\log(\gamma_{P_2O_5}) = -6,775N_{CaO} - 4,995N_{FeO} + 2,816N_{MgO} - 1,377N_{SiO_2} - \frac{1007}{T} + 13,992$	(13)	(BASU; LAHIRI; SEETHARAMAN, 2007a)
$\log(\gamma_{P_2O_5}) = -8,71X_{Ca^{+2}} - 7,169X_{Fe^{+2}} - 1,323X_{Mg^{+2}} + 1,858X_{SiO_4^{-4}} + \frac{340}{T} - 11,66$	(14)	

Os modelos apresentados na tabela 3 estão limitados às temperaturas e composições químicas das escórias em que foram elaborados. Entretanto, (Turkdogan, 2000) observou que o coeficiente de atividade é independente da temperatura para concentrações de P₂O₅ entre 0,2% e 1,0% em massa e teores de CaO menores que 60% em massa. A dependência da temperatura só foi notada a partir de concentrações de P₂O₅ e CaO acima de 10% e 40%, respectivamente.

BASU; LAHIRI; SEETHARAMAN (2007a) identificaram que os autores Turkdogan e Pearson *apud* (GHOSH; CHATTERJEE, 2010), (SUITO; INOUE; TAKADA, 1981) e

(TURKDOGAN, 2000) consideraram, para elaboração de suas correlações, comportamento ideal para os coeficientes henrianos das atividades do fósforo e oxigênio ($f_p = f_o = 1$), desprezando as interações existentes entres os elementos dissolvidos no ferro líquido com o fósforo e o oxigênio. Diante disto, com os dados experimentais dos estudos (BASU; LAHIRI; SEETHARAMAN, 2007b, 2007c), os autores calcularam os coeficientes f_p e f_o considerando as interações. Os resultados variaram de 1,010 a 1,050 e 0,912 a 0,996, respectivamente. Em seguida, os autores determinaram com base na equação (15), os valores de ($\gamma_{P_2O_5}$) para as condições de comportamento não ideal do coeficiente de atividade henriano e considerando os parâmetros de interação.

$$\gamma_{P_2O_5} = \frac{K_p \times [\%P]^2 \times f_p^2 \times [\%O]^5 f_o^5}{X_{P_2O_5}} \quad (15)$$

Sendo: $\gamma_{P_2O_5}$ é o coeficiente da atividade do P_2O_5 das escórias, [%P] percentual de fósforo no metal, [%O] percentual oxigênio dissolvido no metal, f_p coeficiente de atividade henriano do fósforo, f_o coeficiente de atividade henriano do oxigênio e K_p constante de equilíbrio, $X_{P_2O_5}$ fração molar do P_2O_5 na escória.

Os resultados foram estabelecidos na base de $\log(\gamma_{P_2O_5})$ e comparados com os valores obtidos pelas equações (10) a (12) para seus experimentos, conforme exibido na figura 5.

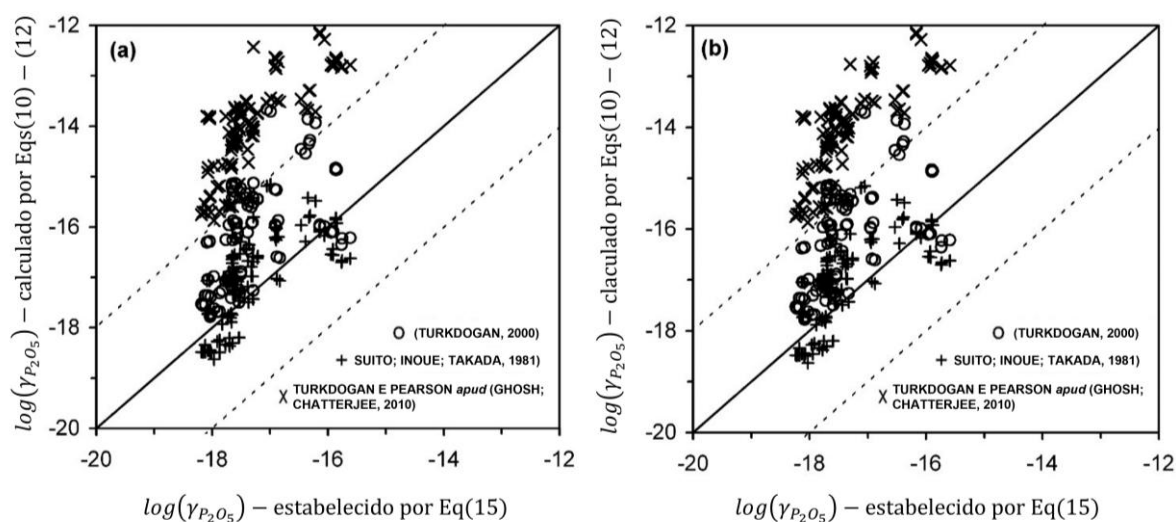


FIGURA 5 – Comparação entre os $\log(\gamma_{P_2O_5})$ - (a) assumindo comportamento Henriano ideal, (b) considerando os parâmetros de interação e os coeficientes de atividade calculados, adaptado (BASU; LAHIRI; SEETHARAMAN, 2007a).

BASU; LAHIRI; SEETHARAMAN, (2007a) perceberam que, mesmo com um desvio de aproximadamente duas vezes, representado pelas linhas pontilhadas, os dados experimentais não se adequavam de maneira satisfatória às correlações existentes para ambas as situações 5 (a) e (b). Além disso, os resultados se mostraram próximos, o que pode indicar que a aproximação de ($f_p = f_o = 1$) seja razoável. Diante disto, os autores desenvolveram dois modelos de coeficiente de atividade ($\gamma_{P_2O_5}$). Um com base nas frações molares dos óxidos e outro com base nas frações iônicas, exibidos respectivamente pelas equações (13) e (14) na tabela 3. O modelo da equação (14) apresentou coeficientes mais condizentes, em que, a atividade do P_2O_5 na escória reduz com o aumento de Ca^{+2} , Fe^{+2} e Mg^{+2} e aumenta com o acréscimo da concentração de SiO_4^{-4} . Conseqüentemente, aumentando e reduzindo o poder de desfosforação das escórias líquidas respectivamente. A correlação (14) apresentou bons resultados para os dados de diferentes estudos, quando comparado com o estabelecido pela equação (15), conforme apresentado na figura 6. BASU; LAHIRI; SEETHARAMAN (2007a) atribuíram os desvios ao baixo tempo utilizado pelos demais autores para alcance do equilíbrio termodinâmico entre metal e escória dos experimentos.

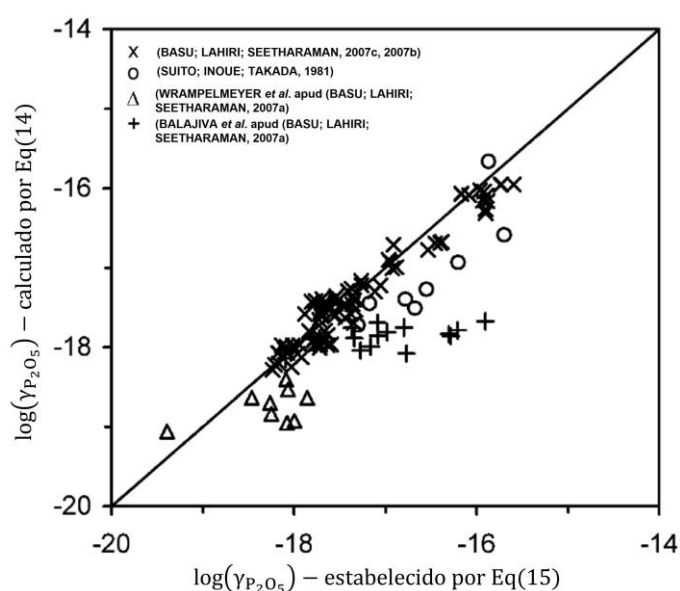


FIGURA 6 – Comparação entre $\log(\gamma_{P_2O_5})$ de diferentes estudos com os resultados obtidos pela equação desenvolvida (BASU; LAHIRI; SEETHARAMAN, 2007a).

De modo geral, com base em resultados experimentais os autores, Turkdogan e Pearson *apud* (GHOSH; CHATTERJEE, 2010), (SUITO; INOUE; TAKADA, 1981), (TURKDOGAN, 2000) e (BASU; LAHIRI; SEETHARAMAN, 2007a), propuseram modelos para avaliar ($\gamma_{P_2O_5}$) e estabeleceram correlações lineares entre as composições químicas das escórias e o $\log(\gamma_{P_2O_5})$. Nota-se que a adição de óxidos ou íons com características básicas reduzem o coeficiente de atividade, melhorando a desfosforação. Por outro lado, a adição de óxidos ou íons ácidos aumentam os valores de coeficiente de atividade, o que prejudica a desfosforação.

3.4.3 Basicidade das escórias

Os íons (O^{-2}) exercem papel importante nos processos de desfosforação, conforme observado na equação (5). A atividade dos íons na escória pode ser relacionada ao grau de ruptura e formação de redes poliméricas. A medição da atividade dos íons (O^{-2}) não é realizada de maneira direta, adota-se como medida indireta o índice de basicidade, que é uma razão entre os óxidos básicos doadores (O^{-2}) e os óxidos ácidos, aprisionadores de oxigênio. Além disso, para as escórias de convertedor LD, existem os óxidos que possuem comportamento anfótero, caso da Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , que, a depender da composição química da escória, irão atuar como formadores ou quebradores das redes poliméricas (SILVA *et al.*, 2018)

Como não é possível mensurar a atividade do íon (O^{-2}) nas escórias, utiliza-se modelos desenvolvidos de maneira empírica para estimar a basicidade das escórias e determinar sua capacidade de refino (DRAIN *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2018). Os mais comuns para as escórias de convertedor LD são.

3.4.3.1 Basicidade binária

A abordagem mais comum utilizada pela indústria é definida pela equação (16). A vantagem dessa abordagem se deve à simplicidade, contudo, está limitada a condição de dissolução completa das cales e ausência dos demais óxidos que compõem a escória (SILVA *et al.*, 2018).

$$V = \frac{CaO}{SiO_2} \quad (16)$$

3.4.3.2 Basicidade ótica

Este conceito busca quantificar a capacidade média doadora de elétrons com base no poder de doação de elétrons do CaO, conforme descrito na equação (17) (DRAIN *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2018).

$$\Lambda = \frac{\text{Poder de doação de eletron da escória}}{\text{Poder de doação de eletron do CaO}} \quad (17)$$

Sommerville e Yang *apud* (DRAIN, 2018) determinaram a basicidade ótica de múltiplos componentes presentes nas escórias de convertedor LD, de acordo com a tabela 4.

TABELA 4 – Basicidade ótica recomendada para os diferentes óxidos presentes nas escórias (DRAIN, 2018).

Óxido	CaO	MnO	FeO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	P ₂ O ₅
Λ	1	0,95	0,93	0,85	0,69	0,65	0,65	0,48	0,4

Deste modo, a basicidade ótica de uma escória é expressa pela equação (18).

$$\Lambda = X_i \Lambda_i + X_j \Lambda_j \dots \quad (18)$$

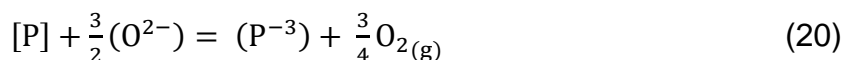
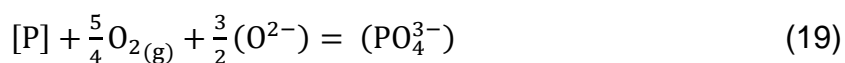
Na qual: Λ é a basicidade ótica, Λ_i é a basicidade ótica da espécie i , X_i é a fração molar da espécie i .

Apesar disso, existem limitações importantes associadas aos índices de basicidade apresentados. Primeiramente, é necessário considerar apenas a fração líquida das escórias ao calcular esses índices. Isso significa que as propriedades da fase sólida da escória, não são levadas em conta. O índice de basicidade binário (v) não considera a capacidade dos diferentes óxidos presentes na escória em liberar ou reter íons de oxigênio. Essa característica é fundamental para compreender a efetividade da escória na remoção de impurezas metálicas durante o processo de refino. A basicidade ótica (Λ) é uma abordagem que busca corrigir essa limitação.

3.4.4 Potencial de oxigênio

Uma escória, pode abrigar íons de fósforo na forma de íons fosfato (PO_4^{-3}) ou íons fosfeto (P^{-3}), isso a depender da temperatura e do potencial de oxigênio. As reações eletroquímicas descritas nas equações (19) e (20) apresentam, respectivamente, a dissolução do fósforo sob escórias em condição oxidante e redutora. Para o processo de fabricação de aço via convertedores do tipo LD o potencial de oxigênio encontra-

se em excesso. Sendo assim, a oxidação do fósforo nas escórias irá ocorrer conforme a equação (19) (DRAIN, 2018; SILVA *et al.*, 2018).



A desfosforação é um processo que ocorre na interface entre a fase metálica e a escória e requer um alto potencial de oxigênio. Em situações de baixa concentração de carbono, como comumente observado no fim de sopro dos convertedores, a atividade do FeO na escória determina a concentração de oxigênio dissolvido no aço. Assim, um elevado teor de oxigênio dissolvido no aço impõe alta concentração de FeO na escória e, conseqüentemente, um maior potencial de oxigênio. Por este fato, outra forma alternativa de se descrever a reação de desfosforação é representar a oxidação do fósforo no banho metálico pelo FeO da escória, conforme equação (21) (GONÇALVES *et al.*, 2011).



Em que: [P] é o teor de fósforo dissolvido do metal líquido, (FeO) é o teor de FeO da escória, (P₂O₅) é o teor de P₂O₅ na escória e [Fe] é o teor de ferro dissolvido no metal líquido.

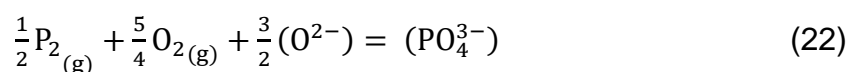
3.5 Desfosforação no Equilíbrio

A desfosforação em convertedores LD é estudada sob diferentes metodologias, laboratoriais e industriais, com o objetivo de compreender o comportamento do fósforo em relação ao equilíbrio estabelecido entre o metal e escória de acordo com a temperatura. Além disso, busca-se entender a influência dos óxidos presentes nas escórias sob a desfosforação. Os resultados são usualmente expressos por modelos de capacidade fosfática e partição do fósforo.

3.5.1 Capacidade fosfática

A capacidade fosfática, ($C_{PO_4^{3-}}$), é uma propriedade termoquímica fundamental das escórias, que busca descrever a capacidade de incorporação de fosfato pelas

escórias e pode ser descrita pela equação (22) e no equilíbrio calculado pela equação (23) (SILVA *et al.*, 2018).



$$C_{PO_4^{3-}} = \frac{(\%PO_4^{3-})}{P_{P_2}^{1/2} P_{O_2}^{5/4}} = \frac{K_{PO_4^{3-}} (a_{O^{2-}}^{3/2})}{\gamma_{PO_4^{3-}}} \quad (23)$$

Sendo: $(\%PO_4^{3-})$ a porcentagem em massa dos íons fosfato na escória; $K_{PO_4^{3-}}$ a constante de equilíbrio da reação, equação (22); P_{P_2} a pressão parcial do gás fósforo; P_{O_2} a pressão parcial do gás oxigênio; $\gamma_{PO_4^{3-}}$ o coeficiente de atividade do (PO_4^{3-}) e $a_{O^{2-}}$ a atividade do O^{2-}

De acordo com SILVA *et al.*, (2018) a capacidade fosfática pressupõe que o coeficiente de atividade dos íons fosfato permanece constante à medida que o teor de fósforo aumenta na escória. Essa capacidade é determinada principalmente pela temperatura, pelo gás contendo fósforo no sistema e pela composição química da escória fundida. É importante ressaltar que a capacidade fosfática é independente do metal presente. A equação (23) de cálculo da capacidade fosfática também mostra que o aumento da atividade do O^{2-} e redução do coeficiente de atividade do fosfato ($\gamma_{PO_4^{3-}}$) favorece a retenção de fósforo pela escória.

Determinar a capacidade fosfática permite comparar a habilidade de desfosforar entre diferentes escórias, de diferentes sistemas multicomponentes, como exido na figura 7.

Nota-se que há o aumento da capacidade de reter fósforo nas escórias, de acordo com aumento da basicidade ($\log (XNa_2O + XBaO + XCaO)$). Além disso, ao comparar diferentes sistemas com a mesma basicidade e temperatura, é possível perceber a influência da composição química das escórias na capacidade fosfática (SILVA *et al.*, 2018).

Contudo, muitos sistemas apresentados na figura 7 possuem componentes que não são utilizados na desfosforação em convertedores do tipo LD, por exemplo o BaF_2 , $CaCl_2$, BaO e Na_2O , dado às questões ambientais e de segurança operacional.

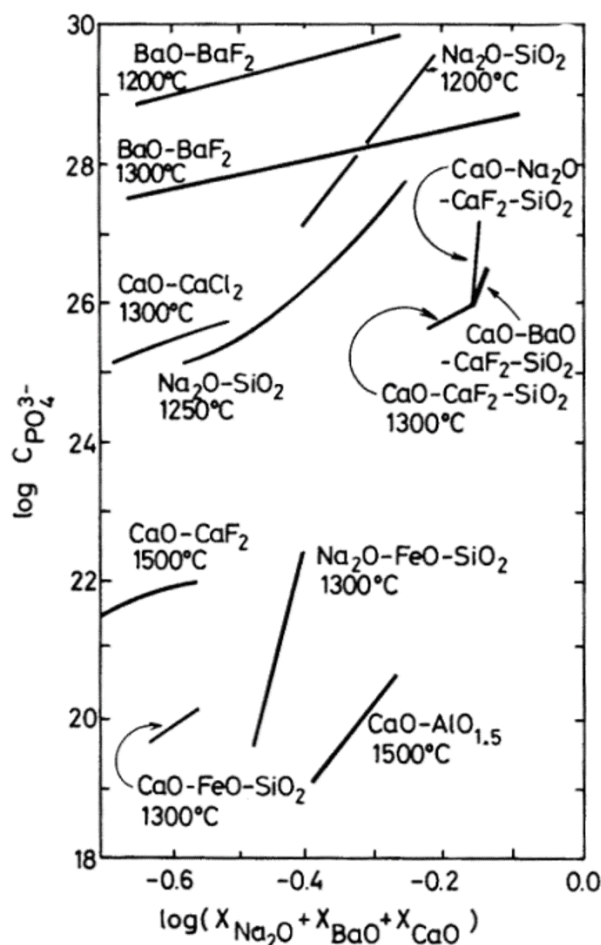


FIGURA 7 – Capacidade fosfática em função da basicidade para diversas escórias (SANO, 1997).

DRAIN *et al.*, 2018 conduziu experimentos em laboratório para identificar a influência do TiO_2 na capacidade fosfática das escórias do sistema $CaO-SiO_2-MgO-FeO$, tipicamente de convertedores do tipo LD, em função da temperatura, basicidade binária (v) e da basicidade ótica (Λ). Na figura 8 pode-se observar os resultados obtidos de $\log(C_{PO_4^{3-}})$ em função da temperatura.

Nota-se que com o acréscimo da temperatura, ocorre redução da capacidade fosfática das escórias. De modo geral, este fato se deve à redução da estabilidade dos íons de PO_4^{3-} na escória com o aumento da temperatura (DRAIN *et al.*, 2018, 2019).

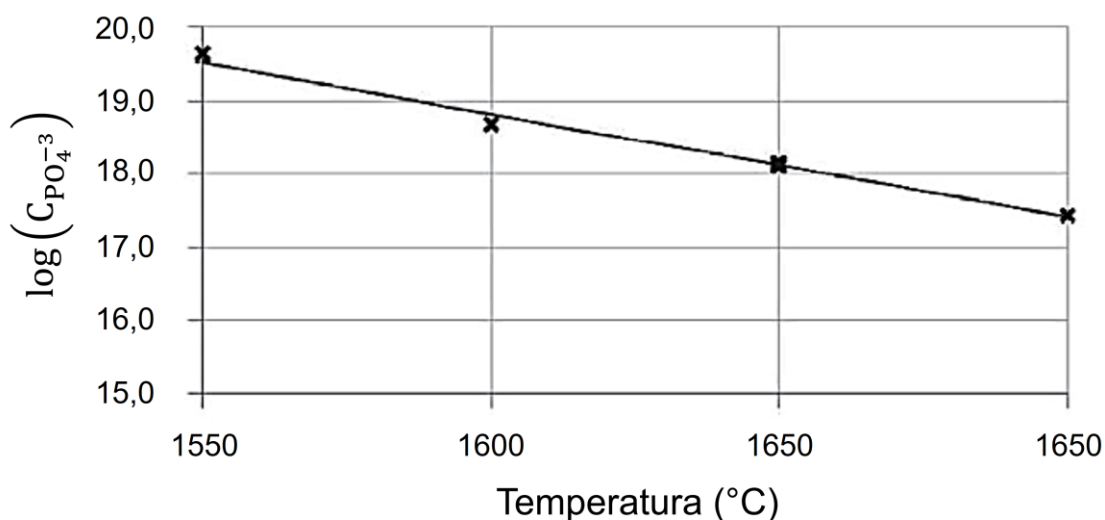


FIGURA 8 – $\log(C_{PO_4^{-3}})$ das escórias do sistema CaO-SiO₂-MgO-Fe₂O versus temperatura (DRAIN *et al.*, 2018).

Na figura 9 exibe-se um comparativo entre a capacidade fosfática em função da basicidade binária, normalmente adotada nos processos industriais, e a capacidade fosfática em função da basicidade ótica a 1650°C.

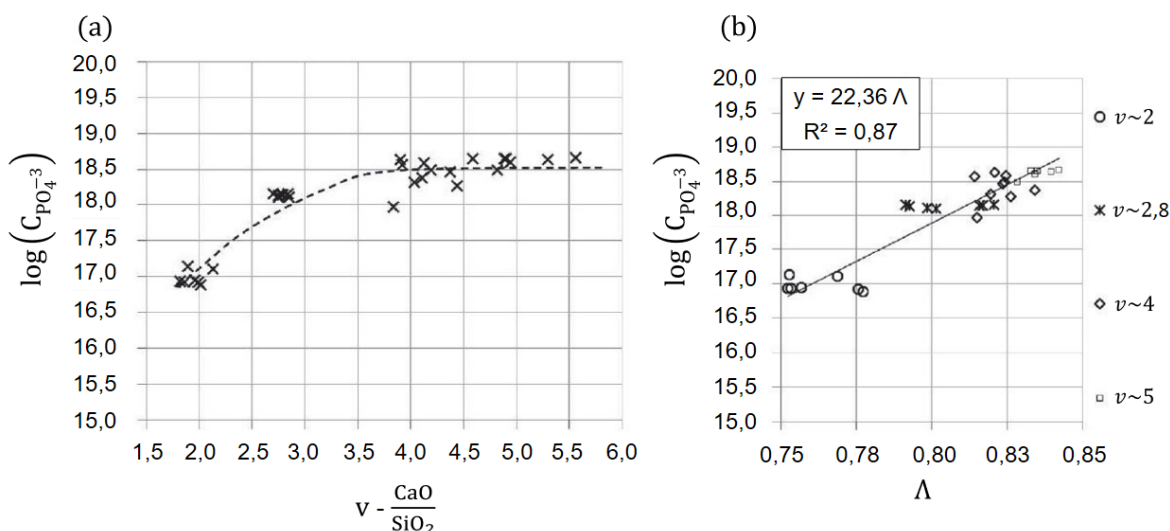


FIGURA 9 – (a) $\log(C_{PO_4^{-3}})$ versus (v) , (b) $\log(C_{PO_4^{-3}})$ versus Λ a 1650°C (DRAIN *et al.*, 2018).

DRAIN *et al.*, 2018 identificaram que a capacidade fosfática possui um comportamento linear quando em função da basicidade ótica. Em contrapartida, para a basicidade binária observa-se um aumento da capacidade fosfática das escórias até valores de basicidade próximos a 4,5. A partir deste ponto ocorre um platô, em que o aumento da basicidade não permitiu identificar aumento da capacidade de retenção de PO_4^{-3} na

escória. Este fato está associado a basicidade ótica levar em consideração uma maior quantidade de óxidos doadores de O^{-2} . Ao analisar a equação (5), percebe-se que isso provoca o deslocamento da reação no sentido de formação de PO_4^{-3} (DRAIN *et al.*, 2018, 2019).

Em termos industriais, o entendimento da capacidade fosfática ($C_{PO_4^{-3}}$) permite aos aciarista otimizar a quantidade de fluxantes utilizados nas corridas, minimizando o índice de resopro por [P] fora dos limites especificados para as corridas. Além disso, o uso de modelos empíricos industriais de cálculo ($C_{PO_4^{-3}}$) que utilizam a basicidade binária estão restritos aos efeitos dos óxidos CaO e SiO₂ nas escórias. Neste sentido, o uso da basicidade ótica permite calcular o efeito de maior quantidade de óxidos na capacidade de absorção de fósforo na escória (DRAIN *et al.*, 2018).

DRAIN *et al.*, 2019 notaram que dada a dificuldade de se determinar a pO_2 (pressão parcial de oxigênio), para o cálculo de ($C_{PO_4^{-3}}$), conforme equação (23), tornou-se necessário a elaboração de um modelo empírico para este cálculo, tomando como base as concentrações dos óxidos na escória, equação (24).

$$C_{PO_4^{-3}} = \frac{16141}{T} + 0,020(\%CaO) - 0,010(\%MgO) - 0,077(\%P_2O_5) - 0,102(\%SiO_2) - 0,059(Fe_tO) - 0,040(\%MnO) - 0,084(\%Al_2O_3) - 0,079(\%TiO_2) - 0,080(\%V_2O_5) - 3,475 \quad (24)$$

O intervalo de validade da equação proposta encontra-se exibido na tabela 5.

TABELA 5 – Limites de validade do modelo de capacidade fosfática determinado (DRAIN *et al.*, 2019).

Variável	Média	Desvio padrão	Mínimo	Máximo
Temperatura	1608	38	1530	1700
%CaO	40,60	16,60	0,00	62,90
%MgO	6,06	7,80	0,00	40,40
%P ₂ O ₅	11,87	13,10	0,00	49,00
%SiO ₂	9,02	10,80	0,00	42,60
%Fe _t O	28,30	19,10	0,10	91,80
%MnO	1,53	6,40	0,00	70,10
%Al ₂ O ₃	2,40	7,30	0,00	44,60
%TiO ₂	0,08	0,70	0,00	12,60
%V ₂ O ₅	0,06	0,70	0,00	12,70
log(pO_2)	-9,09	0,53	-11,81	-8,01
log($C_{PO_4^{-3}}$)	18,09	1,09	14,37	20,20

3.5.2 Partição do Fósforo

A partição do fósforo, normalmente, é utilizada para representar o equilíbrio do fósforo entre metal e escória, conforme expresso pela equação (25).

$$L_p = \frac{(\%P)}{[\%P]} \quad (25)$$

Em que: (%P) é o teor de fósforo contido na escória e [%P] é o teor de fósforo contido no metal líquido.

Nas últimas décadas, inúmeros estudos foram conduzidos utilizando dados laboratoriais e industriais, em busca de modelos capazes de determinar a partição do fósforo de acordo com a composição química da escória e temperatura. Entretanto, essas equações empíricas estão limitadas às faixas de composição química das escórias e temperatura nas quais são elaborados. Na tabela 6 são apresentados alguns modelos desenvolvidos com base em dados laboratoriais, cujo equilíbrio metal escória ou escória metal, foram estabelecidos a uma temperatura durante certo tempo de experimento.

TABELA 6 – Correlações empíricas com base em dados laboratoriais para determinação L_p das escórias de convertedor.

Modelos	Equações	Referência
$\log L_p = 0,072 [(\%CaO + 0,3 (\%MgO) + 0,6 (\%MnO) + 0,6 (\%P_2O_5)] + \frac{11570}{T} - 10,52 + \log(Fe_t)^{2,5}$	(26)	(SUITO; INOUE, 1984c)
$\log L_p = 0,072 [(\%CaO + 0,15 (\%MgO) + 0,6 (\%MnO) + 0,6 (\%P_2O_5)] + \frac{11570}{T} - 10,52 + \log(Fe_t)^{2,5}$	(27)	(IDE; FRUEHAN, 2000)
$\log L_p = 0,068 [(\%CaO + 0,42 (\%MgO) + 0,2 (\%MnO) + 1,16 (\%P_2O_5) +] + \frac{11570}{T} - 10,52 + \log(Fe_t)^{2,5}$	(28)	(ASSIS; FRUEHAN; SRIDHAR, 2012)
$\log L_p = 0,068 [(\%CaO + 0,42 (\%MgO) + 0,2 (\%MnO) + 1,16 (\%P_2O_5) + 0,087 (\%Ti_2O)] + \frac{11570}{T} - 10,52 + \log(Fe_t)^{2,5}$	(29)	(DRAIN et al., 2019)
$\log L_p = 0,073 [(\%CaO + 0,148 (\%MgO) + 0,96 (\%P_2O_5) + 0,144 (\%SiO_2) + 0,22 (\%Al_2O_3)] + \frac{11570}{T} - 10,403 + \log(Fe_t)^{2,5}$	(30)	(ASSIS et al., 2019)

(SUITO; INOUE; TAKADA, 1981; SUITO; INOUE, 1982, 1984a, 1984b, 1984c) estudaram a partição de fósforo de diferentes sistemas de escória em cadinhos de MgO em temperaturas entre 1550°C e 1650°C na década de 1980. Os autores descobriram que constituintes como CaF₂, BaO e Na₂O contribuem para a

desfosforação. No entanto, esses compostos atualmente não são utilizados em processos industriais por questões ambientais e de segurança. Além disso, os autores propuseram correlações para partição de fósforo e definiram a influência da composição química da escória e temperatura na partição do fósforo. Dentre os modelos estabelecidos pelos autores, destaca-se o da equação (26) determinado para escórias do sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-MnO}$ saturadas em MgO , nos quais a basicidade binária variou entre 1 e 2,5 e a temperatura entre 1550°C e 1650°C (SUITO; INOUE, 1984c).

IDE, FRUEHAN (2000) usaram cadinhos de CaO em seus experimentos para avaliar o modelo proposto por (SUITO; INOUE, 1984c), com relação ao teor de MgO na escória. Os autores observaram o decréscimo do coeficiente de 0,30 para 0,15, de acordo com equação (27). Para essa nova proposta de correlação utilizou-se dados experimentais de outros autores para verificar a aderência.

(ASSIS; FRUEHAN; SRIDHAR, 2012; ASSIS *et al.*, 2015) aplicaram os dados experimentais de (BASU; LAHIRI; SEETHARAMAN, 2007b, 2007c) e (SUITO; INOUE; TAKADA, 1981; SUITO; INOUE, 1984c), na equação proposta por (IDE; FRUEHAN, 2000) chegando a uma nova equação (28). Ao comparar o proposto por (ASSIS *et al.*, 2015; ASSIS; FRUEHAN; SRIDHAR, 2012) com o de (IDE; FRUEHAN, 2000) notou-se um aumento de quase duas vezes no coeficiente de P_2O_5 , aumento de 0,27 no MgO e redução 0,40 no MnO . A figura 10 exibe o modelo proposto por (ASSIS, 2014) com base nos dados experimentais de (BASU; LAHIRI; SEETHARAMAN, 2007b, 2007c) e (SUITO; INOUE; TAKADA, 1981; SUITO; INOUE, 1984c).

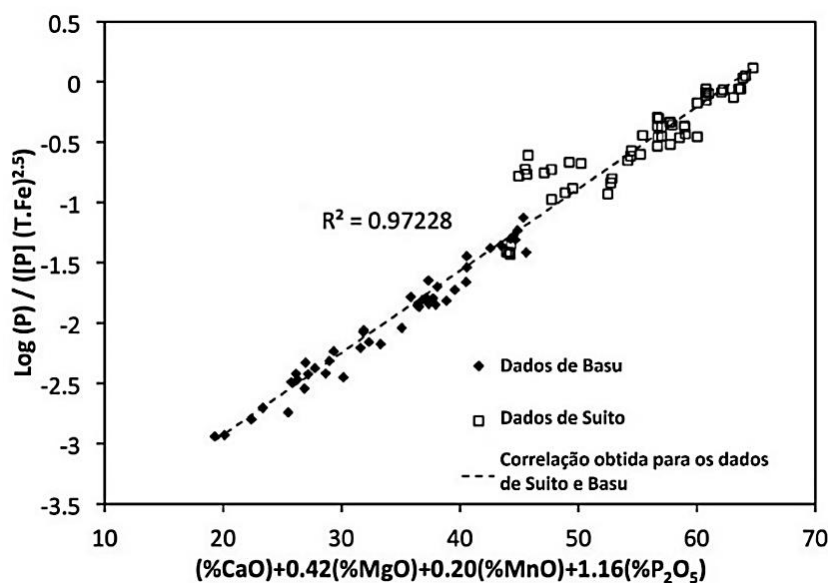


FIGURA 10 – Correlação obtida para os dados de diferentes autores (ASSIS, 2014).

DRAIN *et al.*, 2019 avaliaram o efeito do óxido de titânio (TiO_2) nas escórias do tipo $CaO-SiO_2-MgO-FeO-(TiO_2-MnO-Al_2O_3-P_2O_5)$ e propuseram a adição do coeficiente TiO_2 na equação proposta por (ASSIS; FRUEHAN; SRIDHAR, 2012) equação (29).

ASSIS *et al.*, 2019 investigaram o efeito da alumina (Al_2O_3) nas escórias do sistema $CaO-SiO_2-MgO-Al_2O_3-FeO-P_2O_5$. De acordo com os autores, o novo modelo proposto pela equação (30) pode ser utilizado para determinação da partição para aços fabricados em fornos elétricos e convertedores a oxigênio.

Apesar de existir uma grande quantidade de trabalhos que definem equações empíricas para a partição do fósforo no equilíbrio entre o metal líquido e a escória, o uso dessas equações para avaliar dados industriais, ou na determinação do desvio do processo em relação ao equilíbrio é limitado.

De maneira geral, apesar das particularidades de cada experimento relativo às temperaturas, composições químicas das escórias e tempo para se estabilizar o equilíbrio. Os autores buscam adicionar aos dados experimentais já existentes, algum fator novo, que possa contribuir para a melhoria da previsibilidade da partição do fósforo no equilíbrio entre metal e a escória.

Com relação aos modelos construídos com dados industriais, tem-se o efeito dos fatores cinéticos embutidos, característico das práticas operacionais de cada indústria. A tabela 7 apresenta algumas dessas equações empíricas que auxiliam na determinação da partição do fósforo.

TABELA 7 – Correlações empíricas com base em dados industriais para determinação L_p das escórias de convertedor.

Modelos	Equações	Referência
$\log L_p = \frac{-0.00218}{T} + 0.00382 (\%FeO) + 0.0228 \frac{(\%CaO)}{(\%SiO_2)} - 0.0029 (\%MgO) - 1.010 [\%C] + 5.41$	(31)	(CHUKWULEBE; KUZNETSOV, 2006)
$\log L_p = \frac{13536.1}{T} - 0.009 \log(\%Fe_t) + 0.242 \log\left(\frac{(\%CaO)}{(\%SiO_2)} - 0,165(\%MgO)\right) - 1.010 [\%C] - 5.235$	(32)	(DRAIN <i>et al.</i> , 2017)
$\log L_p = \frac{20254}{T} + 0.3638 \log(\%FeO) - 0.0499 (\%MgO) - 6.299$	(33)	(URBAN; WEINBERG; CAPPEL, 2014)
$\log L_p = \frac{7688}{T} + 0.042 (\%CaO) + 1.405 \log(\%Fe_t) + 0.0156 (\%MgO) + 0.0092 \frac{(\%MnO)}{[Mn]} - 6.2$	(34)	(SCHLAUTMANN <i>et al.</i> , 2020)
$\log L_p = -11,8 + \frac{23306}{T} + 2,5 \log(Fe_t) + \left(0,06404 - \frac{264,8}{T}\right) Fe_t - \left(0,0005347 - \frac{1,959}{T}\right) Fe_t^2 + \left(16,09 - \frac{32941}{T}\right) [Mn] - 1,60206$	(35)	

Em resumo, os modelos apresentados na tabela 7 apresentam o mesmo formato polinomial das equações estabelecidas em condições laboratoriais mais próximas do equilíbrio termodinâmico. No entanto, a representação dos parâmetros é diferente. O potencial de oxigênio pode ser expresso por (%FeO), (%Fe_t), [%O] ou [%C]; enquanto o CaO presente nas escórias é expresso pela basicidade binária (CaO/SiO₂). No entanto, um ponto que gera discordância é a participação do (%MgO) das escórias. Normalmente, os modelos industriais apontam efeito negativo na partição do fósforo, dado a sua saturação e, conseqüentemente, piora na cinética das reações com o aumento da viscosidade. Em contrapartida, os resultados laboratoriais apontam uma contribuição positiva pois consideram a escória 100% líquida.

DRAIN *et al.*, 2017 utilizaram dados históricos de escórias de convertedor do tipo LD para avaliar 90 modelos publicados a partir dos anos 2000, incluindo modelos estabelecidos sob equilíbrio termodinâmico e a partir de dados industriais. Os autores identificaram que:

- os modelos de partição de fósforo (L_p), desenvolvidos com a base de dados de laboratório, geralmente, têm baixo desempenho quando aplicado a conjuntos de dados industriais, devido ao não-equilíbrio dos convertedores e das particularidades cinéticas dos processos;
- os modelos de partição de fósforo (L_p), desenvolvidos com base em dados industriais, provavelmente, não atingem o equilíbrio termodinâmico, e estão limitados cineticamente às condições específicas de cada planta, devido à variação significativa nos equilíbrios efetivos alcançados sob diferentes práticas operacionais;
- os modelos de equilíbrio termodinâmico empíricos possuem limitações de aplicação relativos às condições de equilíbrio estabelecidas para os experimentos como: temperatura, tempo, composição das escórias sintéticas e composição do metal de equilíbrio;
- o método de amostragem utilizado, pode aumentar a variabilidade dos dados industriais, pois é necessário levar em consideração o momento da coleta e a qualidade das amostras.

ASSIS, FRUEHAN (2013) utilizaram o modelo termodinâmico da equação (28), para avaliar escórias industriais de três diferentes tipos de conversores (AOD, Q-BOP, BOF 1 e BOF 2). Os autores identificaram a necessidade de se determinar a composição química da escória líquida, dada às incertezas de amostragem das escórias e a possível presença de cales não dissolvidas nas amostras.

Em linhas gerais, os modelos de partição de fósforo L_p desenvolvidos com base em dados industriais servem como ferramenta auxiliar aos aciaristas em tomada de decisões diárias, contudo deve-se considerar as particularidades do reator o qual foi desenvolvido. Em contrapartida, apesar dos reatores industriais estarem distantes do equilíbrio, as equações empíricas desenvolvidas sob equilíbrio termodinâmico podem ser usadas para análise de dados industriais de modo comparativo. Neste sentido, é possível avaliar diferentes práticas operacionais como: padrão de sopro, tempo de rinsagem, padrão de rinsagem, volume de oxigênio, padrão de adição de cales e escorificantes e, a partir dessas informações, verificar a influência de tais práticas na partição do fósforo relativa ao equilíbrio.

3.6 Aspectos Cinéticos da Desfosforação

A reação de desfosforação pode ser considerada de primeira ordem, seus aspectos cinéticos permitem prever o tempo necessário para que ela ocorra até determinado ponto. Nos convertedores LD, as reações acontecem entre diversas interfaces: metal-escória, escória-gás e metal-gás. Reações deste tipo, que envolvem mais de uma fase, são denominadas heterogêneas. Deste modo, o processo de remoção do P dissolvido no gusa líquido em contato com a escória segue algumas etapas conforme descrito abaixo (ASSIS, 2014; DRAIN, 2018).

1. Transferência de massa do [P] e [O] da fase metálica em direção a interface metal-escória;
2. Transferência de massa do (O^{-2}) da fase escória para interface metal-escória;
3. Reação química na interface metal-escória para a formação de (PO_4^{3-}) ;
4. Transferência de massa do (PO_4^{3-}) da fase escória para longe da interface da reação.

Dada as temperaturas dos processos de fabricação do aço, é razoável assumir que as reações ocorrem rapidamente na interface metal-escória e sob condições de equilíbrio. Assumindo ainda que não existem fases sólidas capazes de absorver o fósforo na interface, é possível determinar que a transferência de massa é um fator limitante para que ocorra a desfosforação (ASSIS, 2014).

Existem diversos modelos que podem ser utilizados para descrever a cinética da transferência de massa entre duas fases na desfosforação (ASSIS, 2014; DRAIN, 2018), mas devido à natureza das reações que ocorrem no convertedor, algumas considerações especiais são feitas em cada modelo. Ressalta-se, contudo, que o estudo da cinética da reação de desfosforação não faz parte do escopo do presente estudo.

3.7 Escória de Convertedor do tipo LD

As escórias formadas ao longo do processo de refino em convertedores apresentam uma composição química complexa, com múltiplos componentes distribuídos entre as fases líquida e sólidas.

Embora sejam escassos os estudos que investigam o efeito das fases sólidas no potencial de desfosforação das escórias de convertedores, alguns autores destacam a importância do tricálcio silicato ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) e wustita ($(\text{Fe},\text{Mn},\text{Mg},\text{Ca})\text{O}$) que compõem as diferentes soluções sólidas das escórias. Além disso, é válido ressaltar que as escórias, quando saturadas em C_2S ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), possuem uma quantidade significativa do P_2O_5 associada a essa fase, na forma de $\text{C}_2\text{S}\cdot\text{C}_3\text{P}$ ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$) (DEO *et al.*, 2005; PRESSLINGER; FLUCH; APFOLTERER, 2012; KHADHRAOUI *et al.*, 2019).

Os modelos empíricos que buscam auxiliar a desfosforação em convertedores, consideram que todo o fósforo se encontra na porção líquida das escórias, ou seja, não contemplam a solubilidade do fósforo em fases sólidas. Sendo assim, discute-se a contribuição de diferentes óxidos no processo de desfosforação de maneira positiva ou negativa, a depender de sua concentração. Para o sistema em estudo $\text{CaO}\text{-SiO}_2\text{-MgO}\text{-Fe}_t\text{O}\text{-MnO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, é discutido a contribuição de alguns óxidos no processo de desfosforação nos próximos itens.

3.7.1 Efeito do Fe_tO

A concentração de Fe_t , FeO , Fe_tO ou FeO_x na escória está relacionada ao potencial de oxigênio existente para que a reação de desfosforação ocorra. Normalmente o teor de ferro total dissolvido na escória é expresso em (Fe_t). Esse teor pode ser convertido estequiometricamente para FeO e denotado por Fe_tO de acordo com a relação da equação 36, e vice-versa.

$$\text{Fe}_t\text{O} = 1,286 \times (\text{Fe}_t) \quad (36)$$

Alguns autores avaliaram este efeito para diferentes sistemas sob condições específicas. BASU; LAHIRI; SEETHARAMAN, (2007b, 2007c) identificaram que a partição do fósforo no equilíbrio alcança valores máximos para % FeO entre 15% e 20% em massa, para basicidades de 1,3 a 3,2 e temperaturas de 1873 e 1973 K, conforme observado na figura 11.

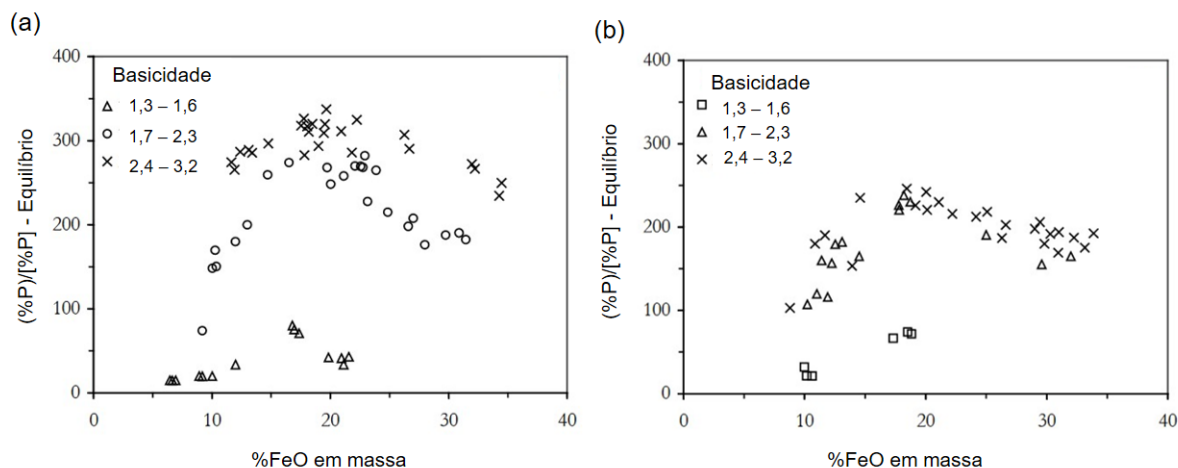


FIGURA 11 – Relação da partição do fósforo com %FeO em massa na escória para diferentes basicidades e temperatura (a) 1873 K, (b) 1973 K (BASU; LAHIRI; SEETHARAMAN, 2009).

KOVTUN *et al.*, 2021 estabeleceu a partição do fósforo entre metal escória e escória metal para experimentos com duração entre 30 e 60 minutos para escórias com basicidade entre 3,9 e 4,2. Os autores identificaram que L_p apresentou os maiores valores quando o %FeO variou entre 25% e 30% em massa nas escórias, de acordo com a figura 12.

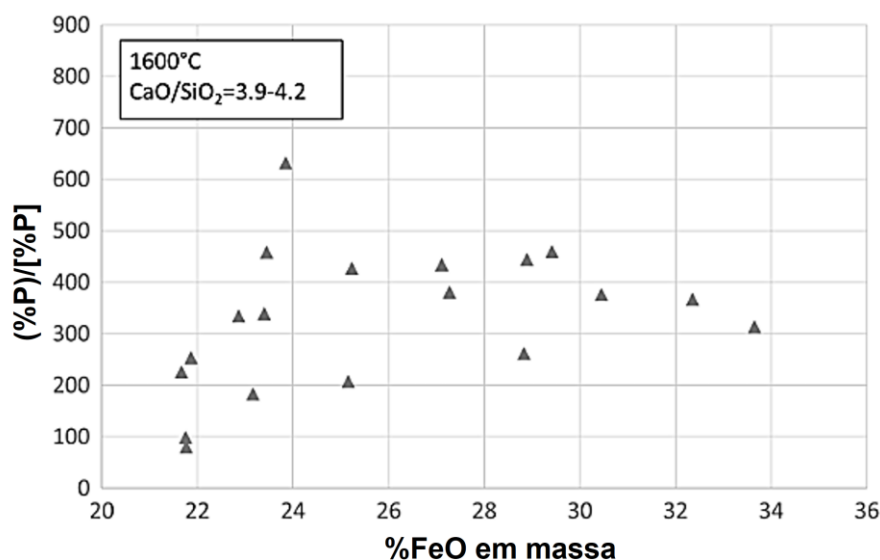


FIGURA 12 – Relação da partição do fósforo com %FeO em massa na escória para diferentes basicidades entre 3,9 e 4,2 a 1873 K (KOVTUN *et al.*, 2021).

3.7.2 Efeito do MgO

O efeito do MgO nas escórias de convertedor é amplamente relatado em diferentes estudos, mas ainda assim, existe um debate sobre a sua contribuição positiva ou

negativa para o processo de desfosforação. CHEN e HE, (2015) avaliaram o efeito do MgO na partição do fósforo para dois níveis de basicidade (R) e %FeO, assim como, o seu efeito nas atividades do P_2O_5 e FeO para escórias do sistema CaO–SiO₂–FeO–MgO–MnO a temperatura de 1650°C, conforme mostrado na figura 13.

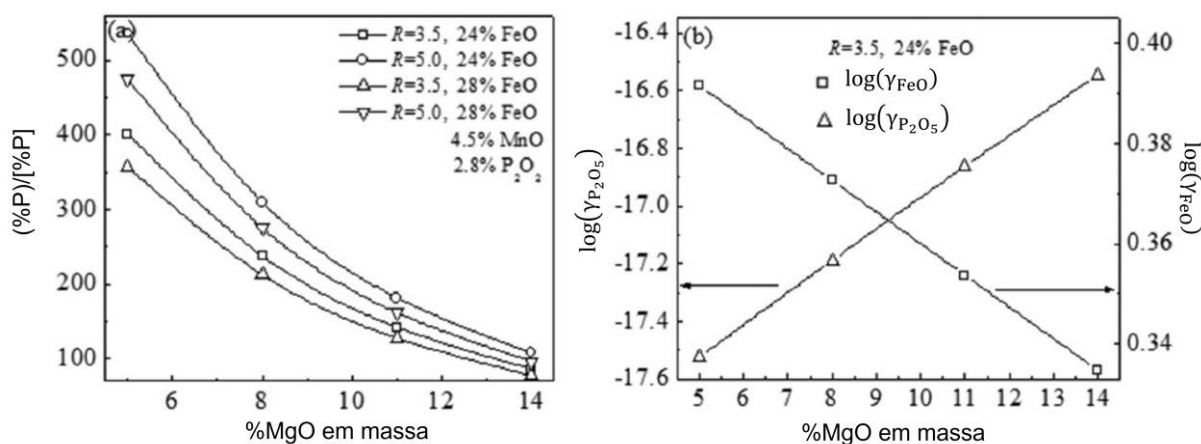


FIGURA 13 – Avaliação de acordo com MgO para (a) partição do fósforo, (b) atividades dos óxidos FeO e P_2O_5 (CHEN; HE, 2015).

A redução da partição ocasionada pelo aumento da concentração de MgO nas escórias se dá pela redução da atividade do FeO e aumento da atividade do P_2O_5 nas escórias. O aumento do MgO entre 5% e 10% mostram uma redução brusca na partição do fósforo, para valores próximos de 14% as alterações na partição tornam-se menos intensas.

Os autores (CHEN; HE, 2015) também realizaram experimentos industriais, onde identificaram uma redução de aproximadamente 60% da partição do fósforo quando houve aumento do teor de MgO da escória de 7,0 % para 9,8%. Com isso, concluíram que o MgO possui efeitos negativos cinéticos e termodinâmicos no processo de desfosforação em convertedores do tipo LD. Ademais, sugerem que para contribuir com a proteção do revestimento refratário sem prejudicar a desfosforação uma concentração próxima de 5% de MgO é recomendada.

BASU; LAHIRI; SEETHARAMAN, (2007b) e DEO *et al.*, (2005) também identificaram redução da partição do fósforo com a presença de MgO na escória. Em contrapartida, (KOVTON *et al.*, 2021) perceberam contribuição positiva na desfosforação para o aumento da concentração de MgO nas escórias de basicidade entre 3,9 e 4,2 e para uma concentração de Al_2O_3 menor que 5% em massa, figura 14.

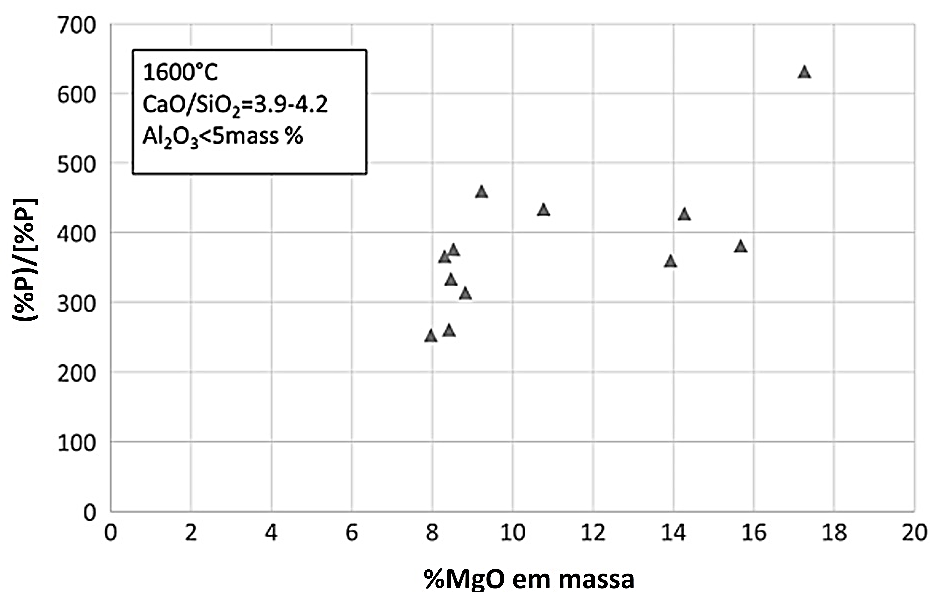


FIGURA 14 – Partição do fósforo para diferentes concentrações de MgO na escória a 1600°C (KOVTON *et al.*, 2021).

3.7.3 Efeito do MnO

Para as escórias de convertedor, muitas vezes, os efeitos dos óxidos presentes em baixas concentrações são negligenciados, embora alguns autores destaquem a importância de conhecê-los. NAKASHIMA *et al.*, (1993) investigaram os efeitos termodinâmicos do MnO nas escórias de convertedor na usina de Kimitsu, no Japão. De acordo com as análises termodinâmicas dos autores, o aumento da fração em massa de MnO reduz o coeficiente de atividade do FeO e, conseqüentemente, reduz o do P₂O₅ das escórias. Sendo assim, tem-se efeito na diluição do CaO das escórias como responsável por afetar a desfosforação.

SUITO e INOUE, (1995) utilizaram um dos seus modelos empíricos para avaliar a influência da concentração em massa de MnO nas escórias de convertedor para dois níveis de temperatura, de acordo com %Fe_t, conforme exibido na figura 15.

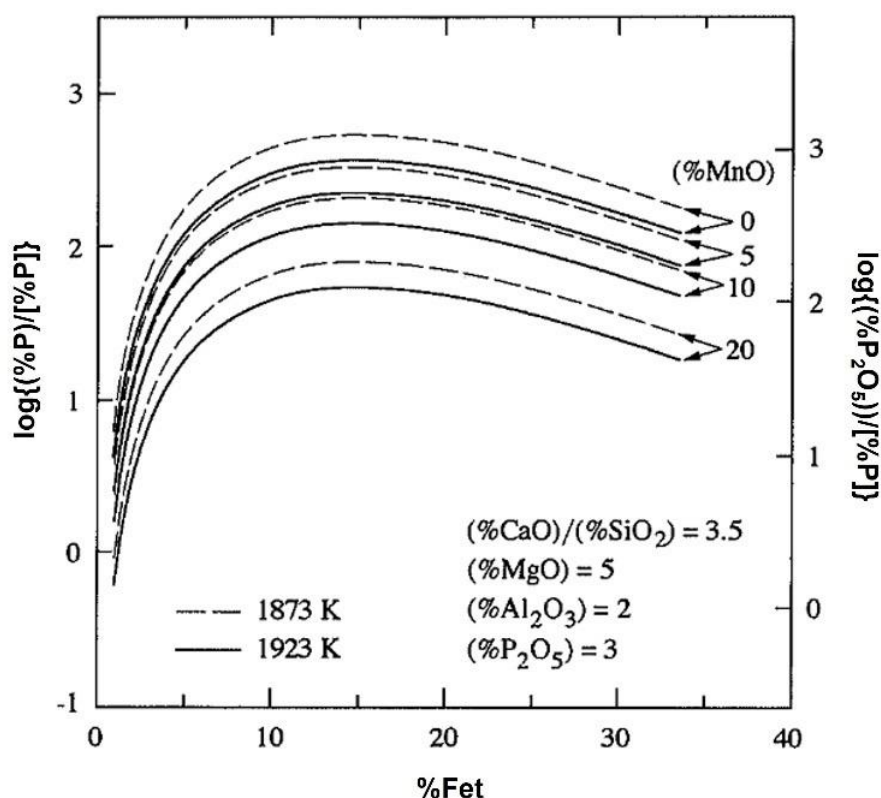


FIGURA 15 – Partição do fósforo para concentrações de acordo com Fe_t em função das diferentes concentrações de (MnO) nas temperaturas 1873 K e 1923 K (SUITO; INOUE, 1995).

Os autores identificaram que, para uma mesma concentração de Fe_t, o aumento da fração em massa do MnO causou redução na partição do fósforo. Destaca-se que, para Fe_t entre 10% e 15%, têm-se os maiores valores de partição para todas as concentrações de MnO nas escórias. KOVTUN *et al.*, (2021) também perceberam contribuição negativa do aumento da concentração em massa de MnO nas escórias em seus experimentos.

3.7.4 Efeito da Al₂O₃

KOVTUN *et al.*, (2021) avaliaram a contribuição da Al₂O₃ na partição do fósforo em seus experimentos e notaram redução da partição com o aumento do percentual em massa de Al₂O₃. DEO *et al.*, (2005) também observaram a redução da partição do fósforo para escórias de convertedor com (%Al₂O₃) entre 1% e 4%.

ASSIS *et al.*, (2019) avaliaram a partição de equilíbrio para escórias com e sem a presença da (Al₂O₃), os autores também identificaram o efeito negativo desse composto na partição de fósforo.

3.8 Termodinâmica Computacional

A solução de problemas termodinâmicos complexos pode ser realizada por meio de métodos computacionais específicos, agrupados em ferramentas comerciais conhecidas como Termodinâmica Computacional (OLIVEIRA *et al.*, 2019). No processo de fabricação dos aços via convertedores do tipo LD, os sistemas multicomponentes, normalmente, são compostos por duas ou mais fases: aço, escória e refratário. A compreensão do equilíbrio entre esses sistemas é fundamental para controle do processo.

O método mais adotado para otimização dos processos por modelagem termodinâmica é o CALPHAD (*Computer Calculation of Phase Diagrams*). Esse método avalia os dados termodinâmicos e de equilíbrio das fases simultaneamente, buscando um conjunto de equações para as energias de Gibbs que melhor reproduzam os dados para todas as fases em função da temperatura, composição química e pressão. Em termodinâmica, a relação entre o número de equações a resolver e o número de variáveis é expresso por meio da regra das fases de Gibbs, conforme equação (37) (OLIVEIRA *et al.*, 2019; JUNG; VAN ENDE, 2020).

$$F = C - P + 2 \quad (37)$$

Na equação (37), F são os graus de liberdade do sistema (número de variáveis independentes), C é o número de componentes do sistema e P é o número de fases estáveis do sistema. A regra das fases é uma condição básica a qual os *softwares* de termodinâmica computacional seguem.

Diversos *softwares* termodinâmicos, com diferentes bancos de dados, foram desenvolvidos desde os anos 70, dentre eles o FactSage e o Thermo-Calc, são os que se destacam como os mais utilizados pelos usuários da siderurgia ao longo dos anos. Além desses, existem outros *softwares* desenvolvidos para aplicações específicas, como o MTData, o MatCalc e o MPE (JUNG; VAN ENDE, 2020). Atualmente, o LaSid (Laboratório de Siderurgia da UFRGS), possui a licença do *software* FactSage para diferentes bancos de dados de escórias.

A termodinâmica computacional é muitas vezes usada para análises de banco de dados, que não permitem o acesso a amostras físicas de escórias. Sendo assim, incertezas como: a presença de cales não dissolvidas, existência de soluções sólidas

e tipo de amostragem são inerentes (ASSIS; FRUEHAN; SRIDHAR, 2012; DRAIN *et al.*, 2017). Este fato, fez com que (ASSIS, 2014), com auxílio do *software* termodinâmico FactSage, determinasse as fases sólidas presentes nas escórias em equilíbrio com a fase líquida, assumindo que toda a massa de fósforo se encontra presente na fase líquida das escórias. O autor utilizou dados industriais de quatro conversores (AOD, Q-BOP, BOF 1 e BOF 2), de três modelos diferentes. A figura 16 exhibe os resultados das simulações da fração líquida das escórias dos dados industriais analisados.

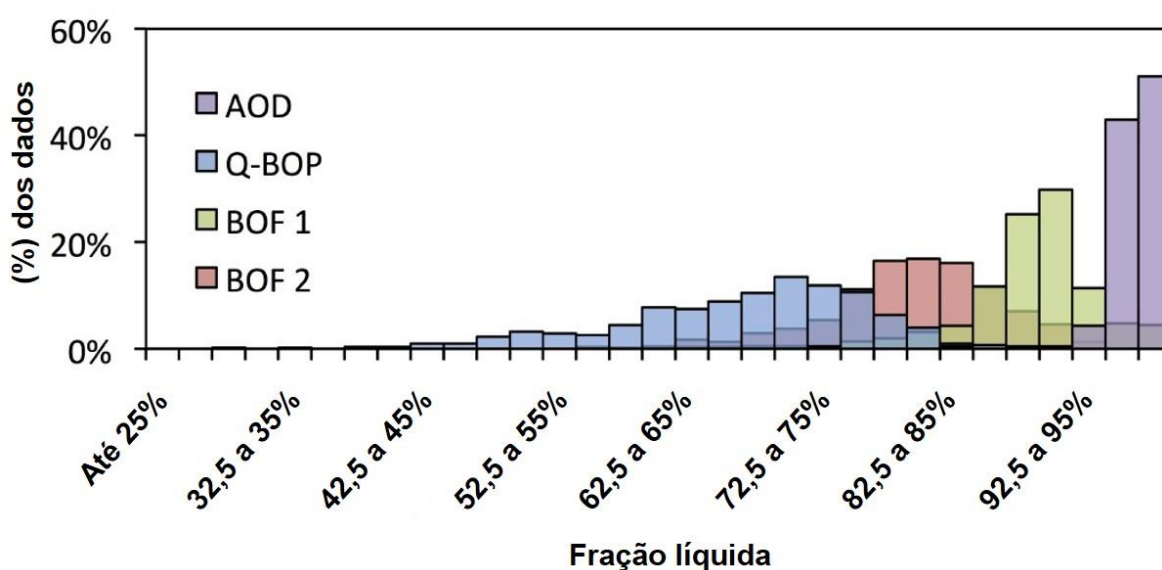


FIGURA 16 – Distribuição da fração líquida das escórias de cada reator (ASSIS, 2014).

Nota-se que o reator AOD é o que possui escórias com maior fração líquida, aproximadamente 90% das corridas avaliadas para este tipo de convertedor apresentou percentual líquido entre 92,5% e 95%. Os reatores do tipo LD (BOF 1 e BOF 2) estiveram concentrados entre 75% e 92,5% de fração líquida. Por sua vez, o reator Q-BOP apresentou uma distribuição da fração de líquido mais diversa. O autor também avaliou a distribuição das fases sólidas, com base nos resultados das simulações, para cada reator, conforme figura 17.

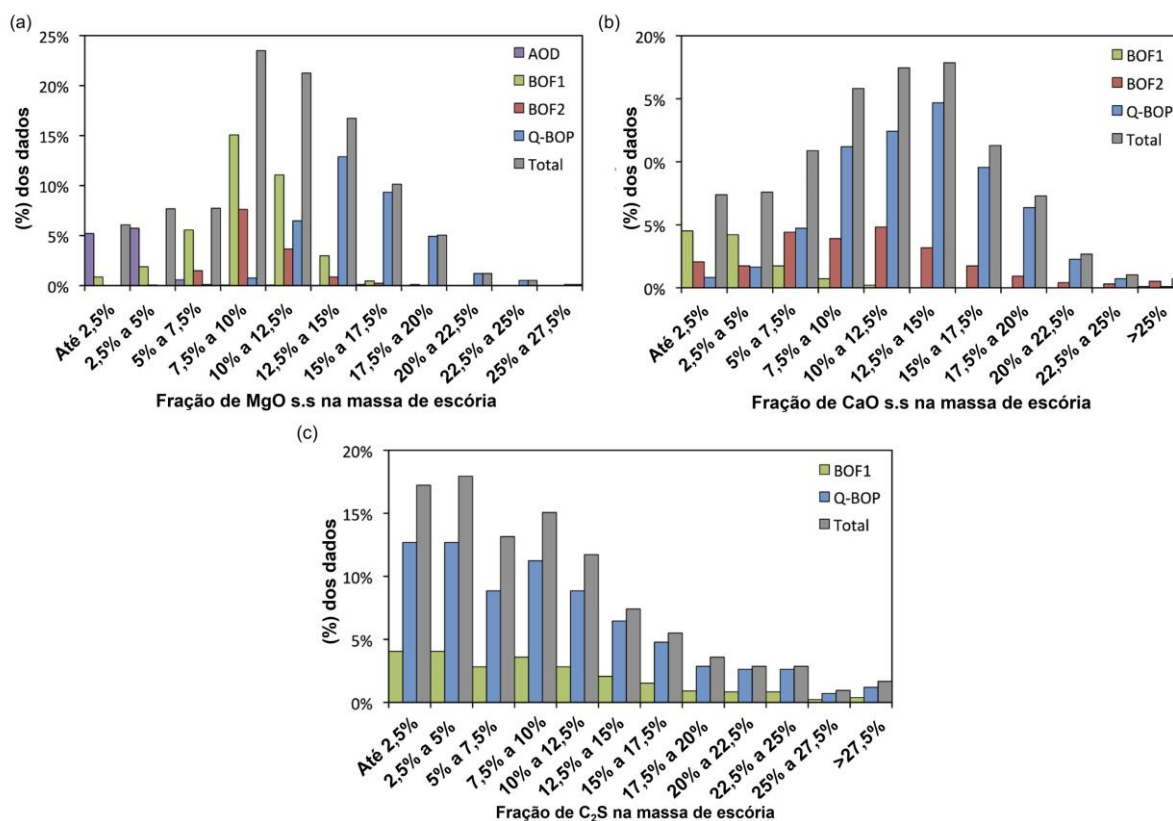


FIGURA 17 – Presença de sólidos na massa de escórias de acordo com reator – (a) MgO em solução sólida, (b) CaO em solução sólida, (c) C₂S (ASSIS, 2014).

De modo geral, foi possível identificar a presença da fase sólida C₂S (2CaO.SiO₂) e de soluções sólidas de MgO e CaO que coexistem com fase líquida da escória. As escórias de todos os reatores que se encontram saturadas em CaO, também estiveram em MgO. O reator AOD foi o único que não teve adições de CaO em excesso. Além disso, não foi identificada a presença de C₂S nas escórias do AOD e BOF 2.

ASSIS (2014) ainda utilizou a equação empírica, equação (38), para comparar a partição do fósforo obtida para toda massa de escória e apenas para porção líquida determinada via FactSage. Os resultados foram comparados com a partição de equilíbrio, de acordo com a figura 18.

$$\log L_p = 0,073 [(\%CaO + 0,148 (\%MgO) + 0,8 (\%P_2O_5) + 0,113(\%SiO_2))] + \frac{11570}{T} - 10,403 + \log(Fe_t)^{2,5} \quad (38)$$

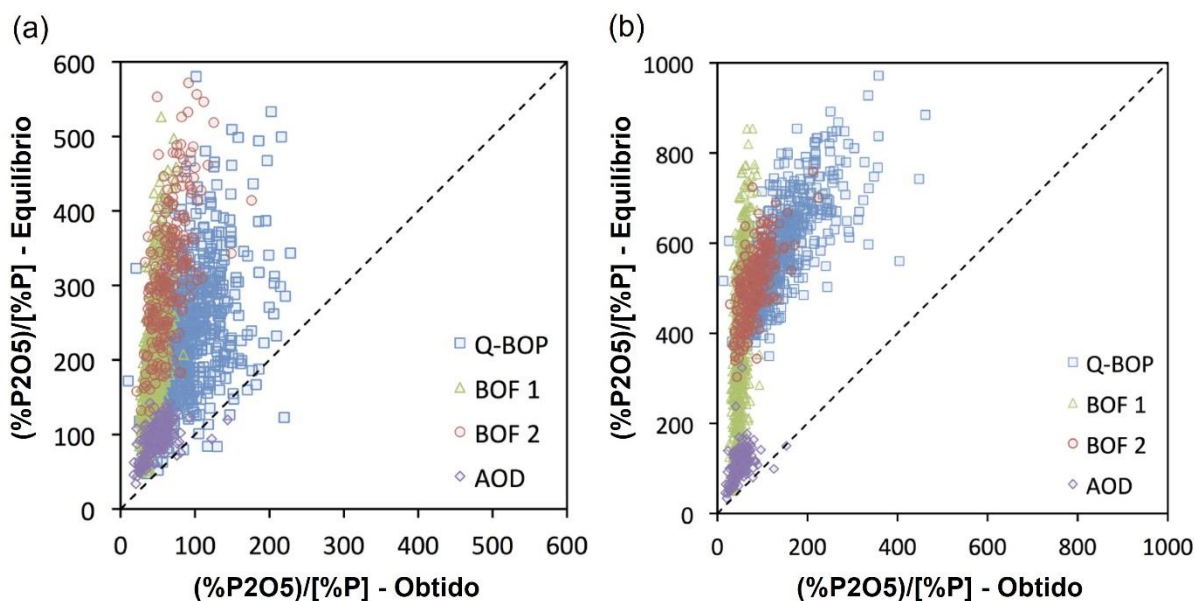


FIGURA 18 – Partição de fósforo no equilíbrio versus obtida (a) massa total das escórias, (b) fração líquida determinada via FactSage (ASSIS, 2014).

Nota-se que há um distanciamento do equilíbrio quando se compara as figuras 18 (a) e (b), exceto para o reator AOD, pois suas escórias tiveram poucas mudanças em relação à fase líquida dos resultados industriais para as simulações. Além disso, sabe-se que é um reator que possui intensa agitação.

Segundo (ASSIS, 2014), a presença de sólidos nas escórias aumenta a sua viscosidade e influencia a transferência de massa, o que afeta a desfosforação de maneira negativa. Como relevância industrial para os reatores analisados, o autor identificou os seguintes pontos:

- é necessário otimizar a composição química das escórias no processo de refino para aumento da fração de líquidos e reduzir a fração de sólidos;
- os convertedores do tipo LD analisados que não apresentam sopro combinado (BOF 1 e BOF 2) demonstraram partição do fósforo praticamente independente da composição química das escórias, o que pode estar relacionado a uma pouca agitação e transferência de massa, já que as escórias apresentam uma grande fração líquida;
- em teoria, a presença de C_2S nas escórias impacta positivamente no processo de desfosforação se o equilíbrio termodinâmico entre a escória for atingido. Contudo, é improvável que este equilíbrio seja alcançado;

- as escórias líquidas de alta basicidade são capazes de promover a desfosforação do metal líquido.

Recentemente (KHADHRAOUI *et al.*, 2019) desenvolveram um banco de dados (BOFdePhos) para avaliação de escórias de convertedor dos sistemas $\text{CaO-FeO}_x\text{-P}_2\text{O}_5$ e $\text{CaO-FeO}_x\text{-SiO}_2$ e o aplicaram no *software* FactSage. Foi realizado um estudo abrangente sobre sistemas ternários relevantes para o processo, analisando os efeitos da temperatura, da oxidação da escória FeO_x , da pressão parcial de oxigênio ($p(\text{O}_2)$) e da composição química das escórias no processo. Como principais conclusões os autores identificaram que:

- com aumento de $p(\text{O}_2)$, observa-se um aumento considerável na saturação de cal para ambos os sistemas quasi-ternários e uma diminuição nas regiões de saturação de silicato para o sistema $\text{CaO-FeO}_x\text{-SiO}_2$
- nos sistemas de alta concentração de P_2O_5 , mudanças no estado de oxidação do FeO_x têm um efeito significativo nas interfaces entre as fases, especialmente em relação à saturação de cal;
- nos sistemas de baixa concentração de P_2O_5 , predominam as regiões de saturação de silicato na parte rica em CaO , sendo que as escórias presentes abaixo da linha de saturação de cal, encontram-se saturadas em silicatos (C_2S apenas ou tanto C_2S quanto C_3S), enquanto as escórias saturadas em cal são duplamente saturadas em C_3S e CaO-ss . Foi observado que o estado de oxidação do FeO_x tem um efeito mais significativo do que a temperatura nas fronteiras das fases para ambos os sistemas.

3.9 Machine Learning

A evolução dos recursos computacionais, juntamente com a crescente capacidade de processamento de dados, tem promovido uma grande revolução tecnológica no setor industrial, permitindo o advento e o desenvolvimento da chamada indústria 4.0. Neste contexto, o uso da inteligência artificial via algoritmos de *Machine Learning* (ML) ou aprendizado de máquina tem se destacado. Os algoritmos de ML se dividem em quatro classes de aprendizagem, que são: supervisionada, não supervisionado, semi-supervisionada e por reforço (VIEIRA; LOPEZ PINAYA; MECHELLI, 2020).

O aprendizado supervisionado, pode ser imaginado como o “aprender com o auxílio de um professor”, em que as variáveis de saída de um treinamento são previamente estabelecidas. Por outro lado, o aprendizado não-supervisionado é aquele em que as variáveis de resposta não são previamente conhecidas ou rotuladas. A aprendizagem semi-supervisionada é aquela em que uma porção dos dados de resposta são rotulados e o restante é não rotulado, sendo que a quantidade de dados não-rotulados se sobrepõe àqueles previamente rotulados. O aprendizado por reforço, ao invés de especificar ao modelo como produzir as respostas corretas, induz um sinal de reforço (recompensa) a uma ação tomada pelo agente de mudança (VIEIRA; LOPEZ PINAYA; MECHELLI, 2020).

Na indústria siderúrgica, os algoritmos de aprendizado supervisionado têm se destacado, principalmente, na confecção de modelos preditivos que utilizam grandes volumes de dados. A seguir, serão apresentados alguns desses modelos.

3.9.1 Árvore de decisão

De acordo com a Hashtag Treinamentos (em: <https://www.hashtagtreinamentos.com/arvore-decisao-ciencia-dados>), os algoritmos do tipo árvore de decisão pertencem à classe dos modelos de aprendizagem de máquina supervisionados, onde um conjunto de decisões e suas possíveis consequências são organizados hierarquicamente em forma de árvore para os dados avaliados. Esse tipo de algoritmo pode ser utilizado para problemas de regressão ou classificação.

A árvore é composta por nós que representam uma decisão ou um teste e as ramificações que representam o resultado da decisão ou teste. O algoritmo divide recursivamente os dados com base na característica que fornece a melhor informação até atingir o critério de terminação, que pode ser uma profundidade máxima da árvore ou um número mínimo de amostras em um nó folha. Na figura 19 temos um exemplo ilustrativo, onde as perguntas são os nós de decisão (sendo o primeiro o nó raiz) e a decisão conhecida como nó folha.

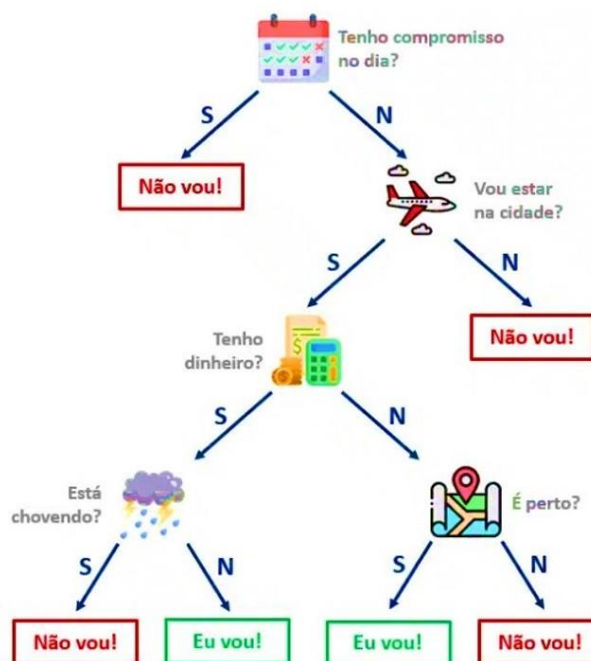


FIGURA 19 – Exemplo ilustrativo de uma árvore de decisão, (em: <https://www.hashtagtreinamentos.com/arvore-decisao-ciencia-dados>)

(PHULL *et al.*, 2019) aplicaram o modelo de árvore de decisão a partir do algoritmo Twin Support Vector Machines (TWSVM) para classificar o grau de desfosforação em convertedores do tipo LD para duas plantas. Com base na composição química das escórias obtidas e na temperatura de vazamento de 16000 corridas, foi possível classificar os aços em quatro categorias com relação a remoção de fósforo: alta, moderada, baixa e muito baixa. Em termos de aplicabilidade industrial os autores destacaram a capacidade de interpretação dos dados. Além disso, notaram que foi possível deduzir o intervalo de L_p de acordo com informações das corridas, assim como, a influência das variáveis. Isso permite um ajuste de composição química das escórias visando melhorar a desfosforação e a dinâmica do processo industrial.

JO *et al.*, (2019) utilizaram diferentes algoritmos de ML do tipo árvores de decisão (*XGBoost*, *LightGBM* e *CatBoost*, *RandomForest*, *Bagging*, *MoE*) para avaliar a previsibilidade da temperatura final de sopro de convertedores do tipo LD para a *Pohang Iron e Steel Company* (POSCO). Os resultados dos modelos de ML foram comparados com o modelo de regressão linear em uso na empresa com base no mean absolute erro (MAE), conforme exibido na tabela 8.

TABELA 8 – Avaliação dos modelos de ML para previsão da temperatura fim de sopro (JO *et al.*, 2019).

Modelo	MAE	Percentual dos pontos com erro tolerável de $\pm 10^{\circ}\text{C}$
Regressão Linear	6,7367	80,38
<i>SVR Linear</i>	6,0612	83,31
<i>Random Forest</i>	6,1312	83,05
<i>XGB</i>	5,2317	88,80
<i>LGBM</i>	5,2271	88,99
<i>Cat</i>	5,3098	88,75
<i>Ensemble (MoE)</i>	5,1937	89,16

Os autores também relatam que o modelo de *Ensemble* (MoE) foi configurado para ser utilizado na rotina industrial e testado durante três meses. Os resultados apresentados indicaram um aumento relativo na precisão da temperatura final de sopro de 8% a 9% em relação ao valor de tolerância aceitável, quando comparado ao modelo de regressão linear em uso.

3.9.2 Redes Neurais Artificiais (RNA)

Outro modelo de aprendizagem supervisionada amplamente empregado para previsão e que se insere no conceito de inteligência artificial são as Redes Neurais Artificiais (RNA). As RNA foram inspiradas no funcionamento do cérebro humano, onde a capacidade de armazenamento e aprendizagem estão associadas ao número e intensidade das conexões. Na indústria siderúrgica, sobretudo em convertedores do tipo LD, elas são amplamente utilizadas na elaboração de modelos preditivos.

VIANA e CASTRO, (2003) empregaram duas redes neurais de múltiplas camadas (MLPs), cada uma composta por duas camadas intermediárias, contendo dois nós cada, para modelar a previsão simultânea do teor de carbono e da temperatura ao fim do sopro dos convertedores da Usiminas em Ipatinga. Na figura 20 é ilustrada a estrutura das redes neurais utilizadas.

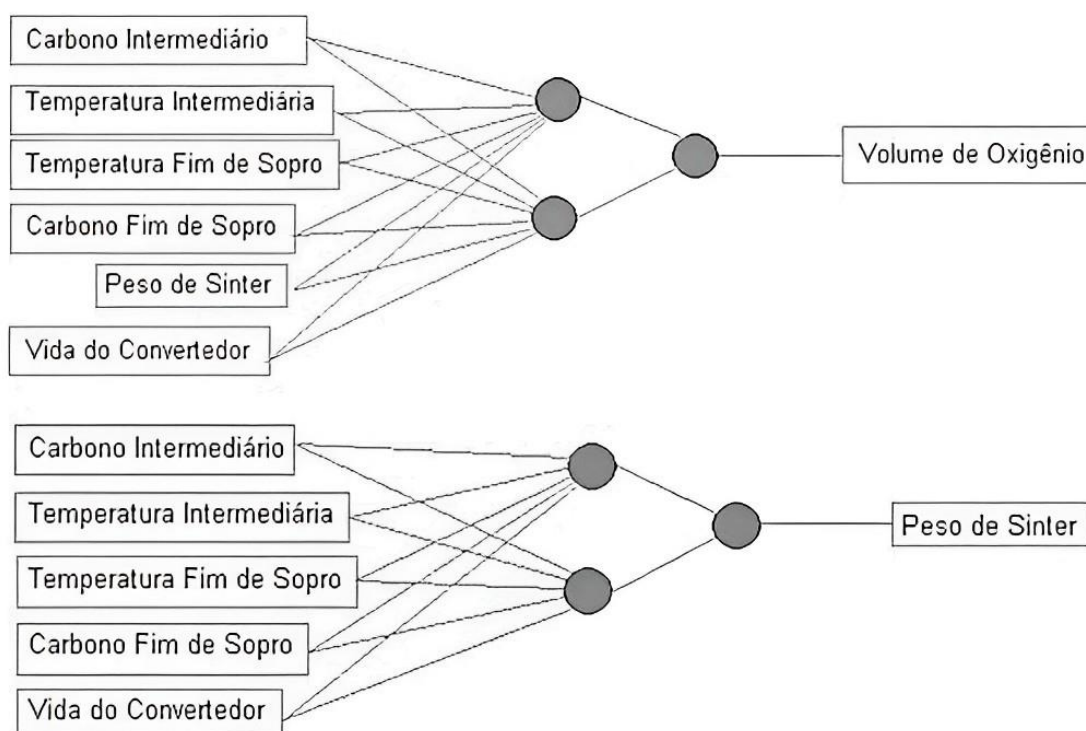


FIGURA 20 – Estrutura das redes neurais elaboradas (VIANA e CASTRO, 2003).

Após treinamento das redes neurais o modelo neural foi implementado e utilizado juntamente com o convencional para avaliação durante um período. Os resultados obtidos demonstram que o acerto simultâneo utilizando o modelo de RNA foi de 85,7% enquanto o convencional 72,0%.

3.9.3 SHAP values

Os modelos de *Machine Learning* são promissores para otimização de processos, uma vez que, problemas complexos podem exigir soluções igualmente complexas. Entretanto, muitas vezes esses modelos não são interpretáveis. A dificuldade de interpretação das relações de causa e efeito das variáveis nos processos siderúrgicos muitas vezes impedem o uso desta técnica. Neste contexto, (LUNDBERG; LEE, 2017) introduziram o algoritmo SHAP (*SHapley Additive exPlanations*), uma abordagem baseada na teoria dos jogos para explicar um modelo. SHAP usa valores de *Shapley* para explicar a contribuição de cada recurso para a previsão do resultado do modelo.

CARLSSON *et al.*, (2019) e CARLSSON; SAMUELSSON; JÖNSSON, (2020) utilizaram o SHAP para uma rede neural artificial (RNA) treinada para prever o consumo de energia elétrica de um forno elétrico a arco (FEA) utilizado para a produção de aço inoxidável. Os autores buscaram estabelecer exemplos práticos de

como o SHAP pode ser usado para interpretar modelos de *Machine Learning* de caixa-preta no contexto de um importante processo siderúrgico. Notou-se que o uso do SHAP se mostrou eficiente para explicação, mas o conhecimento metalúrgico sobre as variáveis do domínio tornou-se necessário. Isso ocorreu porque, para um dos parâmetros de processo (atraso), o modelo identificou sua influência no consumo de energia de maneira incorreta.

TAKALO-MATTILA *et al.*, (2022) desenvolveram um modelo para prever a qualidade de placas de aço em duas categorias: normal e defeituosa. Os autores utilizaram dados coletados em uma usina siderúrgica da SSAB, localizada em Raahe, na Finlândia. Dos 296 parâmetros de processo medidos na etapa de fabricação do aço líquido, apenas 89 foram selecionados como entrada para treinar e testar o modelo de previsão. Os autores utilizaram o SHAP para analisar as previsões do modelo e encontrar possíveis conexões entre os parâmetros de entrada do processo e os defeitos superficiais, conforme ilustrado na figura 21.

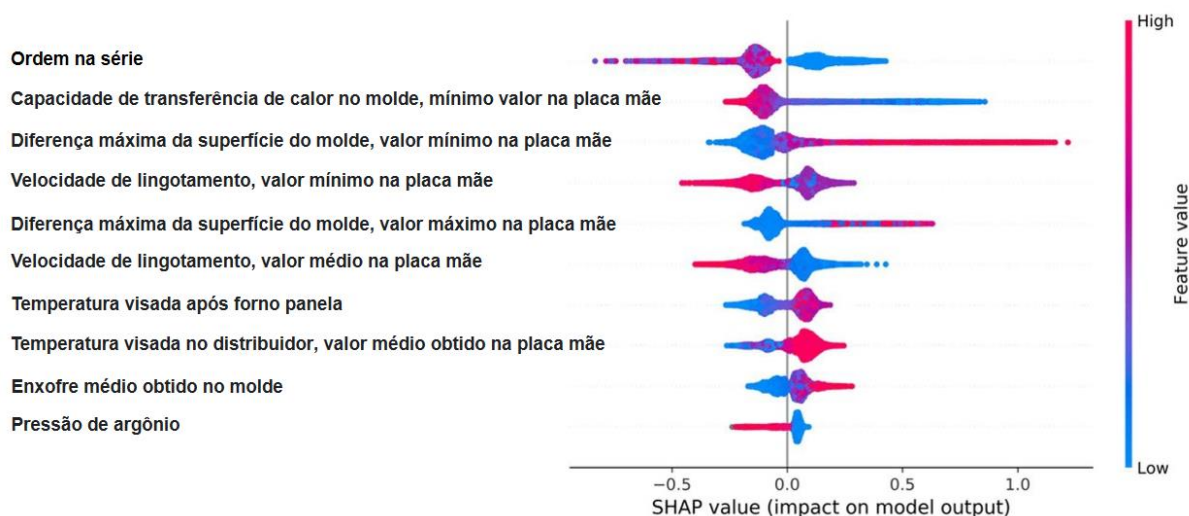


FIGURA 21 – Importância das variáveis na previsibilidade do modelo de defeito em placas (TAKALO-MATTILA *et al.*, 2022).

Na figura 21, à esquerda do eixo y, temos as variáveis classificadas pelo grau de importância para determinação do modelo como placa defeituosa ou normal, a direita no eixo y temos as cores vermelha e azul que representam valores altos (*high*) ou baixo (*low*), respectivamente, para a variável em análise. No eixo x (*Shap value*), tem-se o impacto dessa variável sobre a resposta do modelo. Sendo assim, nota-se que altos valores para diferença máxima da superfície do molde se relacionam com grande chance de defeitos superficiais em placas. Por sua vez, uma baixa capacidade de

transferência de calor no molde também se relaciona com uma alta chance de defeitos superficiais nos produtos.

Os autores identificaram que, com base nas explicações obtidas via SHAP para os parâmetros de processo editáveis (temperaturas por exemplo), torna-se possível fazer alterações de correção no processo. Por sua vez, para parâmetros não editáveis (posição da placa), pode-se investir em um tempo maior de inspeção deste material.

Em linhas gerais, percebe-se que o uso de SHAP (*SHapley Additive exPlanations*) busca avaliar o impacto de uma variável no resultado do modelo que se encontra em análise. Deste modo, torna-se possível avaliar, juntamente com o conhecimento sobre o processo, a razão de causa e efeito das variáveis em modelos preditivos.

4 METODOLOGIA

A metodologia adotada envolveu: levantamento de dados históricos de corridas produzidas na Aciaria 2, simulações computacionais para determinar as frações das fases e a composição química das escórias fundidas na temperatura fim de sopro, levantamento de modelos de partição do fósforo existentes na literatura, verificação da aderência desses modelos aos dados industriais, simulações computacionais para determinação do equilíbrio entre escória e aço, uso de técnicas de *machine learning* para confecção de modelos preditivos de partição de fósforo e fósforo fim de sopro e, por fim, avaliação das principais variáveis destes modelos.

4.1 Levantamento de Dados

Foram obtidas, por meio da ferramenta Access, informações do banco de dados OUI01B30, apresentadas na figura 22, entre quatro anos de produção, totalizando 26942 corridas dos convertedores da Aciaria 2.

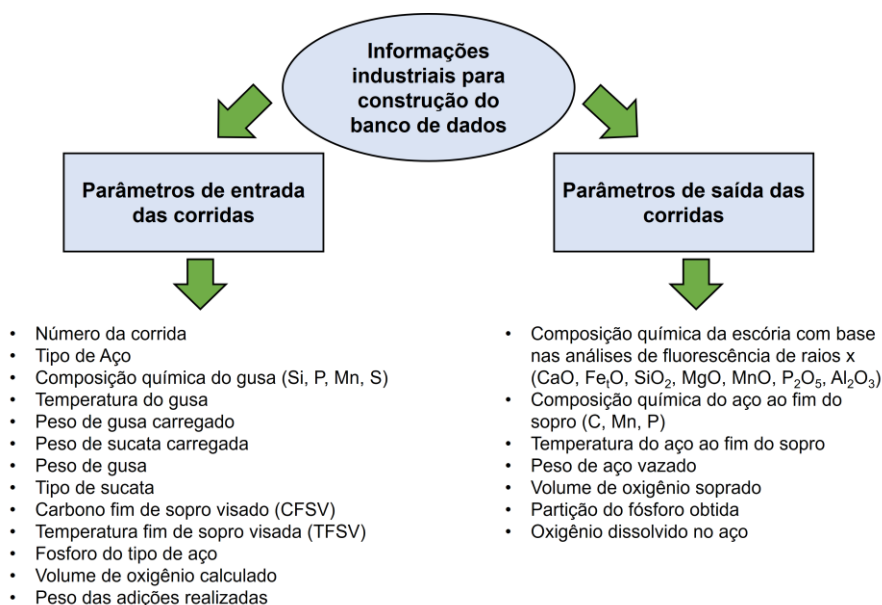


FIGURA 22 – Informações levantadas junto ao banco de dados OUI01B30.

Após a coleta dos dados, foi realizada a etapa de limpeza (*data cleaning*), que consiste na eliminação de dados incorretos, faltantes, corrompidos, com formatação incorreta e duplicados. Em seguida, como premissas para avaliação das corridas, determinou-

se que os tipos de aços analisados deveriam ter, teor de carbono máximo ao final do sopro de 0,06% em massa, e o teor de fósforo máximo desejado no aço seria menor ou igual a 0,025% em massa. Com o objetivo de consolidar o banco de dados de trabalho, realizou-se a etapa de eliminação de valores discrepantes (*outliers*) para os parâmetros de entrada e saída. Essa etapa foi realizada utilizando o *Google Colaboratory*, utilizando a linguagem *Python* através da biblioteca *numpy*, seguindo os seguintes passos:

1. análise estatística dos parâmetros numéricos de entrada e saída via *box-plot*;
2. avaliação dos *box-plots* com relação aos *outliers* presente em cada uma delas;
3. realização da limpeza utilizando a abordagem IQR (intervalo interquartil);
4. exclusão dos dados que foram classificados como *outliers*;
5. determinação do banco de dados de trabalho.

4.2 Simulações Termodinâmicas

A partir do banco de dados construído, foram realizadas simulações termodinâmicas computacionais por meio do *software* FactSage. O objetivo foi determinar as fases presentes na escória e suas frações em equilíbrio para a temperatura obtida ao fim de sopro, a partir da composição química das amostras de escória analisadas via fluorescência de raios X (FRX) presente no banco de dados, que será chamado de (AEARX) ao longo do texto. Adicionalmente, efetuaram-se simulações para estabelecer o equilíbrio termodinâmico entre escória e aço ao final do processo.

4.2.1 Composição química e fases presentes na escória

As simulações foram executadas por meio do *software* FactSage v.7.3 utilizando o módulo Equilib e os bancos de dados FToxid (quando óxidos estão presentes) e FactPS (para compostos padrão). O módulo Equilib permite a construção de uma planilha, onde cada linha representa AEARX e a temperatura para cada corrida. Essa planilha permite o cálculo simultâneo do equilíbrio de centenas a milhares de corridas, conforme o requerido e apresentado na figura 23.

(a)



(b)

Row	T(C)	P(atm)	FeO(gram)	CaO(gram)	SiO ₂ (gram)	MnO(gram)
1	1673	1	4872.7	7627.8	1590.3	946.6
2	1658	1	7602.2	9192.6	2458.2	1062.3
3	1676	1	6336.6	6795.8	1662.9	768.4
4	1662	1	3976.0	8321.3	2271.7	756.0
5	1670	1	4185.7	8458.0	2341.7	849.9
6	1669	1	3437.6	8115.9	2191.4	812.0
7	1686	1	6391.6	8971.3	2784.9	949.3
8	1694	1	5594.3	8410.7	2374.1	908.6
9	1692	1	4975.7	8532.4	2530.2	724.4
10	1685	1	5041.3	7291.8	1835.7	682.0
11	1681	1	7795.8	8770.3	1927.0	957.5
12	1675	1	5006.5	6135.7	1876.2	783.4
13	1659	1	5770.8	7791.8	1808.6	885.1
14	1681	1	5732.8	9487.8	2804.6	928.6
15	1655	1	3900.2	6962.7	1972.1	922.0
16	1684	1	3401.8	7141.5	1634.8	832.0

FIGURA 23 – Imagens ilustrativas do uso do *software* (a) seleção do módulo, (b) planilha de cálculo dos equilíbrios.

As simulações tiveram como objetivo corrigir a composição química da escória líquida e eliminar quaisquer efeitos dos óxidos não dissolvidos na escória para avaliações posteriores. Assumiu-se que todo o fósforo presente na escória se encontra dissolvido na porção líquida da escória, e que não há solubilidade do fósforo nas fases sólidas, assim como sugerido por (ASSIS, 2014).

4.2.2 Determinação do equilíbrio entre aço e escória

Para realizar as simulações de equilíbrio entre o aço e a escória, é necessário conhecer as massas desses dois componentes no sistema. A massa de aço, assim como sua composição química, foi obtida a partir do banco de dados levantado. No entanto, a quantidade de escória gerada durante o processo foi estimada a partir da equação (39) (URBAN; WEINBERG; CAPPEL, 2014).

$$m_{(\text{escória})} = m_{(\text{aço})} \left(\frac{[\%P]_{\text{inicial}} - [\%P]_{\text{final}}}{(\%P_{\text{escória}})} \right) \quad (39)$$

Em que $m_{(\text{escória})}$ massa de escória estimada, $m_{(\text{aço})}$ massa de aço vazada na corrida, $[\%P]_{\text{inicial}}$ fósforo de entrada no ferro gusa, $[\%P]_{\text{aço}}$ fósforo no aço ao fim do sopro, $(\%P_{\text{escória}})$ fósforo da escória fim de sopro.

As simulações termodinâmicas de equilíbrio metal-escória utilizando o FactSage v.7.3 foram realizadas através do módulo Equilib, selecionando os bancos de dados FactPS, FToxid e FTmisc. Para isso, as massas de cada componente no sistema foram inseridas e o equilíbrio entre o metal e a escória foi estabelecido.

4.3 Modelos de Partição de Fósforo da Literatura

Investigou-se diferentes modelos de partição do fósforo construídos com base de dados laboratoriais e industriais, e que contemplam a composição química da escória e a temperatura. Em sequência, as amostras de escória analisadas via fluorescência de raios X (AEARX) presente no banco de dados e a composição químicas das escórias líquidas, determinadas por meio das simulações realizadas via FactSage foram inseridas nas equações de partição do fósforo para comparação entre o L_p previsto pelos modelos com os obtidos nas corridas do banco de dados.

A aderência dos modelos foi verificada pela métrica *Mean Absolute Erro (MAE)*, conforme a equação (40) abaixo.

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i| \quad (40)$$

Em que: y_i o valor de L_p real obtido nas corridas; \hat{y}_i o valor previsto pelo modelo em avaliação, n é número de corridas sob avaliação.

O erro médio absoluto (*MAE*) é uma medida da precisão de uma previsão. Ele é calculado como a média dos valores absolutos dos erros. Quanto menor o *MAE*, mais precisa é a previsão.

4.4 Avaliações Termodinâmicas dos Dados

A partir dos resultados das simulações via FactSage v.7.3, foram estabelecidas matrizes de correlação de Pearson, conforme sugerido por (BARUI *et al.*, 2019) entre a fração líquida das escórias, a temperatura e a partição de fósforo real obtida para investigar a influência da composição química das escórias do processo na partição do fósforo. Desta forma, buscou-se avaliar os fatores termodinâmicos do processo.

4.5 Modelos via Machine Learning

A linguagem *Python* vem se destacando na análise de dados. Por ser de acesso livre, ter múltiplas bibliotecas e funções, inclusive com recursos gráficos, e atuar de forma simples e ágil. Para construção dos modelos aqui apresentados, foi utilizada a linguagem *Python*, por meio da ferramenta *Google Colaboratory*.

4.5.1 Construção de modelos de partição

Para a construção dos modelos, importou-se a base de dados de estudo, após a etapa de *data clean*. A construção do modelo de partição de fósforo se deu a partir da composição química da escória líquida, determinada via FactSage, e temperatura fim de sopro, passando pelas etapas de normalização, treinamento para criação do modelo, teste e explicação do modelo. Além disso, foi feita uma comparação do erro médio do modelo obtido via (*MAE*) com as equações de literatura testadas anteriormente.

Em um primeiro momento, com excessão da variável resposta partição do fósforo (*Lp*), os dados foram normalizados em valores *SHapley* e divididos em: 70% para treino e 30% para teste. Os dados de treino foram apresentados ao algoritmo *de machine learning XGBoost* (`xgb.XGBRegressor`) para criação do modelo, enquanto os de teste são usados para validação. Após a separação, aplicou-se o modelo de classificação *XGBoost* (`xgb.XGBClassifier`), para classificar a importância dos componentes da escória e temperatura nos resultados do modelo, como sugerido por (*FINAMOR et al., 2021*) e (*MELO et al., 2022*).

4.5.2 Construção de modelo de fósforo fim de sopro

Por se tratar de dados industriais, em termos práticos, um modelo cuja variável resposta é o valor do fósforo ao fim do sopro (*PFS*) torna-se mais aplicável. Sendo assim, as variáveis fim de sopro que se encontram disponíveis, sem a necessidade de simulações computacionais são: carbono ao fim do sopro (*CFS*), manganês ao fim do sopro (*MnFS*), oxigênio dissolvido no aço ao fim do sopro (*Ox*) e temperatura ao fim do sopro (*TFS*). Para elaboração do modelo com base nessas informações foi utilizada a mesma metodologia do item anterior.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados a seguir foram obtidos a partir de um banco de dados consolidado contendo um total de 3102 corridas, após as etapas de limpeza dados e eliminação de *outliers*.

A apresentação dos resultados foi dividida em: i) apresentação dos dados via análise exploratória do banco de 3102 corridas construído; ii) avaliação dos resultados das simulações para composições químicas e fases das escórias; iii) uso da composição química das escórias líquida obtidas via simulação e dos resultados (AEARX) em modelos de Lp de literatura; iv) avaliação termodinâmica das simulações via FactSage por matriz de correlação; vi) avaliação dos resultados das simulações de equilíbrio metal/escória, vii) construção de um modelo de partição e fósforo fim de sopro.

5.1 Análise Exploratória dos Dados

A seguir, são apresentadas as informações fundamentais acerca das 3102 corridas presentes no banco de dados. Essas informações constituem um ponto de partida para a realização das simulações termodinâmicas, bem como para as análises e interpretações dos dados.

Na Tabela 9, são exibidas informações referentes à carga metálica carregada nos convertedores, tais como a composição química e temperatura do gusa, o peso de sucata carregada conforme o grupo a que pertence (G1, G2, G3 e G4) e a razão entre a carga sólida e líquida (SG).

TABELA 9 – Informações referentes a carga metálica de entrada nos convertedores.

	Composição química e temperatura do gusa					Grupo de sucata carregado (t)				
	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	T (°C)	G1	G2	G3	G4	SG (%)
Média	0,45	0,38	0,119	0,006	1342	1,81	20,3	3,50	4,48	19,0
σ	0,12	0,09	0,016	0,005	44	3,61	6,1	5,68	3,96	4,0
Mínimo	0,13	0,20	0,080	0,001	1200	0,00	0,0	0,00	0,00	10,0
25%	0,36	0,31	0,108	0,003	1314	0,00	16,2	0,00	1,80	16,0
50%	0,44	0,37	0,119	0,004	1345	0,00	20,8	0,00	2,90	18,0
75%	0,53	0,44	0,131	0,007	1374	0,00	24,5	5,90	7,80	22,0
Máximo	0,75	0,60	0,150	0,025	1449	21,10	50,0	26,50	15,90	31,0

Na tabela 10 são demonstradas as informações referentes ao final do sopro nos convertedores, como: composição química da escória e do aço e a temperatura fim de sopro. É importante ressaltar que, por se tratar de dados históricos, não foi possível ter acesso às amostras de escória e aço.

TABELA 10 – Informações de fim de sopro do aço e da escória dos convertedores.

	Composição química da escória (%)							Composição química e temperatura do aço (%)				
	Fe _t O	CaO	SiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₅	MgO	P	C	Mn	O	T (°C)
Média	29,01	43,58	11,61	3,49	2,20	1,32	8,80	0,014	0,050	0,084	0,80	1671
σ	4,26	2,96	1,48	0,60	0,29	0,42	1,58	0,004	0,018	0,026	0,26	16
Mínimo	17,74	34,09	8,03	1,55	1,50	0,51	4,23	0,005	0,022	0,022	0,30	1620
25%	25,91	41,65	10,52	3,05	2,00	1,01	7,65	0,011	0,037	0,064	0,60	1661
50%	28,61	43,78	11,59	3,46	2,19	1,24	8,79	0,013	0,046	0,082	0,78	1673
75%	31,78	45,69	12,67	3,90	2,38	1,57	9,98	0,016	0,059	0,102	0,99	1682
Máximo	41,15	49,99	14,99	5,00	3,40	2,70	12,00	0,025	0,120	0,160	1,45	1720

Buscando extrair informações do conjunto de dados de trabalho, principalmente em relação aos níveis de oxidação da escória e do aço, foram estabelecidas algumas relações de sopro, conforme ilustrado na figura 24.

Em geral, devido ao grande volume de dados analisados, as relações lineares estabelecidas entre os parâmetros avaliados apresentaram correlações consideradas fracas, com R² entre 8,0% e 18,0%. No entanto, a relação de potência exibida na figura 24 (a) demonstrou uma forte correlação (R²=0,69) entre as variáveis carbono fim de sopro e oxigênio dissolvido no banho. Além disso, realizou-se uma comparação de CFS x Ox no equilíbrio para a temperatura média do banco de dados (BARÃO, 2007). Observou-se que poucas corridas se aproximaram da oxidação de equilíbrio com o carbono para os dados avaliados.

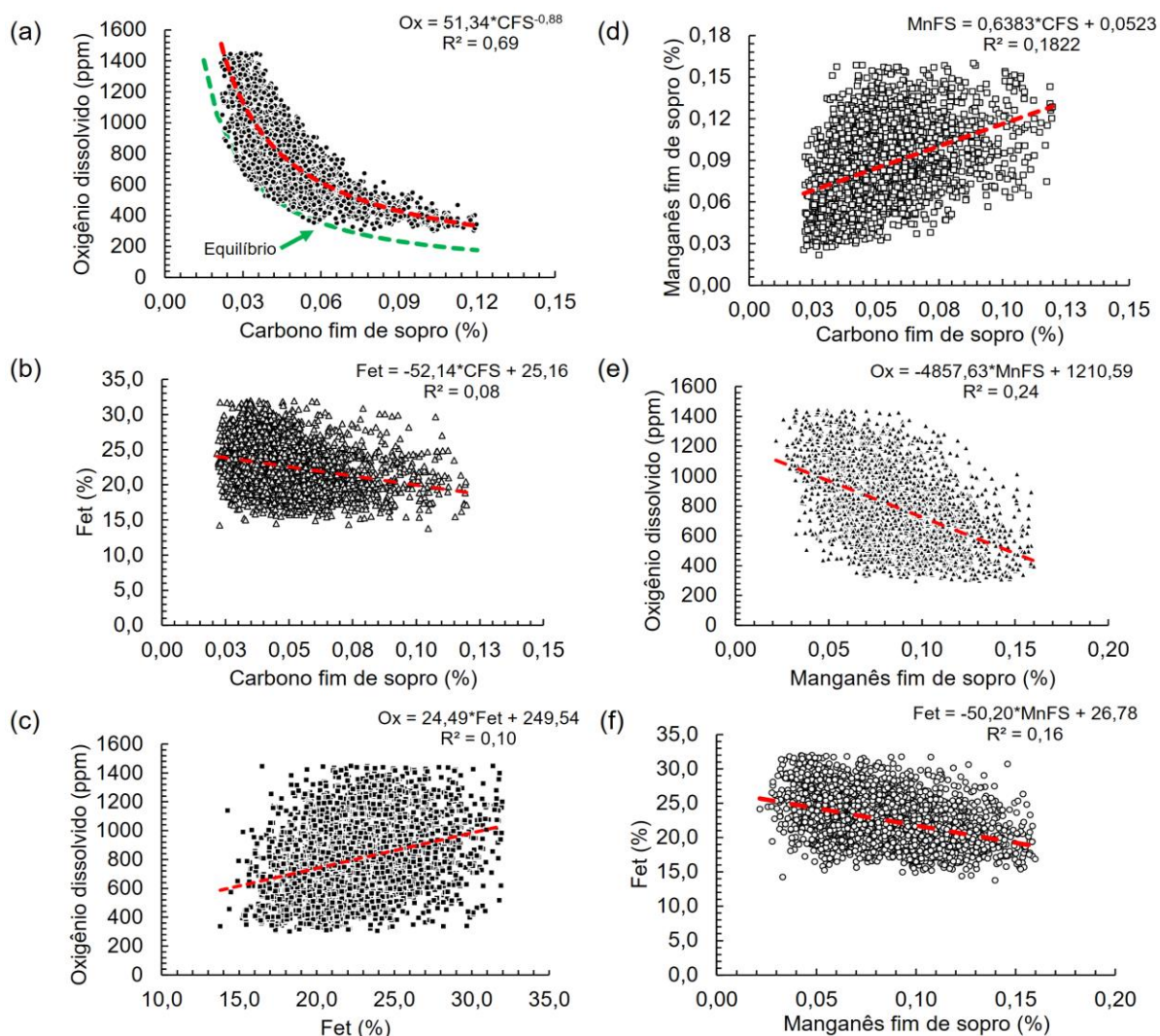


FIGURA 24 – Relações de sopro (a) CFS x Ox, (b) CFS x Fet, (c) Fet x Ox, (d) CFS x MnFS, (e) MnFS x Ox, (f) MnFS x Fet.

É conhecida a importância da oxidação da interface metal/escória para a desfosforação. Assim, a partir das informações aqui estabelecidas, percebe-se que a determinação indireta da oxidação do aço pela relação CFS x Ox mostrou-se eficiente. No entanto, a determinação da oxidação da escória (Fet_t) de maneira indireta via CFS ou MnFS mostrou-se pouco satisfatória.

5.2 Composição Química e Fases das Escórias

5.2.1 Cálculos via FactSage

Na figura 25 são exibidos os resultados obtidos após as simulações termodinâmicas para a fase líquida das escórias.

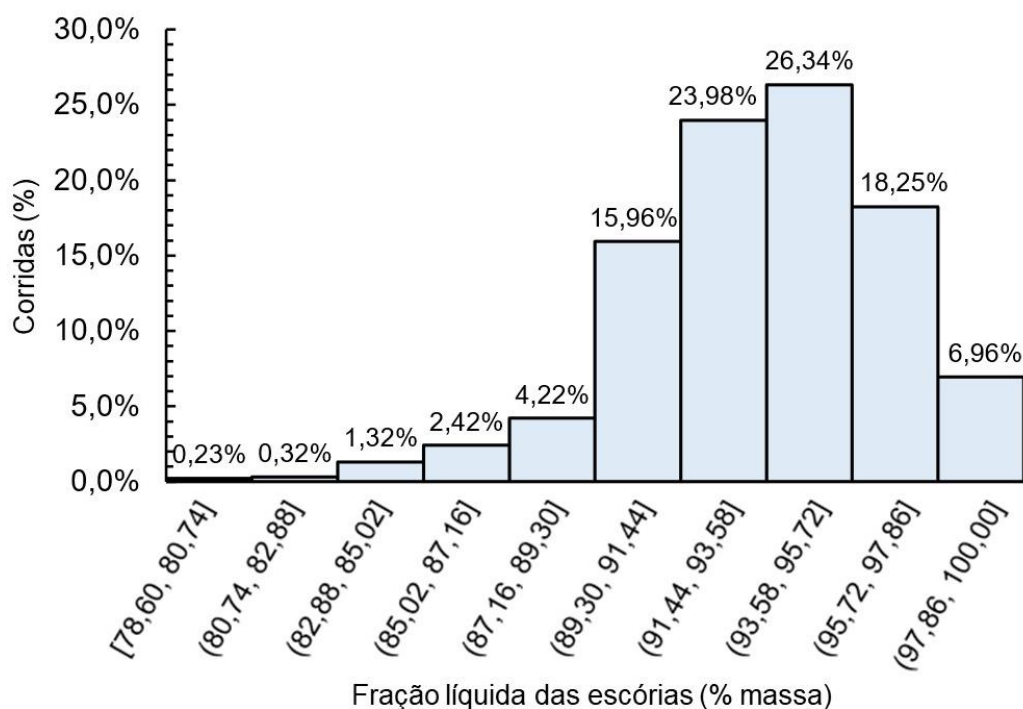


FIGURA 25 – Distribuição da fração líquida para o banco de dados em análise via FactSage.

Os resultados das simulações mostraram que as escórias fim de sopra, em equilíbrio, apresentaram uma fração líquida entre 78,60% e 100,00%, com composições químicas média, como exibido na Tabela 11. Além disso, percebe-se que 95,70% das corridas analisadas apresentaram fração líquida maior ou igual a 87,16%.

TABELA 11 – Composição química das escórias líquidas ao fim de sopra após simulação via FactSage.

Composição química das escórias (%)								
	Fe _t O	CaO	SiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	MgO	Basicidade
Média	27,97	42,89	11,61	2,97	2,20	1,31	4,5	3,74
σ	4,40	2,47	1,48	0,56	0,29	0,42	0,55	0,43
Mínimo	16,49	34,08	8,03	1,29	1,50	0,51	3,17	2,7
25%	24,75	41,41	10,52	2,56	2,00	1,01	4,11	3,42
50%	27,58	43,27	11,59	2,94	2,19	1,24	4,41	3,71
75%	30,73	44,61	12,67	3,34	2,38	1,57	4,81	4,03
Máximo	41,15	49,06	14,99	4,85	3,40	2,70	6,94	4,97

A comparação entre as tabelas 10 e 11 evidenciou diferenças entre as composições químicas médias das amostras das escórias analisadas por meio de fluorescência de raios X (AEXRF) e a fração líquida obtida pelas simulações, especialmente para os componentes MgO, MnO, Fe_tO e CaO e, em menor grau, para Al₂O₃. A figura 26 apresenta as discrepâncias nos teores dos principais óxidos ao serem comparados.

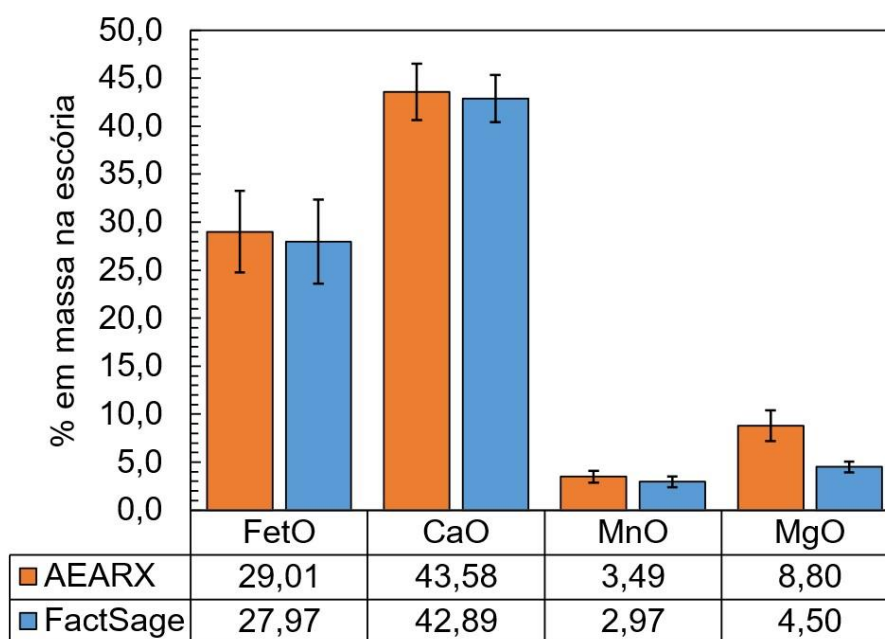


FIGURA 26 – Valores médios dos óxidos presentes nas escórias de AEARX e FactSage.

As diferenças observadas entre as composições químicas médias das amostras de escória analisadas por meio (FRX) e a fração líquida determinada por simulação, sugerem que as escórias estão saturadas em CaO e MgO, o que é desejado, mas também pode haver sólidos não dissolvidos nas amostras, o que poderia ser verificado pela análise de MEV. Em um estudo anterior, (ASSIS; FRUEHAN, 2013) analisaram bancos de dados de vários convertedores e observaram que sólidos não dissolvidos, especialmente cal em amostras de escória, podem afetar a avaliação do desempenho da desfosforação. Os autores sugeriram que correções devem ser feitas nas composições químicas para avaliar o processo com melhor precisão. Além disso, (DRAIN *et al.*, 2017) discutiram a representatividade das amostras de escória fim de sopro em relação ao tempo em que a amostragem é realizada, bem como o método utilizado. A padronização desse método é fundamental para avaliar a partição de fósforo em processos industriais, pois variações no procedimento de amostragem podem afetar significativamente os resultados alcançados.

Corroborando com as suspeitas levantadas, as simulações termodinâmicas indicaram a presença de fases sólidas em 99,07% das corridas avaliadas. As fases sólidas se apresentaram divididas em dois grupos: as soluções sólidas ricas em MgO e em CaO, não sendo observada a presença de $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S) que foi observado por (ASSIS,

2014). A distribuição das frações sólidas nas escórias analisadas pode ser observada na Figura 27.

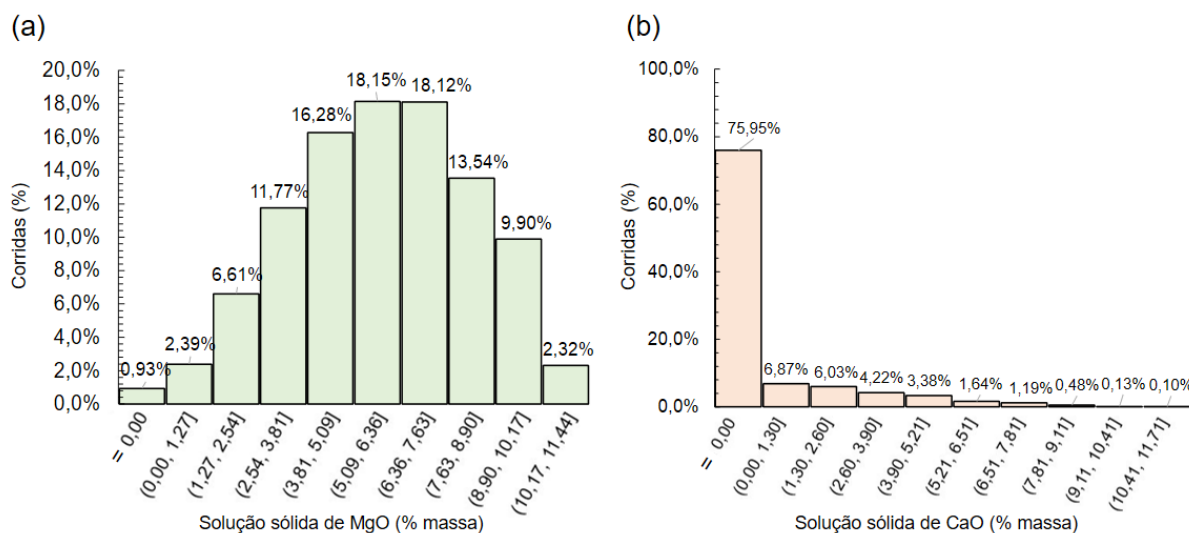


FIGURA 27 – Distribuição da fração sólida a) solução sólida de MgO, b) solução sólida de CaO.

A diferença na composição química entre as amostras de escória no fim de sopro e a escória líquida pode ser atribuída à formação das soluções sólidas de CaO e MgO, que incorporam outros óxidos em sua composição.

As soluções sólidas de MgO e CaO denotam a saturação desses compostos nas escórias resultantes do processo. Verificou-se, portanto, que 99,07% das corridas se apresentaram saturadas em MgO, enquanto somente 24,05% demonstraram saturação em CaO. É importante ressaltar que as escórias saturadas em CaO também estavam saturadas em MgO.

Alguns autores relataram que o FactSage subestima a saturação de MgO na escória em até 2,5% para basicidades mais altas (TAYEB *et al.*, 2015). No entanto, observa-se uma alta porcentagem de MgO em solução sólida nas corridas estudadas. Essa observação pode ser atribuída ao excesso de adição de dolomita calcinada e crua durante o processo de sopro ou ao desprendimento da camada protetora do refratário adquirida via *slag splashing*. Embora a saturação de MgO seja essencial para evitar o desgaste do revestimento refratário, o excesso de sólidos pode afetar negativamente o processo de desfosforação, incluindo o aumento do ponto de fusão e a viscosidade das escórias, o que cria condições cinéticas desfavoráveis (MILLS *et al.*, 2005; BASU; LAHIRI; SEETHARAMAN, 2007b; CHEN; ZHANG; LEHMANN, 2013; CHEN; HE, 2015).

5.2.2 Análise comparativo da partição de fósforo

Com base nos resultados das simulações deste estudo, e utilizando o modelo de partição de fósforo da equação (38), foi feita uma comparação dos resultados do presente estudo com os apresentados por (ASSIS, 2014). Embora o autor não tenha disponibilizado o banco de dados das corridas industriais utilizadas em sua pesquisa, foram adotadas medidas para estimar esses valores presentes nos gráficos de seu estudo, por meio do uso da ferramenta Webplotdigitalizer. Essa ferramenta permite estimar valores a partir dos pixels das imagens, proporcionando resultados aceitáveis para comparação entre estudos, conforme ilustrado na figura 28 (a). Por outro lado, na figura 28 (b) são exibidos comparativos com os valores médios reais divulgados pelo autor.

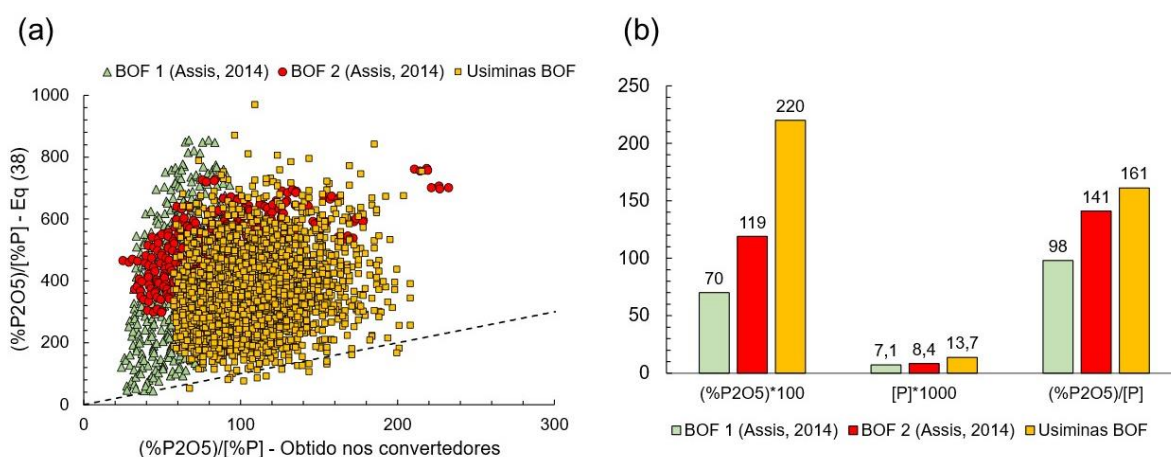


FIGURA 28 – Comparativo entre os dados estimados do estudo de (ASSIS, 2014) e do presente estudo (a) partição de fósforo e (b) dados médios reais.

As simulações do presente estudo, apresentaram valores médios de partição do fósforo entre 14% e 64% mais próximas do equilíbrio termodinâmico determinado pela equação (38) quando comparadas as corridas apresentadas por (ASSIS, 2014), isso pode ser observado pela maior densidade de pontos próximos da linha pontilhada. Além disso, o teor médio de fósforo presente nas escórias dos convertedores da Usiminas esteve entre 3,14 e 1,87 vezes maior, quando comparados aos do trabalho de (ASSIS, 2014). Contudo, o fósforo médio presente no aço esteve entre 1,63 e 1,93 vezes menor para os estudos de (ASSIS, 2014) quando comparado as corridas da Usiminas.

A proximidade das corridas, dos convertedores da Usiminas, do equilíbrio quando comparada aos dados apresentados por (ASSIS, 2014) pode estar associado a

diversos fatores particulares das plantas em que as corridas foram analisadas. Entretanto, vale destacar que os dados do presente estudo são de corridas em que o sopro combinado foi utilizado, enquanto as simulações de (ASSIS, 2014) foram para convertedores de sopro simples. Este fator também pode contribuir para que as escórias do presente estudo apresentem maior teor de fósforo em sua composição.

Outro aspecto relevante é que a entrada de fósforo nos convertedores da Usiminas aparenta ser maior em comparação com o estudo de (ASSIS, 2014), uma vez que, mesmo com maiores valores de partição de fósforo, ou seja, uma maior retenção de fósforo na escória, constatou-se uma maior quantidade de fósforo presente no aço. Esse fato sugere uma possível limitação na capacidade de retenção de fósforo, considerando as particularidades do processo utilizado pela Usiminas.

5.3 Avaliação dos Modelos de Literatura

Os modelos matemáticos escolhidos para avaliação foram os das equações (28), (34), conforme apresentado nas tabelas 6 e 7, também exibidos na tabela 12. Além disso, também foram avaliados os modelos propostos por (TAYEB; SPOONER; SRIDHAR, 2014) e (OGAWA *et al.*, 2003) exibidos na tabela 12.

TABELA 12 – Modelos matemáticos de partição de fósforo avaliados.

Modelos	Equações	Referência
$\log L_p = 0,068 [(\%CaO + 0,42 (\%MgO) + 0,2 (\%MnO) + 1,16 (\%P_2O_5) +)] + \frac{11570}{T} - 10,52 + \log(Fe_t)^{2,5}$	(28)	(ASSIS; FRUEHAN; SRIDHAR, 2012)
$\log L_p = \frac{7688}{T} + 0,042 (\%CaO) + 1,405 \log(\%Fe_t) + 0,0156 (\%MgO) + 0,0092 \frac{(\%MnO)}{[\%Mn]} - 6,2$	(34)	(SCHLAUTMANN <i>et al.</i> , 2020)
$\log L_p = 0,06[(\%CaO) + 0,37(\%MgO) + 4,65(\%P_2O_5) - 0,05(\%Al_2O_3) - 0,2(\%SiO_2)] + \frac{11570}{T} - 10,52 + 2,5 \log (\%Fe_t)$	(41)	(TAYEB; SPOONER; SRIDHAR, 2014)
$\log L_p = 2,5 \log(\%Fe_t) + 0,0715((\%CaO) + 0,25(\%MgO)) + \frac{7710,2}{T} - 8,55 + \left(\frac{105,1}{T} + 0,0723 \right) [\%C]$	(42)	(OGAWA <i>et al.</i> , 2003)

A figura 29 apresenta os resultados da avaliação qualitativa para os quatro modelos selecionados.

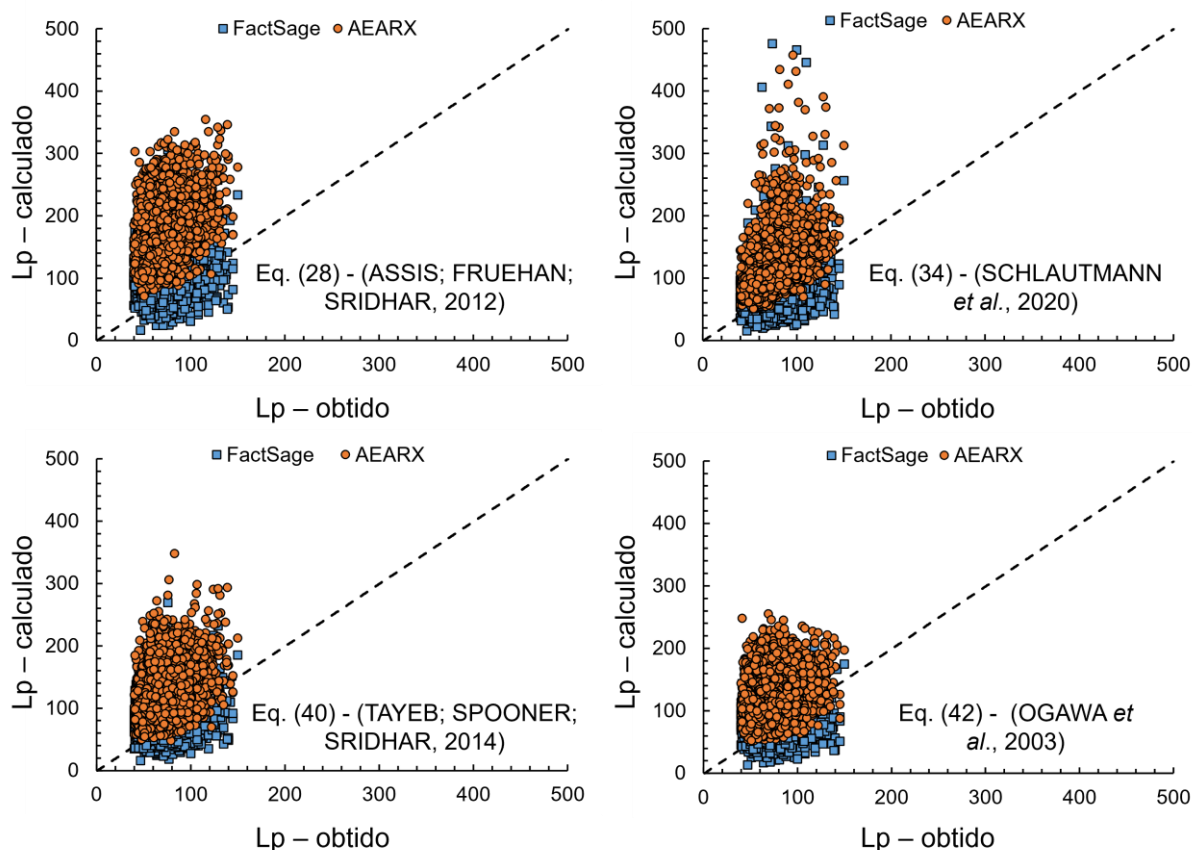


FIGURA 29 – Comparativo entre a partição calculada pelos modelos testados e obtida entre metal e escória das corridas.

Na comparação entre os resultados das amostras de escória analisadas por raios X presente no banco de dados (AEARX) e as escórias líquidas obtidas via FactSage, observou-se um deslocamento para baixo dos pontos em todos os quatro modelos testados. Tal fato ocorre devido à variação na composição química da escória líquida. Sendo assim, quanto maior a contribuição dos componentes MgO, CaO, MnO, Fe_t e Al₂O₃ nos modelos testados, maior foi esse deslocamento. Adicionalmente, houve uma maior concentração de pontos próximos à linha pontilhada a composição líquida das escórias, que de maneira indireta representa uma melhor aderência entre os valores previstos pelos modelos e os valores obtidos industrialmente.

Para uma avaliação mais precisa destes resultados, foi utilizada a métrica *MAE* para as duas condições estabelecidas, conforme apresentado na figura 30.

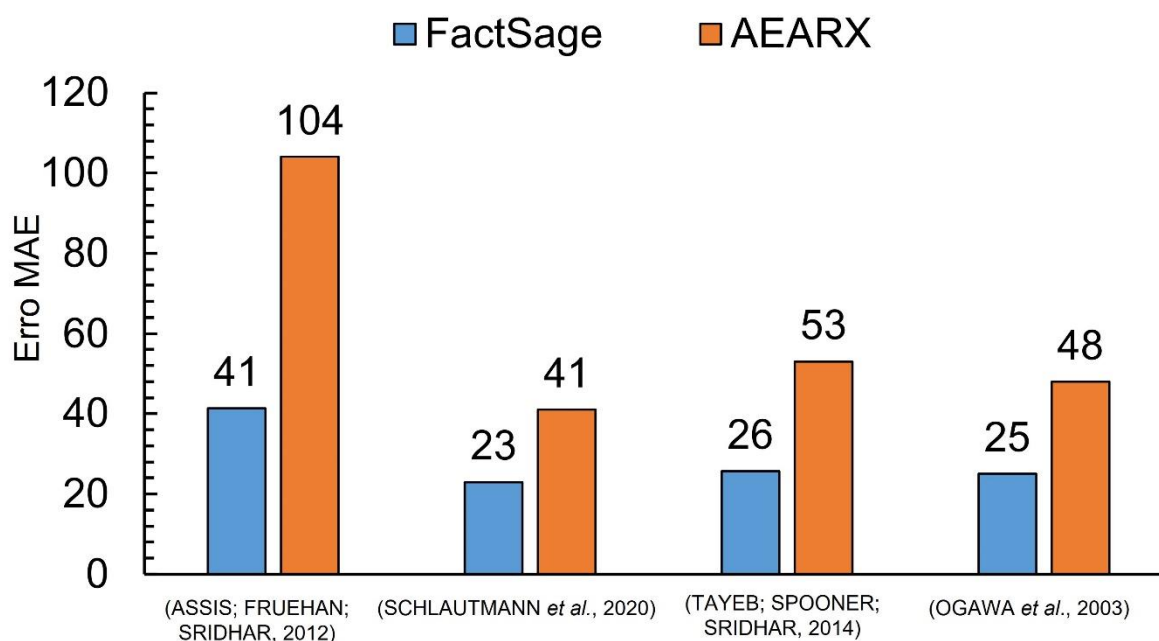


FIGURA 30 – MAE erro para os modelos testados sob as condições determinadas via FactSage e AEARX.

Apesar das particularidades relativas à construção dos modelos avaliados, ao utilizar a correção da composição química da fase líquida das escórias proposta por (ASSIS; FRUEHAN; SRIDHAR, 2012), os modelos matemáticos de partição de fósforo apresentaram erro médio absoluto (MAE) até 2,5 vezes menor em comparação com a utilização dos resultados de composição química obtidos via AEARX. Esses resultados destacam o impacto das frações sólidas das escórias e da amostragem na determinação da partição de fósforo por meio de modelos matemáticos estudados.

Embora as correções na composição química das escórias líquidas tenham resultado em melhorias nos resultados, o erro médio absoluto (MAE) ainda se mostrou elevado em relação à partição média do banco de dados ($L_p = 74$). O modelo que obteve o melhor resultado, (SCHLAUTMANN *et al.*, 2020) apresentou um erro de aproximadamente 31% do valor da partição média das corridas, enquanto o pior, (ASSIS; FRUEHAN; SRIDHAR, 2012), apresentou um erro de aproximadamente 55% deste valor.

Por se tratar de uma medida de precisão de uma previsão. Em geral, um MAE entre 20% e 10% poder ser considerado razoável, dependendo da complexidade do que se está avaliando, um MAE entre 10% e 5% é bom e um MAE de 5% ou menos é considerado excelente. Assim, mesmo com a correção, o uso dos modelos de literatura não apresentou uma boa acurácia para os dados do presente estudo.

5.4 Avaliação Termodinâmica

5.4.1 Fase líquida das escórias

A figura 31 exibe a matriz de correlação de Pearson (R), que demonstra como os componentes da escória líquida e a temperatura final de sopro se correlacionam entre si e com a partição de fósforo medida (Lp) no conjunto de dados estudado.

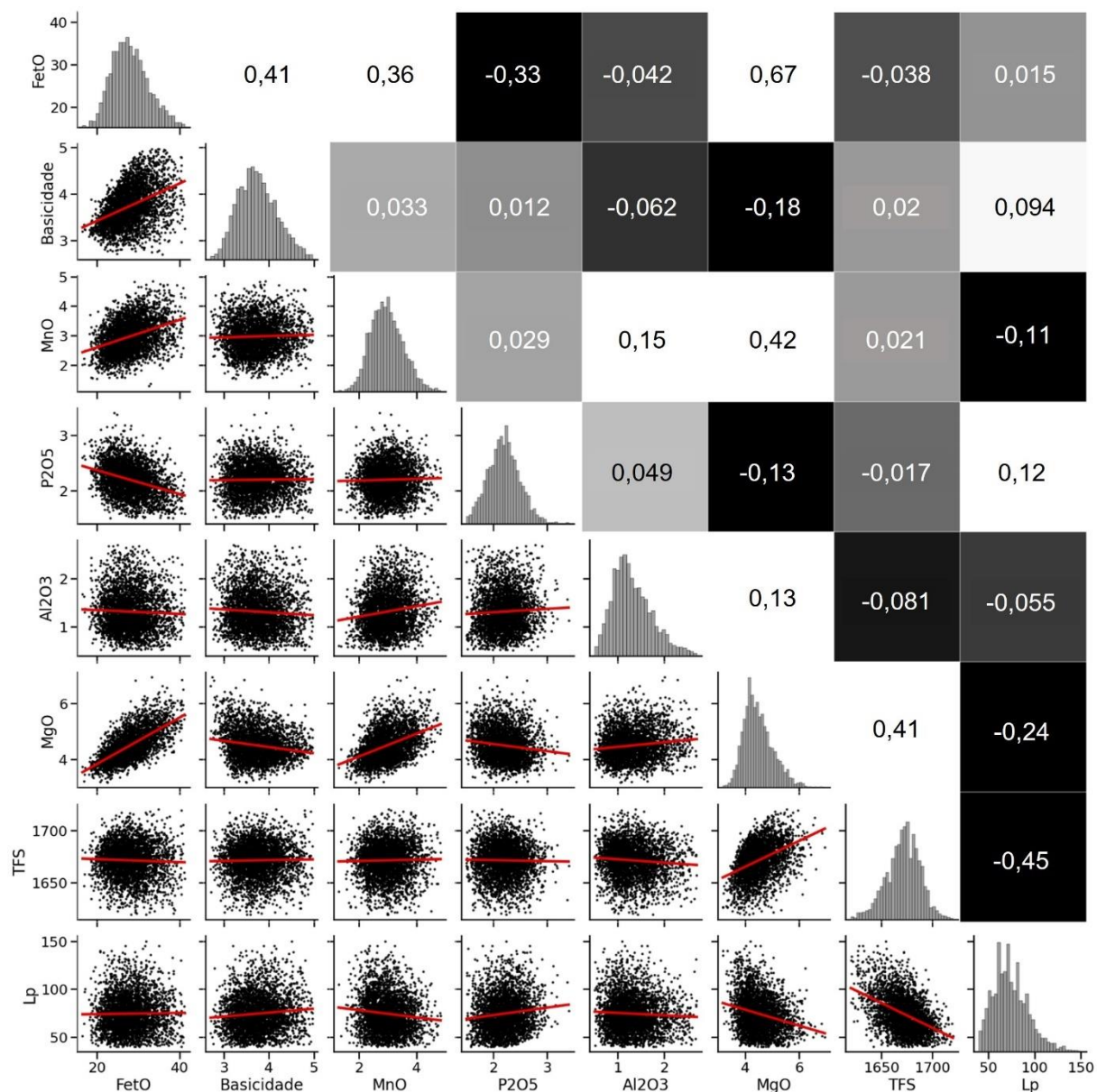


FIGURA 31 – Matriz de correlação entre os componentes da escória líquida determinados via FactSage, temperatura fim de sopro e a partição de fósforo.

A diagonal principal apresenta a distribuição dos dados, enquanto a parte inferior mostra as dispersões existentes entre as variáveis e a parte superior exibe os coeficientes de correlação de Pearson correspondentes. Os coeficientes de

correlação são encontrados ao selecionar o par de variáveis e localizando seu valor correspondente na parte superior da matriz, que é uma imagem espelhada da parte inferior. Por exemplo, a partição do fósforo (L_p) possui um coeficiente de correlação de Pearson de -0,45 com a temperatura final de sopro (TFS).

O coeficiente de correlação de Pearson (R) pode ser interpretado da seguinte forma: valores maiores que zero indicam uma correlação linear diretamente proporcional entre as duas variáveis, enquanto coeficientes menores que zero sugerem uma relação inversamente proporcional. Quando o valor é igual a zero, não há relação linear entre as variáveis, mas pode haver outra dependência que não seja linear.

Para avaliar a magnitude da relação os valores do coeficiente positivos ou negativos até 0,10 são considerados muito fracos, entre 0,10 e 0,30 são considerados fracos, na faixa de 0,30 e 0,50 medianos, valores entre 0,50 e 0,70 fortes e acima de 0,70 muito forte (FIGUEIREDO FILHO, SILVA JUNIOR, 2009). Na figura 31, a variação de cores, que vai do branco ao preto, passando pelo cinza, indica a intensidade da variação do coeficiente de correlação de Pearson entre 1 e -1, sendo os em preto com valores mais negativos e os em branco mais próximos à 1.

Para os dados avaliados ($\%Fe_tO$), basicidade ($\%CaO/\%SiO_2$) e ($\%P_2O_5$), apresentaram correlações diretas, com R (coeficiente de correlação de Pearson) de 0,015, 0,094 e 0,12, respectivamente. Essas relações são consideradas muito fracas ($\%Fe_tO$ e basicidade) e fraca ($\%P_2O_5$) com a partição do fósforo. Por outro lado, ($\%Al_2O_3$), ($\%MnO$), ($\%MgO$), e a temperatura final de sopro apresentaram relação inversa de -0,055, -0,11, -0,24 e 0,45, nesta ordem. Tais relações são consideradas muito fraca ($\%Al_2O_3$), fracas ($\%MnO$ e $\%MgO$) e mediana (temperatura) com a partição de fósforo.

Apesar da desfosforação em convertedores do tipo LD esteja longe do equilíbrio termodinâmico (ASSIS, 2014; CHEN; ZHANG; LEHMANN, 2013), a análise da matriz de correlação da fração líquida da escória permitiu avaliar algumas das influências termodinâmicas, mesmo com pequena magnitude, da composição química da escória e da temperatura na partição do fósforo para o processo industrial. Foi observado que ($\%P_2O_5$), basicidade e ($\%Fe_tO$) da escória apresentaram uma influência direta na partição do fósforo, como demonstrado na equação (4). No entanto, a correlação entre ($\%Fe_tO$) e a partição do fósforo foi próxima de zero, o que pode estar relacionado à

faixa de composição avaliada, como destacado por (BASU; LAHIRI; SEETHARAMAN, 2007b), ou às temperaturas praticadas nos processos industriais.

O efeito inverso de (%MgO) na partição do fósforo, com um índice de correlação de 0,24, pode ser explicado pela redução da basicidade das escórias à medida que a concentração de (%MgO) na fração líquida aumenta. Observou-se uma correlação de -0,18 entre (%MgO) e basicidade, enquanto a correlação entre (%MgO) e (%P₂O₅) foi de -0,13. Essas correlações identificadas são consistentes com o que foi relatado por (CHEN; HE, 2015), em que a adição de MgO pode reduzir o teor de CaO na fração líquida das escórias, reduzindo a basicidade e aumentando o coeficiente de atividade do P₂O₅, o que por sua vez reduz o (%P₂O₅) na escória e a partição.

A influência inversa do (%MnO) na partição do fósforo foi identificada por diversos autores (KOVTON *et al.*, 2021; (NAKASHIMA *et al.*, 1993; SUITO; INOUE, 1995; KOVTUN *et al.*, 2021), o que está de acordo com a correlação de -0,11 encontrada neste estudo. No entanto, é importante observar que o (%MnO) contribui para o aumento do teor de (%MgO) nas escórias, um fato que não foi destacado por nenhum dos autores citados.

A contribuição negativa -0,055 da (%Al₂O₃) na partição do fósforo no presente estudo, encontra-se de acordo com o identificado por autores em experimentos industriais e laboratoriais (ASSIS *et al.*, 2019; DEO *et al.*, 2005; KOVTUN *et al.*, 2021). Nota-se uma redução da basicidade com o aumento da concentração (%Al₂O₃) na escória.

Outro ponto importante observado na matriz de correlação é a influência do Fe_tO na dissolução das cales, evidenciada pela relação direta entre (%Fe_tO) e (%MgO), com coeficiente de correlação forte de 0,67, e entre (%Fe_tO) e a basicidade, com coeficiente de correlação mediano de 0,41. Além disso, foi verificado que o aumento da oxidação da escória (%Fe_tO) resultou em uma redução no (%P₂O₅) na escória, com uma correlação negativa mediana de -0,33. Esse fato, serve como ponto de atenção para identificar até que ponto a oxidação da escória favorece o processo de desfosforação nos processos industriais.

5.4.2 Saturação de MgO e CaO

Na figura 32 é apresentada uma matriz que expõe a correlação entre CaO e MgO em fração líquida com partição de fósforo medida (Lp) para o banco de dados estudado.

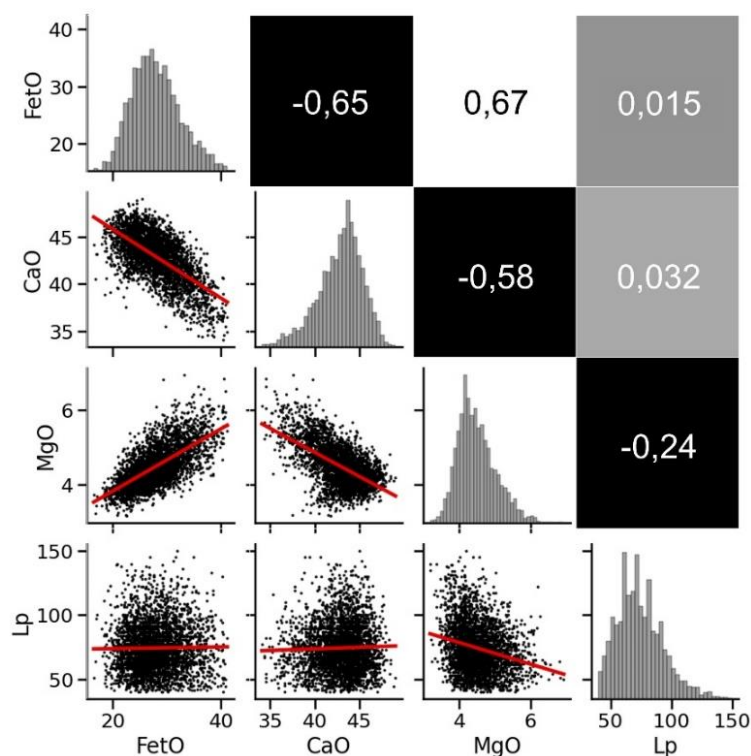


FIGURA 32 – Matriz de correlação para avaliação da saturação de CaO e MgO na escória líquida.

O aumento da basicidade ou concentração de (%CaO) na fase líquida, tem o efeito de reduzir a quantidade necessária de (%MgO) para atingir a saturação da escória, como evidenciado pela relação forte de -0,58 nos dados analisados. Essa informação pode contribuir para uma reavaliação dos padrões de adições de cales utilizados. Uma vez que, as adições buscando a saturação do CaO contribuiriam para o aumento basicidade e, conseqüentemente, melhorariam a desfosforação. Por outro lado, reduziria o MgO necessário para saturar as escórias, resultando em economia de cales para atingir escórias duplamente saturadas. Além disso, é importante destacar a discussão sobre a prática de *slag splashing* antes da produção de aços com baixo teor de fósforo, assim como destaque por (URBAN; WEINBERG; CAPPEL, 2014). Nesse contexto, a incorporação da escória rica em MgO proveniente desse processo pode prejudicar a saturação de CaO e a eficiência da desfosforação.

5.5 Equilíbrio Metal Escória

Na figura 33 (a) são ilustrados os resultados do equilíbrio simulado entre a escória e o aço por meio do *software* FactSage, juntamente com a partição de fósforo obtida para as corridas sob estudo. A linha diagonal representa a correspondência entre os

valores previstos pelo equilíbrio das simulações e os valores obtidos nas corridas em estudo. Na figura 33 (b), são apresentados os valores médios alcançados, juntamente com os respectivos desvios.

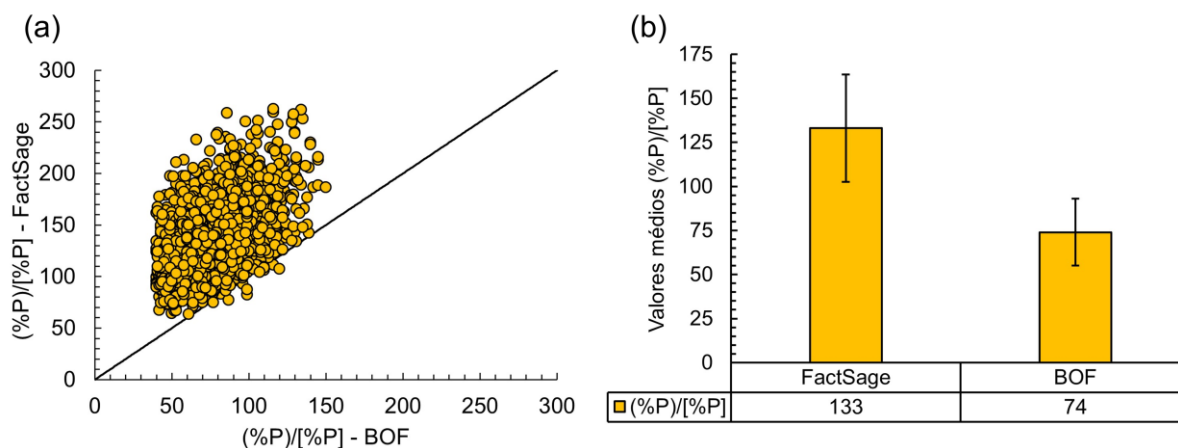


FIGURA 33 – Avaliação da partição do fósforo (a) comparativo entre equilíbrio estabelecido via FactSage e o alcançado nas corridas, (b) valores médios de partição de fósforo para ambas as situações.

Os resultados apresentados na figura 33 (a) revelam uma discrepância significativa entre o processo de desfosforação em convertedores e o estado de equilíbrio termodinâmico estabelecido entre o metal e escória via simulação termodinâmica. Isso é evidenciado pela distância entre os pontos e a linha de aderência. Observa-se que apenas algumas corridas apresentaram convergência próxima ao equilíbrio. Além disso, os valores médios de partição no equilíbrio são aproximadamente 1,8 vezes maiores do que os obtidos no processo ao final de sopro das corridas estudadas, conforme demonstrado na figura 33 (b).

Além disso, foram avaliados separadamente os teores médios de fósforo no aço, assim como, os teores médios de $(\%P_2O_5)$. Essas avaliações foram realizadas tanto para as condições das corridas em estudo, quanto para a situação de equilíbrio determinada pela simulação do equilíbrio termodinâmico, conforme exibido na figura 34.

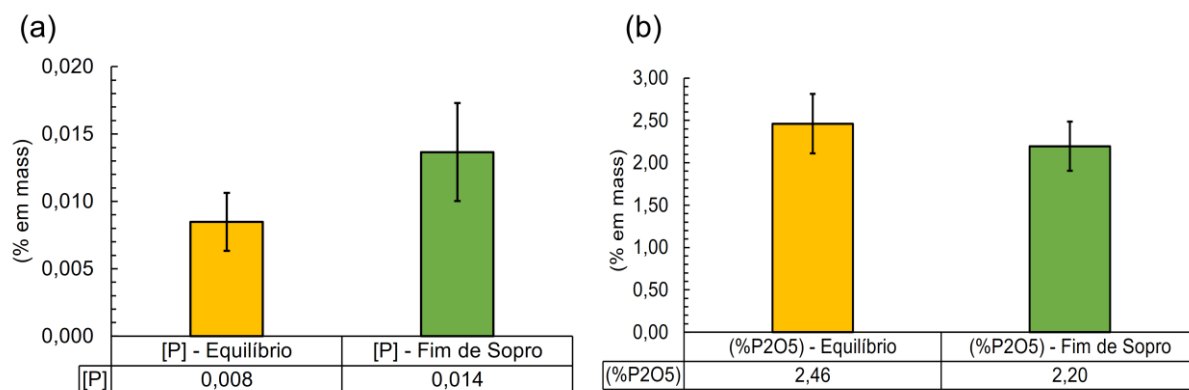


FIGURA 34 – Avaliação comparativa entre equilíbrio estabelecido via FactSage e o alcançado nas corridas (a) fósforo no aço, (b) (%P₂O₅) nas escórias.

Considerando o desafio imposto pelo distanciamento operacional dos convertedores em relação ao equilíbrio termodinâmico, sob o contexto industrial, a análise dos resultados médios do teor de fósforo no aço expõe a notória complexidade associada à produção de aços com teores de fósforo abaixo de 0,010% em massa. Tal complexidade é claramente demonstrada pelos limites termodinâmicos das simulações, que apontam para valores compreendidos entre 0,006% e 0,011% em massa de fósforo no aço, considerando os dados analisados.

Com base nessas informações, torna-se imprescindível realizar ajustes nos parâmetros que influenciam a cinética da remoção de fósforo. Em um estudo conduzido por (CARDOSO FILHO *et al.*, 2012), foi observado que a prática do *post-stirring* na Aciara 2 da Usiminas desempenha um papel significativo ao aproximar a interface metal/escória do equilíbrio, resultando em uma redução média de 0,003% em massa de fósforo ao fim do sopro nos convertedores. Portanto, é crucial implementar ajustes precisos e adotar técnicas apropriadas para assegurar a produção de aços com baixo e ultrabaixo teor de fósforo.

5.6 Modelos de Machine Learning ML

5.6.1 Modelo de partição de fósforo

Na figura 35, são apresentados os resultados obtidos pelo modelo de partição de fósforo com base nas variáveis composição química das escórias e temperatura fim de sopro, juntamente com a classificação desses parâmetros e seus respectivos impactos na variável resposta do modelo.

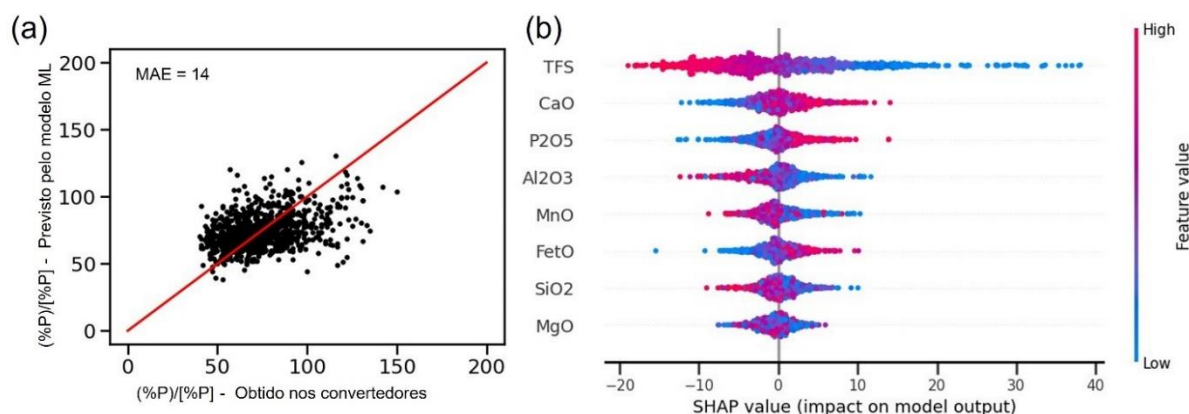


FIGURA 35 – Resultados para o modelo de partição de fósforo Lp (a) resultado gráficos, (b) explicação das variáveis e seus impactos nos valores de Lp.

Na figura 35 (a) é apresentada a dispersão dos dados utilizados para teste do modelo desenvolvido via ML (Modelo Lp). Observa-se uma dispersão significativa entre as previsões do modelo e os valores obtidos nas corridas industriais. No entanto, ao comparar o Erro Médio Absoluto (*MAE*) do Modelo Lp ($MAE = 14$) com os resultados exibidos na figura 30, verifica-se uma redução de 64% em relação ao modelo de (SCHLAUTMANN *et al.*, 2020), que foi a equação empírica de literatura que apresentou melhor resultado. Além disso, o erro médio absoluto (*MAE*) do Modelo Lp corresponde a 18,9% da partição média do banco de dados ($L_p = 74$) sob estudo. Este erro é considerado razoável, dado a complexidade da predição da partição de fósforo a partir da composição química das escórias, uma vez que o reator não opera em equilíbrio. Uma oportunidade para melhorar o modelo seria segmentar ainda mais os tipos de aço aqui avaliados em grupos menores. Isso permitiria uma análise mais detalhada dos dados e poderia levar a uma melhor precisão do modelo.

Na figura 35 (b), à esquerda do eixo y, são apresentadas as variáveis do Modelo Lp classificadas de acordo com sua importância na determinação da partição do fósforo. À direita do eixo y, temos as cores vermelha e azul que representam valores altos (*high*) ou baixos (*low*) das respectivas variáveis. No eixo x (*Shap value*), temos o impacto dessas variáveis na variável resposta do modelo (Lp).

Por exemplo: ao avaliarmos a temperatura fim de sopro e seu respectivo impacto no modelo, percebe-se que a redução ou aumento desses valores, impactam fortemente na partição do fósforo. Ou seja, aumentos significativos na temperatura levam a redução da partição do fósforo, em contrapartida a redução da temperatura contribui

para o aumento de L_p , assim como observado por diferentes autores como (URBAN; WEINBERG; CAPPEL, 2014, DRAIN *et al.*, 2018).

Ao avaliar a composição química das escórias líquidas, percebe-se o impacto positivo do aumento das concentrações de CaO, P_2O_5 e FeO nos valores de L_p de saída do modelo, de acordo com o destacado na literatura por (BASU; LAHIRI; SEETHARAMAN, 2007b, 2007c; DRAIN, 2018; KOVTUN *et al.*, 2021). Em contrapartida, o aumento das concentrações Al_2O_3 , MnO e SiO_2 apresentaram impacto negativo nos valores de L_p , assim como destacado por (DRAIN, 2018; KHADHRAOUI *et al.*, 2019). Esses resultados também foram consoantes com a matriz de correlação da escória líquida analisada no presente trabalho. Além disso, o efeito do MgO na fração líquida da escória para o presente modelo, não ficou claro. Esse fato, pode estar relacionado a forte relação entre MgO e CaO, explicita na figura 32. Contudo, foi demonstrado na matriz de correlação do presente trabalho seu efeito na saturação de CaO.

Sob ponto de vista industrial, vale destacar a presença da Al_2O_3 nas escórias de convertedores do tipo LD que podem ser de origem de escória de altos-fornos devido a ineficiência da raspagem após dessulfuração, ou até mesmo de impurezas da sucata. Deste modo, nota-se que uma raspagem ineficaz na dessulfuração pode prejudicar até mesmo a desfosforação, uma vez que a Al_2O_3 reduz a basicidade das escórias como analisado neste estudo e, por consequência, afeta a partição.

5.6.2 Modelo de fósforo fim de sopro

Na figura 36, são apresentados os resultados obtidos pelo modelo de determinação do teor de fósforo no fim de sopro com base nas variáveis MnFS, CFS, Ox e TFS, juntamente com a classificação desses parâmetros e seus respectivos impactos na variável resposta do modelo.

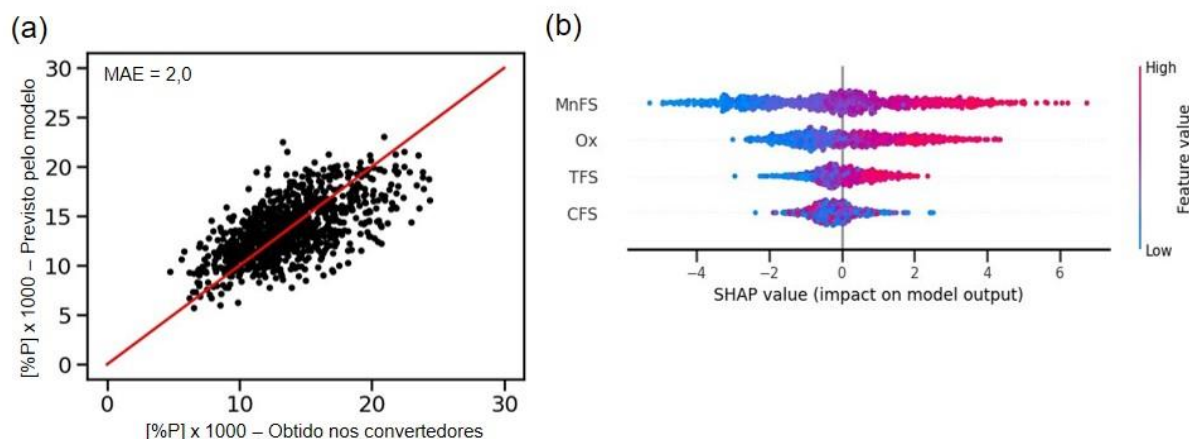


FIGURA 36 – Resultados para o modelo de previsão de fósforo fim de sopro (a) resultado gráficos, (b) explicação das variáveis e seus impactos nos valores de fósforo fim de sopro.

Na figura 36 (a), a dispersão dos dados utilizados para testar o modelo é exibida. Observa-se uma menor dispersão quando comparada ao modelo de partição do fósforo. O Erro Médio Absoluto (*MAE*) do modelo presente (*MAE* = 2) foi de aproximadamente 14,3%, o que é considerado razoável, em relação ao valor médio do teor de fósforo ao fim de sopro do banco de dados sob estudo (*PFS* = 14). Isso corresponde a um erro médio de 0,002% no teor percentual de fósforo, para mais ou para menos.

Na figura 36 (b), ao avaliar as variáveis de entrada do modelo, é possível observar a influência direta do MnFS, Ox e TFS nos resultados do fósforo fim de sopro. O aumento nas concentrações de MnFS e Ox, assim como na temperatura, tem como impacto o aumento significativo dos valores de fósforo fim de sopro previstos pelo modelo. Por outro lado, a diminuição dessas variáveis tende a reduzir o fósforo fim de sopro. Entretanto, no caso do algoritmo (*xgb.XGBRegressor*), que busca relações lineares, não ficou claro o efeito do carbono na variável resposta do modelo, ou seja, no fósforo fim de sopro. No entanto, esse efeito é indiretamente representado pela variável Ox, uma vez que foi observada uma forte correlação de potência entre CFS e Ox neste estudo.

Sob uma perspectiva metalúrgica, ao analisar os impactos das três principais variáveis, pode-se constatar que o MnFS possui influência sobre atividade do fósforo no aço fim de sopro, o Ox é indicador relacionado à oxidação do banho metálico, demonstrando que níveis excessivos de oxidação, de MnFS, juntamente com altas temperaturas, prejudicam o processo de desfosforação. Além disso, é importante ressaltar que a avaliação do MnFS e/ou MnO pode ser interessante para a análise da

oxidação relativa entre o metal e a escória em processos de convertedores, uma vez que, em comparação com a relação Fe/FeO_x , essas variáveis não são afetadas pelo uso de refrigerantes, como sínter ou briquetes, que possuem altas concentrações de Fe.

(Barão, 2007) investigou o comportamento do manganês em convertedores LD ao longo do sopro, identificando que o teor de manganês ao final do sopro aumentou conforme a temperatura ao final do sopro aumentava, juntamente com um aumento do teor de manganês no gusa e uma redução no teor de silício das corridas. Além disso, observou-se que o teor de manganês ao final do sopro foi maior em corridas com menores níveis de oxidação (Ox). Em certa medida, esses resultados são consistentes com os apresentados neste estudo. É importante ressaltar que, nos dados industriais analisados pelo autor, foram estabelecidas relações entre CFS e MnFS, bem como entre a partição de manganês $(\%MnO)/[\%Mn]$ com o carbono e o oxigênio livre. No entanto, o autor não avaliou os efeitos do comportamento do manganês na desfosforação em seus estudos.

6 CONCLUSÕES

A partir de um banco de dados contendo informações de 3102 corridas e das análises químicas realizadas ao final do sopro, foram realizadas simulações termodinâmicas para investigar as frações e composições das fases presentes nas escórias no final do processo. Os resultados obtidos revelaram que as escórias ao fim do sopro apresentaram uma fração líquida variando de 78% a 100%. Adicionalmente, constatou-se que 95,7% das corridas analisadas apresentaram uma fração líquida igual ou superior a 87%. Observou-se a presença de fases sólidas em 99% das corridas avaliadas, as quais se dividiram em dois grupos principais: soluções sólidas ricas em MgO ou CaO. Não foi identificada a presença da fase $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S) nas escórias estudadas. No que se refere à saturação das escórias, verificou-se que 99% das corridas estavam saturadas em MgO, enquanto apenas 24% exibiram saturação em CaO. É relevante ressaltar que as escórias saturadas em CaO também apresentaram saturação em MgO.

Para os modelos de literatura estudados, o erro médio absoluto (*MAE*) ainda se mostrou elevado, mínimo de 31%, em relação à partição média ($L_p = 74$) para os dados sob estudo. Sendo assim, tais modelos não se mostraram aplicáveis para determinar a partição de fósforo dos processos da Usiminas. No entanto, esses modelos podem ser empregados para avaliações comparativas entre corridas para mostrar tendências.

Em termos termodinâmicos, observou-se que o teor de ($\%\text{Fe}_t\text{O}$), a basicidade ($\%\text{CaO}/\%\text{SiO}_2$) e o teor ($\%\text{P}_2\text{O}_5$) na escória líquida, apresentaram correlações diretas, com *R* (coeficiente de correlação de Pearson) de 0,015, 0,094 e 0,12, respectivamente. Essas relações são consideradas muito fracas ($\%\text{Fe}_t\text{O}$ e basicidade) e fraca ($\%\text{P}_2\text{O}_5$) com a partição do fósforo. Por outro lado, os teores de ($\%\text{Al}_2\text{O}_3$), ($\%\text{MnO}$), ($\%\text{MgO}$) da escória líquida, e a temperatura final de sopro apresentaram relação inversa de -0,055, -0,11, -0,24 e 0,45, nesta ordem. Tais relações são consideradas muito fraca ($\%\text{Al}_2\text{O}_3$), fracas ($\%\text{MnO}$ e $\%\text{MgO}$), e mediana (temperatura) com a partição de fósforo. Além disso, sob o ponto de vista industrial, constatou-se que o aumento do teor de MgO na fração líquida das escórias resulta na redução do teor de CaO na escória líquida, o que contribui com a redução da partição de fósforo.

As simulações termodinâmicas de equilíbrio do sistema metal/escória ao final do sopro revelaram um cenário desafiador para a produção de aços de baixo e ultrabaixo teor de fósforo, pois o limite termodinâmico de fósforo ao final do sopro variou entre 0,006% e 0,011% em massa. Como foi identificado, a partição obtida entre metal e escória fim de sopro média é 1,8 vezes menor que a determinada pelo equilíbrio, percebe-se que os convertedores do tipo LD operam sob condições distantes desse equilíbrio termodinâmico. Deste modo, a cinética das reações de sopro desempenha um papel fundamental na produção desses aços.

Os modelos de determinação construídos com base no banco de dados do presente estudo, via técnicas de aprendizado de máquina (*machine learning*), propuseram relações lineares entre alguns parâmetros e apresentaram resultados razoáveis, dada complexidade do processo. No primeiro modelo, buscou-se correlacionar a composição química da fração líquida das escórias juntamente com a temperatura aos resultados obtidos ao final do sopro. Tal modelo, apresentou uma média de erro de 18,9% em relação a partição média do conjunto de dados analisados. O segundo modelo, responsável por predizer o teor de fósforo ao final do sopro, apresentou uma média de erro de 14,3% em relação ao resultado médio de fósforo obtido ao término do processo, o que corresponde a 0,002% em massa de fósforo no aço. No entanto, os modelos ainda apresentam limitações, uma oportunidade para melhorar os modelos seria segmentar ainda mais os tipos de aço aqui avaliados em grupos menores.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Com base nas conclusões obtidas, avaliar estratégias de otimização do processo de desfosforação e seus impactos no processo como: composição da carga metálica, instante de quantidade de cales adicionadas, modificação das condições de sopro, entre outros, a fim de melhorar a partição de fósforo e reduzir ainda mais seu teor no aço final.

Com relação a modelagem em convertedores, com o advento das técnicas de *machine learning* e trabalho com *Big Data*, recomenda-se trabalhar na modelagem preditiva de fósforo fim de sopro, temperatura fim de sopro e carbono fim de sopro com base em informações geradas ao longo do sopro (controle dinâmico) para auxílio online durante a produção dos aços.

Realizar um estudo aprofundado sobre a cinéticas da reação de desfosforação ao longo do sopro em convertedores do tipo LD.

Utilizar técnicas de análise para identificação e caracterização das fases sólidas das escórias ao longo do sopro, avaliar a influência dessas fases sólidas no processo de desfosforação em convertedores.

REFERÊNCIAS

- ASSIS, A. N. *et al.* Phosphorus Equilibrium Between Liquid Iron and CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-FeO-P₂O₅ Slag Part 1: Literature Review, Methodology, and BOF Slags. *Metallurgical and Materials Transactions B*, [s. l.], v. 46, n. 5, p. 2255–2263, 2015.
- ASSIS, A. N. *et al.* Phosphorus Equilibrium Between Liquid Iron and CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-FeO-P₂O₅ Slags: EAF Slags, the Effect of Alumina and New Correlation. *Metals*, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 116, 2019.
- ASSIS, A. N. The Phosphorus Reaction in Oxygen Steelmaking: Thermodynamic Equilibrium and Metal Droplet Behavior. 2014. [s. l.], 2014.
- ASSIS, A. N.; FRUEHAN, R. J. Phosphorus Removal in Oxygen Steelmaking: A Comparison Between Plant and Laboratory Data. [s. l.], 2013.
- ASSIS, A. N.; FRUEHAN, R. J.; SRIDHAR, S. Phosphorus Equilibrium Between Liquid Iron and CaO-SiO₂-MgO-FeO Slags. [s. l.], 2012.
- BARÃO, C. D. Comportamento do manganês durante o sopro de oxigênio em convertedor. 2007. 149 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.
- BARUI, S. *et al.* Understanding Dephosphorization in Basic Oxygen Furnaces (BOFs) Using Data Driven Modeling Techniques. *Metals*, [s. l.], v. 9, n. 9, p. 955, 2019.
- BASU, S.; LAHIRI, A. K.; SEETHARAMAN, S. A Model for Activity Coefficient of P₂O₅ in BOF Slag and Phosphorus Distribution between Liquid Steel and Slag. *ISIJ International*, v. 47, n. 8, p. 1236–1238, 2007.
- BASU, S.; LAHIRI, A.-K.; SEETHARAMAN, S. Distribution of phosphorus and oxygen between liquid steel and basic oxygen steelmaking slag. *Revue de Métallurgie*, [s. l.], v. 106, n. 1, p. 21–26, 2009.
- BASU, S.; LAHIRI, A. K.; SEETHARAMAN, S. Phosphorus Partition between Liquid Steel and CaO-SiO₂-FeO x -P₂O₅-MgO Slag Containing 15 to 25 Pct FeO. *Metallurgical and Materials Transactions B*, [s. l.], v. 38, n. 4, p. 623–630, 2007b.
- BASU, S.; LAHIRI, A. K.; SEETHARAMAN, S. Phosphorus Partition between Liquid Steel and CaO-SiO₂-P₂O₅-MgO Slag Containing Low FeO. *Metallurgical and Materials Transactions B*, [s. l.], v. 38, n. 3, p. 357–366, 2007c.
- CARDOSO FILHO, A. C. P. *et al.* estudo da técnica POST-STIRRING e mecanismos envolvidos. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 16–21, 2012.
- CARLSSON, L. *et al.* Using Interpretable Machine Learning to Predict the Electrical Energy Consumption of an Electric Arc Furnace. [s. l.], 2019.
- CARLSSON, L. S.; SAMUELSSON, P. B.; JÖNSSON, P. G. Interpretable Machine Learning—Tools to Interpret the Predictions of a Machine Learning Model Predicting the Electrical Energy Consumption of an Electric Arc Furnace. *steel research international*, [s. l.], v. 91, n. 11, p. 2000053, 2020.
- CHEN, G. J.; HE, S. P. Effect of MgO content in slag on dephosphorisation in converter steelmaking. *Ironmaking & Steelmaking*, [s. l.], v. 42, n. 6, p. 433–438, 2015.
- CHEN, C.; ZHANG, L.; LEHMANN, J. Thermodynamic Modelling of Phosphorus in Steelmaking Slags. *High Temperature Materials and Processes*, [s. l.], v. 32, n. 3, p. 237–246, 2013.
- CHUKWULEBE, B. O.; KUZNETSOV, G. V. Utilization of High Phosphorous Hot Metal in BOF Steelmaking. [s. l.], v. 1, 2006.
- DEO, B. *et al.* Effect of MgO and Al₂O₃ variations in oxygen steelmaking (BOF) slag on slag morphology and phosphorus distribution. *Ironmaking & Steelmaking*, v. 32, n. 1, p. 54–60, 2005.
- DRAIN, P. B. *et al.* A review of phosphorus partition relations for use in basic oxygen steelmaking. *Ironmaking & Steelmaking*, [s. l.], v. 44, n. 10, p. 721–731, 2017.
- DRAIN, P. B. *et al.* Phosphorus Partition and Phosphate Capacity of Basic Oxygen Steelmaking Slags. *ISIJ International*, v. 58, n. 11, p. 1965–1971, 2018.
- DRAIN, P. B. *et al.* Phosphorus Partition and Phosphate Capacity of TiO₂ Bearing Basic Oxygen Steelmaking Slags. *ISIJ International*, v. 59, n. 5, p. 839–847, 2019.
- DRAIN, P. B. The effect of titanium on phosphorus removal during Basic Oxygen Steelmaking. Tese (Doutorado em Engenharia) - School of Mechanical, Materials, Mechatronic and Biomedical Engineering, University of Wollongong, 2018. Disponível em: <https://ro.uow.edu.au/theses1/489>.
- EUROPEAN COMMISSION; DIRECTORATE-GENERAL FOR RESEARCH AND INNOVATION; SCHLAUTMANN, M. *et al.* Dynamic on-line monitoring and end-point control of dephosphorisation in the BOF (BOFdePhos) – Final report. Publications Office, 2021.

- Figueiredo Filho, D. B.; Silva Júnior, J. A. Desvendando os mistérios do coeficiente de correlação de Pearson (r). *Revista Política Hoje*, v. 18, n. 1, p. 115-146, 2009.
- FINAMOR, F. P.; RESENDE, B. A.; TAVARES, T. B.; DIAS, F. L.; ZORZI, J. C. de S. Determinação da capacidade de expansão de furo de aços para o setor automotivo por meio de técnicas de machine learning. Relatório interno de P&D. Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Usiminas (PPPK016092), Ipatinga, 2021.
- GHOSH, A.; CHATTERJEE, A. *Ironmaking and steelmaking: theory and practice*. 3. printed. New Delhi: PHI Learning, 2010. (Eastern economy edition).
- GONÇALVES, H. F. P. *et al.* Melhoria do Acerto de Composição Química. Relatório interno de P&D. Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Usiminas (RPVR007593), Ipatinga, 2011.
- IDE, K.; FRUEHAN, R. J. Evaluation of phosphorus reaction equilibrium in steelmaking.pdf. Evaluation of phosphorus reaction equilibrium in steelmaking, [s. l.], 2000.
- JO, H. *et al.* Endpoint Temperature Prediction model for LD Converters Using Machine-Learning Techniques. *Em: 2019 IEEE 6TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON INDUSTRIAL ENGINEERING AND APPLICATIONS (ICIEA)*, 2019, Tokyo, Japan. 2019 IEEE 6th International Conference on Industrial Engineering and Applications (ICIEA). Tokyo, Japan: IEEE, 2019. p. 22–26. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8715073/>. Acesso em: 6 mar. 2023.
- JUNG, I.-H.; VAN ENDE, M.-A. Computational Thermodynamic Calculations: FactSage from CALPHAD Thermodynamic Database to Virtual Process Simulation. *Metallurgical and Materials Transactions B*, [s. l.], v. 51, n. 5, p. 1851–1874, 2020.
- KHADHRAOUI, S. *et al.* Study of the State of Industrial P_2O_5 -Containing Slags Relevant to Steelmaking Processes Based on a New Thermodynamic Database Developed for $CaO-FeO_x-P_2O_5-SiO_2-MnO-MgO-Al_2O_3$ Slags – Part I: Ternary and Lower Order Systems. *steel research international*, [s. l.], v. 90, n. 8, p. 1900085, 2019.
- KOVTUN, O. *et al.* Phosphorus Partition Between Liquid Crude Steel and High-Basicity Basic Oxygen Furnace Slags. *steel research international*, [s. l.], v. 92, n. 8, p. 2000607, 2021.
- LUNDBERG, S. M.; LEE, S.-I. A Unified Approach to Interpreting Model Predictions. [s. l.], 2017.
- MANGUALDE, L. A. S. *et al.* Avaliação do efeito da adição do silício no desoxidante durante laminação a quente de tubos sem costura. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 74., 2019, São Paulo. Anais... São Paulo: ABM, 2019. p. 99-110
- MELO, P. H. R. V.; REIS, R. F.; MATOS, W. A.; FINAMOR, F. P.; ALVES, H. A. Avaliação das condições de processamento do aço na ocorrência de estrangulamento de válvula gaveta. Relatório interno de P&D. Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Usiminas (RPPR016036), Ipatinga, 2022.
- MILLS, K. C. *et al.* A Review of Slag Splashing. *ISIJ International*, [s. l.], v. 45, n. 5, p. 619–633, 2005.
- NAKASHIMA, J. *et al.* Influence of (MnO) in slag on dephosphorization reaction.pdf. Influence of (MnO) in slag on dephosphorization reaction in BOF slag, [s. l.], n. Steelmaking Conference Proceedings, Dallas, US, 1993.
- OGAWA, Y. *et al.* Development of the Continuous Dephosphorization and Decarburization Process Using BOF. *steel research international*, [s. l.], v. 74, n. 2, p. 70–76, 2003.
- OLIVEIRA, L. J. S. de *et al.* APLICAÇÃO DA TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL AO SISTEMA AÇOESCÓRIA PARA CONTROLE DO PROCESSO DE REFINO SECUNDÁRIO DOS AÇOS. Relatório interno de P&D. Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Usiminas (RPPR011243), Ipatinga.: [s. n.], 2019.
- PHULL, J. *et al.* An Application of Decision Tree-Based Twin Support Vector Machines to Classify Dephosphorization in BOF Steelmaking. *Metals*, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 25, 2019.
- PRESSLINGER, H.; FLUCH, J.; APFOLTERER, R. Mikroanalytische Untersuchungen über die Einbindung von Phosphor in LD-Schlacken. *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, [s. l.], v. 157, n. 3, p. 136–143, 2012.
- RIZZO, E. M. da S. *Introdução aos Processos de Refino Primário dos Aços nos Convertedores a Oxigênio*. Sao Paulo: ABM, 2006. (Capacitação Técnica em Processos Siderúrgicos Área: Aciaria).
- SANO, N. *Advanced physical chemistry for process metallurgy*. San Diego, Calif: Academic Press, 1997.
- SANTOS, O. J. dos; ARAUJO, C. S. de. ESTUDO DO EFEITO DO P NA RESISTÊNCIA A HIC DE AÇOS API EM SOLUÇÃO NACE. Relatório interno de P&D. Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Usiminas (PPVP003925), Ipatinga, 2005.
- SILVA, C. A. da *et al.* *Termodinâmica Metalúrgica*. 1ª edição, Blucher, 2018.
- SUITO, H.; INOUE, R. Effect of Calcium Fluoride on Phosphorus Distribution between MgO Saturated Slags of the System $CaO-MgO-FeOx-SiO_2$ and Liquid Iron. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, [s. l.], v. 22, n. 11, p. 869–877, 1982.

- SUITO, H.; INOUE, R. Effects of Na₂O and BaO additions on phosphorus distribution between CaO-MgO-FeO-SiO₂ slags and liquid iron. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, [s. l.], v. 24, n. 1, p. 47–53, 1984a.
- SUITO, H.; INOUE, R. Manganese equilibrium between molten iron and MgO-saturated CaO-FeO-SiO₂-MnO slags. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, [s. l.], v. 24, n. 4, p. 257–265, 1984b.
- SUITO, H.; INOUE, R. Phosphorus distribution between MgO-saturated CaO-FeO-SiO₂-P₂O₅-MnO slags and liquid iron. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, [s. l.], v. 24, n. 1, p. 40–46, 1984c.
- SUITO, H.; INOUE, R. Thermodynamic Assessment of Hot Metal and Steel Dephosphorization with MnO-containing BOF Slags. *ISIJ International*, [s. l.], v. 35, n. 3, p. 258–265, 1995.
- SUITO, H.; INOUE, R.; TAKADA, M. Phosphorus distribution between liquid iron and MgO saturated slags of the system CaO-MgO-FeO-SiO₂. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, v. 21, n. 4, p. 250–259, 1981.
- SUZUKI, H. G.; NISHIMURA, S.; NAKAMURA, Y. Improvement of hot ductility of continuously cast carbon steels. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, v. 24, n. 1, p. 54–59, 1984.
- TAKALO-MATTILA, J. *et al.* Explainable Steel Quality Prediction System Based on Gradient Boosting Decision Trees. *IEEE Access*, [s. l.], v. 10, p. 68099–68110, 2022.
- TAYEB, M. A. *et al.* MgO Solubility in Steelmaking Slags. *Metallurgical and Materials Transactions B*, [s. l.], v. 46, n. 3, p. 1112–1114, 2015.
- TAYEB, M. A.; SPOONER, S.; SRIDHAR, S. Phosphorus: The Noose of Sustainability and Renewability in Steelmaking. *JOM*, [s. l.], v. 66, n. 9, p. 1565–1571, 2014.
- TURKDOGAN, E. T. Assessment of P₂O₅ Activity Coefficients in Molten Slags. *ISIJ International*, v. 40, n. 10, p. 964–970, 2000.
- URBAN, W.; WEINBERG, M.; CAPPEL, J. Dephosphorization strategies and modeling in oxygen steelmaking.pdf. , 2014.
- VIANA, J. F.; CASTRO, L. F. A. de. UTILIZAÇÃO DE REDE NEURAL NA MODELAGEM DE SOPRO DO CONVERTEDOR LD. [s. l.], 2003.
- VIEIRA, S.; LOPEZ PINAYA, W. H.; MECHELLI, A. Introduction to machine learning. *Em: MACHINE LEARNING*. [S. l.]: Elsevier, 2020. p. 1–20. *E-book*. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128157398000018>. Acesso em: 8 mar. 2023.
- ENCONTRO DE ESPECIALISTAS EM ACIARIA ON-LINE, XV., 2022. XV ENCONTRO DE ESPECIALISTAS EM ACIARIA, 2022.
- YANG, X.-M. *et al.* A Thermodynamic Model of Phosphate Capacity for CaO-SiO₂-MgO-FeO-Fe₂O₃-MnO-Al₂O₃-P₂O₅ Slags Equilibrated with Molten Steel during a Top–Bottom Combined Blown Converter Steelmaking Process Based on the Ion and Molecule Coexistence Theory. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 42, n. 5, p. 951–977, 2011.