

# ESTUDO DA AGLOMERAÇÃO DE PARTÍCULAS NA ESCÓRIA DE DESFOSFORAÇÃO, CORRELACIONADA AOS PARÂMETROS DE PROCESSO, VIA ANÁLISE DE IMAGEM\*

Raphael Mariano de Souza<sup>1</sup>

Caio Vaccari Silva<sup>2</sup>

Victor Bridi Telles<sup>3</sup>

André Oliveira Galon<sup>4</sup>

Felipe Fardin Grillo<sup>5</sup>

José Roberto de Oliveira<sup>6</sup>

## Resumo

Neste trabalho foi estudada a influência da granulometria de CaO adicionada ao processo de desfosforação, temperatura e teor de FeO da mistura desfosforante na aglomeração de partículas sólidas na escória. Para isto, foram realizados testes laboratoriais em sete condições experimentais distintas, bem como a análise de imagens via software Quantikov, para medir a aglomeração, além de análise termodinâmica computacional. A granulometria, temperatura e porcentagem de FeO se mostraram parâmetros relevantes na aglomeração da escória de desfosforação e a análise de imagens mostrou-se uma ferramenta útil para a obtenção destes resultados.

**Palavras-chave:** Desfosforação; Escória; Sinterização; Análise de imagens.

## THE STUDY OF PARTICLES AGGLOMERATION IN DEPHOSPHORIZATION SLAG, CORRELATED TO THE PROCESS PARAMETERS, VIA IMAGE ANALYSIS Abstract

This work aimed to study the influence of the CaO granulometry added to the process of dephosphorization, temperature and FeO content in the agglomeration of solid particles in the slag. For this, laboratory tests were carried out in seven different experimental conditions, as well as the analysis of images by software Quantikov, to measure the agglomeration, besides computational thermodynamic analysis. The granulometry, temperature and percentage of FeO were shown to be relevant parameters in the agglomeration of the dephosphorization slag and the image analysis proved to be a useful tool to obtain these results.

**Keywords:** Dephosphorization; Slag; Sintering; Image analysis.

<sup>1</sup> Graduando em Engenharia Metalúrgica, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro Metalurgista e Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

<sup>3</sup> Doutor em Engenharia Química, Pós-doutorando, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

<sup>4</sup> Engenheiro Metalurgista e Mestrando em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

<sup>5</sup> Prof. Dr. do Instituto Federal do Espírito Santo, IFES, dos cursos de graduação e pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

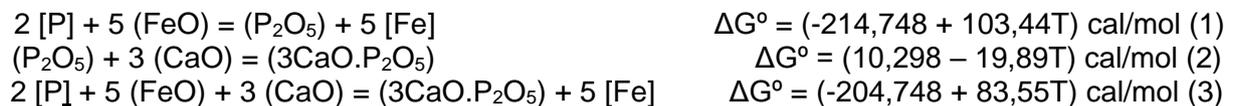
<sup>6</sup> Prof. Dr. do Instituto Federal do Espírito Santo, IFES, dos cursos de graduação e pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória, ES, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por novos materiais para novas aplicações e por aprimoramento de materiais, tem aumentado a demanda por requisitos cada vez mais restritos de qualidade dos produtos fabricados. Nesta perspectiva, justifica-se a busca por aprimoramento de processos de fabricação do aço, a fim de obter produtos com qualidade satisfatória aos os fins desejados, produtividade e baixo custo.

A incorporação de fósforo no aço é algo que requer controle devido aos potenciais problemas aos quais o produto final está sujeito, como fragilidade a frio [1], fragilização ao revenido em aços de baixa liga tratados termicamente, propensão à formação de trincas transversais em regiões de segregação durante a solidificação [2], dentre outros.

A reação de desfosforação se dá através da oxidação do fósforo presente no metal pelo o oxigênio fornecido a partir do óxido de ferro presente na escória (Equação 1), e posterior fixação do pentóxido de fósforo pela cal presente na escória (Equação 2), sendo a Equação 3 a reação global [3][4].



O  $\text{P}_2\text{O}_5$  atinge o equilíbrio para teores de óxido da ordem de  $10^{-15}$  na temperatura de  $1600^\circ\text{C}$ , sendo cada vez menor quanto maior for a temperatura (reação exotérmica). Logo, para a remoção de fósforo, é necessária a fixação do óxido formado na escória. A cal é responsável por esta fixação, diminuindo o coeficiente de atividade do  $\text{P}_2\text{O}_5$ , e conseqüentemente diminuindo a atividade. Desta forma a reação de desfosforação se torna efetiva, retardando a refosforação do ferro-gusa e deslocando a reação química de formação do óxido para o sentido dos produtos.

A análise de influências termodinâmicas sobre a desfosforação pode ser obtida considerando a oxidação do fósforo a partir da Equação 5 no estado-padrão e em equilíbrio termodinâmico. Obtendo-se o  $\Delta G^\circ$  a partir das atividades Raoultianas e Henrianas.



$$\Delta G^\circ = -RT \ln [(a_{3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5}) / (a_{\text{CaO}})^3 (h_{\text{P}})^2 (\text{P}_{\text{O}_2})^{5/2}] \quad (5)$$

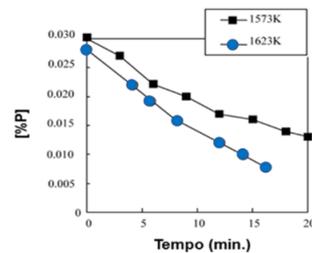
Realizando manipulações algébricas na Equação 5, tem-se a Equação 6:

$$\ln (\% \text{P}_{\text{eq}}) = 1/2 \ln (a_{3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5}) + \Delta G^\circ / 2RT - 5\mu_{\text{O}_2} / 4RT - 3/2 \ln (a_{\text{CaO}}) - \ln (f_{\text{P}}) \quad (6)$$

Onde  $\% \text{P}_{\text{eq}}$  é a porcentagem de fósforo no equilíbrio, “a” é a atividade raoultiana dos compostos presentes na escória, R é a Constante universal dos gases (J/mol.K), T é a temperatura (K),  $\mu_{\text{O}_2}$  é o potencial de oxigênio,  $f_{\text{P}}$  é o coeficiente de interação do fósforo no metal e  $\Delta G^\circ$  é a energia livre de Gibbs no estado padrão.

Pela variação de entalpia negativa observada para a reação de desfosforação, evidenciada pelo  $\Delta G^\circ$  na Equação 3, observa-se que a reação de

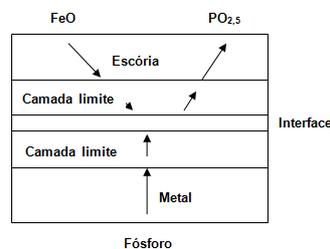
desfosforação é exotérmica, sendo assim favorecida termodinamicamente por menores temperaturas. Porém, testes cujos resultados são apresentados na Figura 1 [5], evidenciam maior redução na concentração de fósforo do ferro-gusa em temperatura mais elevada. Segundo os autores, o resultado é devido à maior taxa de redução do FeO em altas temperaturas (1623K), que fornece o oxigênio para a oxidação do fósforo.



**Figura 1.** Variação da concentração de fósforo no ferro-gusa durante os experimentos à 1573 e 1623K (Hino e colaboradores, 2005).

Entretanto, pesquisas realizadas no Instituto Federal do Espírito Santo apontam que a maior eficiência no processo em temperaturas como 1623K e 1723K se dá devido à menor formação de fases sólidas indesejáveis, quando comparados com temperaturas mais baixas, como a 1573K.

Portanto, para determinar as melhores condições de realização da desfosforação, é necessário levar em consideração as variáveis termodinâmicas e cinéticas do processo. O estudo das equações e teorias cinéticas buscam elucidar o comportamento completo deste processo. A Figura 2 representa o mecanismo de desfosforação, sendo que as setas indicam o transporte de massa [7].



**Figura 2.** Ilustração esquemática do mecanismo de desfosforação (Sampaio, 2014).

O cálculo cinético da desfosforação pode ser representado pela Equação 7, na qual a variável  $k'$  é chamada de coeficiente de transferência de massa global, que resume o termo  $[(k_m k_s \rho_s L_P) / (k_m \rho_m + k_s \rho_s L_P)]$ .

$$-d[\%P] / dt = (k' \rho A) / W ([\%P] - [\%P_{eq}]) \quad (7)$$

Sendo  $-d[\%P] / dt$  a taxa de desfosforação com o tempo,  $L_P$  a partição de fósforo,  $k_m$  e  $k_s$  os coeficientes de transferência de massa do fósforo no metal e na escória, respectivamente,  $\rho_m$  e  $\rho_s$  são as densidades do metal e da escória ( $\text{kg/m}^3$ ),  $A$  é a área interfacial ( $\text{m}^2$ );  $W$  é a massa de metal.

Agregando os conhecimentos obtidos através da termodinâmica computacional, testes experimentais em laboratório e a literatura especializada, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da granulometria da CaO adicionada

ao processo e da temperatura na aglomeração da escória formada, sendo esta aglomeração medida via análise de imagem através do software Quantikov.

## 2 DESENVOLVIMENTO

### 2.1 MATERIAIS E MÉTODOS

A composição química do ferro-gusa, fornecido pela ArcelorMittal Tubarão, é fornecida na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição química do ferro-gusa utilizado nos experimentos de desfosforação

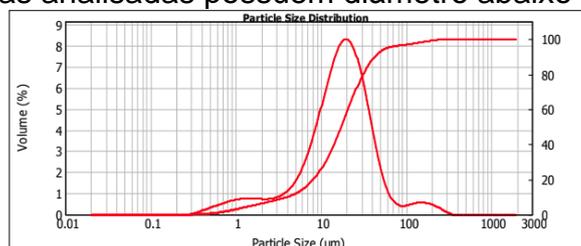
Elemento	C	Si	Mn	P	S	Fe
(%)	4.41	0.30	0.22	0.06	0.052	94.94

A cal granulada utilizada neste trabalho foi obtida a partir do calcário calcítico fornecido pela ArcelorMittal Tubarão, que foi triturado com a utilização de um triturador manual até atingir a granulometria desejada e calcinado a 900°C por uma hora, a fim de obter CaO a partir do CaCO<sub>3</sub> com a liberação de CO<sub>2</sub>. Sua granulometria foi analisada por peneiramento manual e a Tabela 2 mostra a porcentagem retida em cada uma das peneiras, bem como a massa retida em cada uma delas. Sendo que 90% das partículas encontram-se acima de 1mm e abaixo de 3mm, portanto é possível aproximar a faixa granulométrica da cal obtida da faixa entre 1 a 3mm.

**Tabela 2.** Quantidade em massa e em porcentagem retidas nas peneiras utilizadas na análise granulométrica do CaO granulado

Peneira	Massa retida (g)	Porcentagem Retida (%)
3mm	0	0
1,70mm	74.82	18.70
1,41mm	115.66	28.91
1mm	169.57	42.43
Fundo	40.02	9.98

A cal obtida comercialmente, da marca Sigma-Aldrich, foi analisada utilizando um analisador de tamanho de partículas por difração de raio laser, Malvern Mastersizer 2000, e o resultado obtido é mostrado na Figura 3. O “d<sub>0,9</sub>” obtido indica que 90% das partículas analisadas possuem diâmetro abaixo de 42 µm.



**Figura 3.** Curva granulométrica obtida para a cal adquirida comercialmente.

A Tabela 3 mostra as composições químicas das misturas utilizadas nos experimentos, além das condições operacionais.

**Tabela 3.** Composição química das misturas desfosforantes.

Exp.	Mistura	Composição (%)					Temp. (°C)	Massa (g)	Rotação (RPM)
		FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO			

1	<b>MPB</b>	60.28	37.4	1.51	0.63	0.18	1400	70	450
2	<b>MPB+5</b>	65.00	32.68	1.51	0.63	0.18	1400	70	450
3	<b>MPB+10</b>	70.00	27.68	1.51	0.63	0.18	1400	70	450
4	<b>MPB+15</b>	75.00	22.68	1.51	0.63	0.18	1400	70	450
5	<b>MPB1350*</b>	61.54	36.14	1.51	0.63	0.18	1350	70	450
6	<b>MPB1350</b>	60.28	37.4	1.51	0.63	0.18	1350	70	450
7	<b>MPA</b>	60.28	37.4	1.51	0.63	0.18	1400	70	450

“MP” significa mistura padrão, o sufixo A foi utilizado para identificar a cal com 90% das partículas menores que 42  $\mu\text{m}$  e o sufixo B para a cal com 90% das partículas entre 1 e 3 mm. Os experimentos 1 e 7 foram realizados para comparar as diferentes granulometrias de CaO. Os experimentos 1, 5 e 6 foram utilizados na comparação da temperatura em relação à aglomeração, sendo que MPB1350 mantém a composição química de MPB e MPB1350\* foi formulada de modo que a proporção entre CaO e FeO mantivesse as propriedades termodinâmicas de MPB ( $a_{\text{CaO}}$ ,  $a_{\text{FeO}}$  e a porcentagem de fase líquida) mesmo com a diminuição da temperatura. As misturas 2, 3 e 4 tiveram como intuito a avaliação da variação da porcentagem de FeO em relação ao experimento 1.

A composição química total do calcário foi fornecida e o teor de CaO foi definido por balanço de massa. O FeO utilizado foi obtido através da adição de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no metal líquido, sendo dado o tempo de 1 minuto 30 segundos para a reação da Equação 8 ocorrer e, então, o teor de FeO foi calculado por balanço de massa.



Os experimentos foram conduzidos utilizando um forno de resistência elétrica, modelo MEV 1500/V, cujo fabricante é a FORTELAB (Indústria de Fornos Elétricos LTDA), com potência de 5000 W, tensão de 220 volts, corrente de 25 amperes, quatro entradas de Termopar tipo “S” e temperatura máxima de trabalho de 1500°C.

Inicialmente, o cadinho vazio foi pré-aquecido em uma mufla até 300°C. Ao chegar nessa temperatura, este foi carregado com aproximadamente 1,0kg de ferro-gusa e inserido no forno de resistência, à temperatura de ensaio indicada, com auxílio de uma tenaz. Durante o ensaio, foi injetado argônio a fim de manter a atmosfera interna do forno inerte. Após constatada a completa fusão (cerca de 40 minutos), foi retirada uma amostra inicial do metal a fim de analisar a composição química inicial. Após a retirada da amostra inicial, foi iniciado o processo de adição da mistura desfosforante ao banho de ferro-gusa. A adição foi realizada com o auxílio de um funil acoplado a um tubo de aço inoxidável e a mistura reagiu em estado estacionário por 30 segundos. Após esse processo de adição, a agitação foi iniciada, utilizando um impeller aluminoso, com rotação de 450 rpm, mantida durante todo o experimento, exceto durante os períodos de amostragem. O metal foi amostrado nos tempos 0, 3, 6, 9, 15 e 20 minutos, com amostradores de quartzo à vácuo, totalizando 7 amostragens por experimento.

As amostras foram enviadas para análise química no Laboratório de Ensaio e Análises em Materiais – LAMAT CETEF em Minas Gerais. O carbono e o enxofre foram analisados através do método de combustão direta infravermelho e os demais elementos foram analisados através do método de espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado (ICP).

Foi feita também análise do potencial termodinâmico das misturas, buscando a correlação entre dados de equilíbrio, obtidos através do software FactSage 7.2, e a

eficiência de desfosforação, e consistiu na determinação de fração de fase líquida e sólida, teor de fósforo de equilíbrio, viscosidade e a atividade do CaO e FeO.

Ao final dos experimentos uma imagem da superfície do cadinho foi obtida utilizando-se uma câmera convencional, a uma altura de aproximadamente 1m de altura com zoom de 2x. Posteriormente, realizou-se a análise das imagens através do software Quantikov, que estima o tamanho e a área total ocupada pelas partículas da escória através da diferença de cor entre os pixels de imagens binárias geradas a partir das imagens obtidas originalmente com a câmera convencional. Estes resultados foram utilizados para avaliar a aglomeração das partículas na superfície do banho e a distribuição da área ocupada pela escória nestes experimentos.

## 2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O software fornece os dados de área total, área média e diâmetro médio das partículas a partir da análise de imagens. Na Tabela 4, além destes, há também o cálculo do número de partículas (razão entre a área média e a área total) e o perímetro total (produto do número de partículas pelo perímetro individual considerando o diâmetro médio). A medida de aglomeração da escória é feita pelo número de partículas, sendo esta maior à medida que menor é o número de partículas.

**Tabela 4.** Resultados da análise de imagem para todos os experimentos realizados

Exp	Mistura	Área Total (mm <sup>2</sup> )	Área Média (mm <sup>2</sup> )	Diâmetro Médio (mm)	Nº de partículas	Perímetro total (mm)
1	MPB	2284.80	5.75	2.70	397.36	3368.79
2	MPB+5	2190.60	3.39	2.07	646.19	4200.14
3	MPB+10	2199.10	3.27	3.27	672.51	6905.17
4	MPB+15	2107.00	3.63	2.15	580.44	3918.56
5	MPB1350*	2340.90	22.63	5.36	103.44	1740.98
6	MPB1350	2263.20	44.16	7.49	51.25	1205.33
7	MPA	2174.10	326.40	20.38	6.66	426.25

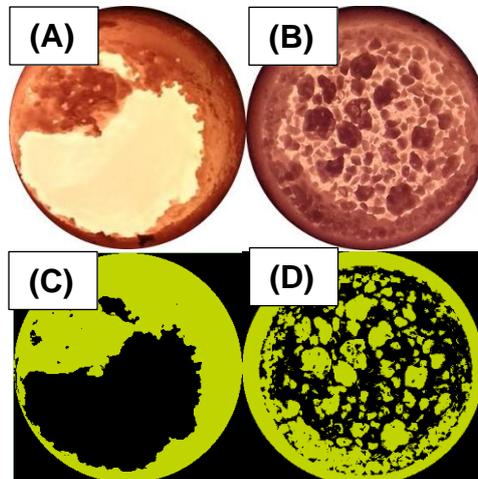
Os resultados das simulações termodinâmicas são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Composição química das misturas desfosforantes

Exp.	Mistura	a <sub>CaO</sub>	a <sub>FeO</sub>	Sólidos Formados (%)		%Líq	%Sól	%P <sub>eq</sub>	Viscosidade (Poise)
				CaO	Fe				
1	MPB	1	0.385	100%	0%	99.57	0.43	1.94E-04	0.228
2	MPB+5	0.692	0.487	0%	0%	100	0	2.64E-04	0.202
3	MPB+10	0.472	0.591	0%	0%	100	0	3.42E-04	0.175
4	MPB+15	0.322	0.683	0%	0%	100	0	6.28E-04	0.152
5	MPB1350*	1	0.385	100%	0%	99.57	0.43	1.10E-04	0.268
6	MPB1350	1	0.412	100%	0%	97.67	2.33	1.22E-04	0.269
7	MPA	1	0.385	100%	0%	99.57	0.43	1.94E-04	0.228

## 2.2.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO – VARIAÇÃO DA GRANULOMETRIA

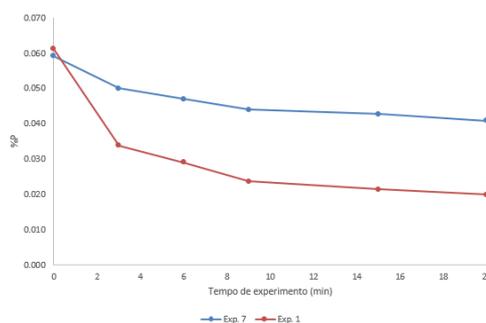
A Figura 4 mostra as fotos tiradas no final dos experimentos (A e B), respectivamente, cortadas no tamanho do diâmetro do cadinho, e de C e D mostra as imagens sob tratamento do software Quantikov.



**Figura 4.** Imagens originais cortadas no diâmetro do cadinho (A e B), para o experimento 7 e 1, respectivamente, e tratadas pelo software Quantikov (C e D)

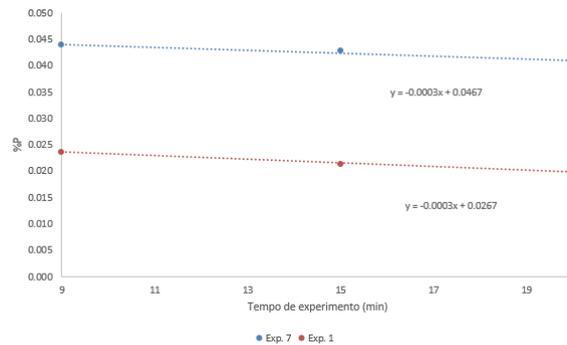
Pela análise visual da Figura 4 em conjunto com os resultados das simulações, fica evidente que os parâmetros termodinâmicos calculados não são suficientes para prever o comportamento de aglomeração da escória nas diferentes condições experimentais, apresentando valores congruentes para misturas de mesma composição química e granulometrias diferentes.

A Figura 5 compara o comportamento do fósforo durante todo o tempo experimental para as misturas estudadas com granulometria fina (MPA) e granulometria grosseira (MPB).



**Figura 5.** %P pelo tempo de experimento para a mistura com granulometria de 42 $\mu$ m (Exp. 7) e com granulometria de 1 a 3mm (Exp. 1).

Nota-se que a mistura desfosforante que utilizou a fonte de CaO com maior granulometria (MPA) apresentou resultados mais eficientes do que as que utilizaram a fonte de CaO fina (MPB). Pode-se perceber ainda que, com a mudança de granulometria, o comportamento gráfico muda mais expressivamente nos 3 primeiros minutos de experimento, indicando maior taxa de desfosforação. Já a partir de 9 minutos, observa-se o surgimento de um platô, com as taxas de desfosforação sendo iguais para os dois experimentos, conforme mostrado na Figura 6.



**Figura 6.** %P pelo tempo a partir de 9 minutos para os Experimentos 1 e 7.

Depreende-se, portanto que, nestes experimentos, há algum fenômeno que ocorre principalmente nos primeiros minutos que determina a diferença de eficiência observada.

Inferese-se que os resultados obtidos se devem à maior aglomeração e adensamento das partículas finas da mistura MPA quando em contato com o banho metálico, seguido de sinterização, desfavorecendo a dissolução dos sólidos e assim disponibilizando menos material para as reações de desfosforação. O fenômeno físico de sinterização tem como potencial termodinâmico a redução do excesso de energia superficial, que promove o fluxo de matéria para este fim. A força motriz para a sinterização é a redução na área superficial das partículas, sendo que diminuindo o tamanho médio destas, mantendo o volume total, a relação entre a área superficial e o volume é diminuída. Portanto, quanto menor a partícula (maior a área superficial), maior a força motriz para a sinterização [8][9].

No que concerne à densificação das partículas no fenômeno de sinterização, este pode ser descrito pela equação desenvolvida por Coble (Figura 7) [10]:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{12D_v\Omega}{kTG^3}$$

**Figura 7.** Equação de referente ao estágio final da sinterização

Do ponto de vista cinético, em um processo controlado por difusão, como a desfosforação, espera-se que quanto menor o diâmetro das partículas, melhor seja a eficiência, pois o coeficiente de difusão, é inversamente proporcional ao raio da partícula, conforme estabelecido pela Equação de Stokes-Einstein (Figura 8). Logo, a diminuição do raio favorece a difusão e, portanto, proporciona maior probabilidade de colisão atômica, que favorece as reações químicas [11].

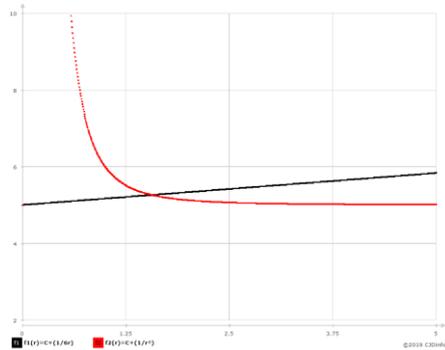
$$D_{AB} = \frac{kT}{6\pi r\mu_B}$$

**Figura 8.** Equação de Stokes-Einstein, onde  $D_{AB}$  é o coeficiente de difusividade de A em B;  $k$  é a constante de Boltzmann;  $T$  é a temperatura absoluta;  $r$  é o raio da partícula de soluto e  $\mu_B$  é a viscosidade do solvente.

Desta forma, tanto a reação química quanto a sinterização são favorecidas pela difusão.

Com base nas equações apresentadas nas Figuras 7 e 8, pode-se considerar duas funções de velocidade hipotéticas ( $f_1$  e  $f_2$ ) pelo raio ( $r$ ) da partícula. A função  $f_1$

representa os fenômenos difusionais, enquanto a f2 o fenômeno de densificação das partículas na sinterização, sendo estas, então, respectivamente proporcionais ao inverso do raio multiplicado por 6 (coeficiente de difusão) e ao inverso do raio ao cubo (taxa de densificação). O gráfico plotado na Figura 9 elucida o comportamento dessas equações, verificando-se que há um valor de interseção entre as curvas e que, para valores acima deste, a taxa dos fenômenos difusionais superam à de sinterização. Por outro lado, para valores abaixo deste raio crítico a taxa de densificação das partículas referente ao fenômeno de sinterização cresce de forma potencial, sobrepunhando os fenômenos difusionais (dos quais a sinterização também depende).

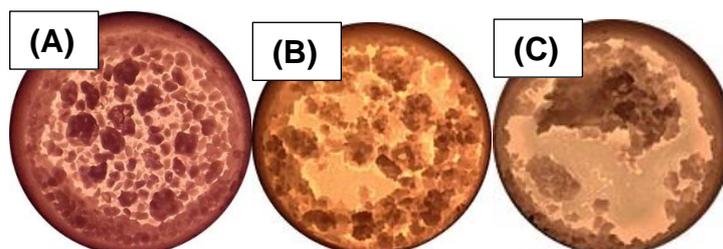


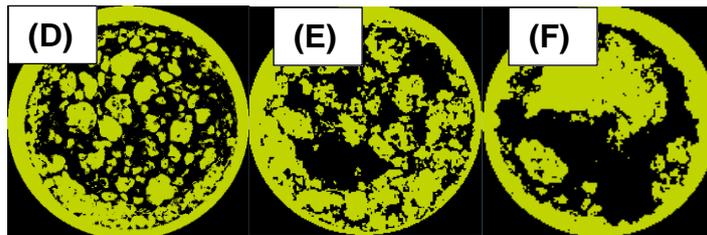
**Figura 9.** Funções hipotéticas da velocidade (eixo y) pelo raio (eixo x), variando proporcionalmente a  $1/6r$  (linha preta) e  $1/r^3$  (linha vermelha)

Embora não haja validade quantitativa, a comparação qualitativa trazida pelo gráfico é evidenciada pela Figura 4. Nota-se que o fenômeno de sinterização ocorre em ambos os casos, entretanto, a adição de partículas acima de um raio crítico faz com que observe-se pequenas aglomerações sinterizadas dispostas homoganeamente por toda a área do cadinho na Figura 4(D), enquanto na Figura 4(C) é visualmente notável que existiu maior densificação dos sólidos e uma tendência da escória de se fixar nas paredes do cadinho, e isso é explicado pela maior velocidade de densificação do que de difusão.

Portanto, a área interfacial das partículas de CaO disponível para a reação de desfosforação não é aquela referente à granulometria da mistura adicionada, e sim à granulometria que esta adquire ao entrar em contato com o banho metálico, sujeita ao processo de aglomeração e sinterização. É provável que antes da dissolução da CaO e reação com o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ocorra o fenômeno de sinterização, e então o tamanho e a distribuição dos aglomerados que reagem para a remoção do fósforo do gusa são funções da granulometria de mistura adicionada. A partir, então, da granulometria inicial dos aglomerados sinterizados, a eficiência é maior conforme menor o diâmetro médio das partículas.

## 2.2.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO – VARIAÇÃO DA TEMPERATURA





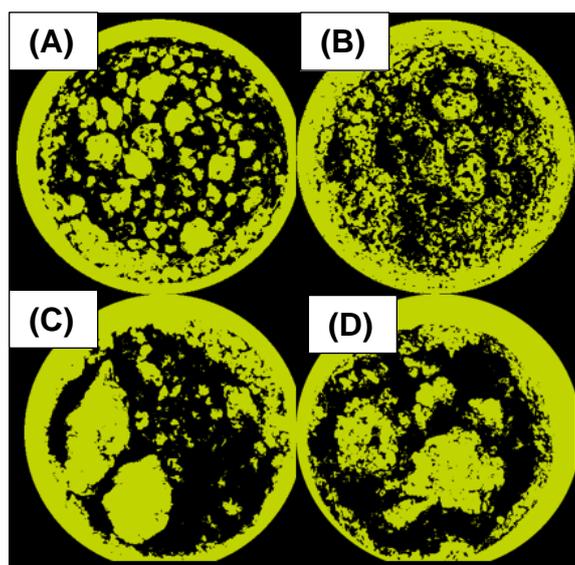
**Figura 10.** Imagens originais cortadas no diâmetro do cadinho (A a C), para o experimento 1, 5 e 6, respectivamente, e tratadas pelo software Quantikov (D a F).

Pela Figura 10 é possível notar que a aglomeração dos sólidos formados aumenta progressivamente de D para F. Da Figura 10(D) em relação a (E) e (F), a temperatura é maior, favorecendo a dissolução da CaO, e mesmo para a mistura MPB1350\* (Foto 10(E)), com mesmas condições termodinâmicas, o experimento apresentou menor aglomeração.

Os resultados mostrados na Tabela 4 corroboram que há maior aglomeração em menor temperatura, apresentando menor número de partículas, e ainda mostram que para as misturas com mesma temperatura, a que mostra maior porcentagem de líquido na simulação termodinâmica de fato possui menor aglomeração (MPB1350\*), como pode ser visto na Figura 10. Visto que a dissolução dos sólidos depende da transferência de calor, é coerente que haja menor aglomeração em temperaturas mais elevadas.

### 2.2.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO – VARIAÇÃO DO FeO

A Figura 11 mostra os resultados do processamento de imagem para os experimentos com variação de FeO.



**Figura 11.** Resultado do processamento de imagem para a mistura MPB, MPB+5, MPB+10 e MPB+15.

Conforme mostra a Figura 11 e os resultados da Tabela 4, para estes experimentos a aglomeração foi maior conforme maior foi o teor de FeO na mistura inicial. Em

princípio, espera-se uma escória mais líquida com o aumento do teor de FeO. Para validar este resultado fornecido pela análise imagens do software Quantikov, realizou-se por balanço de massa, a partir da análise química do metal líquido, a inferência da composição química das escórias finais de processo, mostrada na Tabela 6 e posterior simulação termodinâmica, mostrada na Tabela 7.

**Tabela 6.** Composição final de escória para os experimentos 1 a 4

Exp.	Mistura	Composição (%)							Massa (g)
		FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
1	MPB	20.19	58.36	15.52	0.98	0.28	2.56	2.11	44.85
2	MPB+5	14.68	59.53	18.45	1.15	0.33	3.85	2.02	38.42
3	MPB+10	12.20	56.89	21.19	1.29	0.37	5.97	2.09	34.06
4	MPB+15	29.37	43.10	19.94	1.20	0.34	4.10	1.95	36.83

A composição química das escórias finais obtidas pelo balanço de massa se aproxima do estudado por Turkdogan [3]. O autor estudou escórias de aciaria à oxigênio e determinou que a soma dos componentes FeO, CaO, SiO<sub>2</sub> e MgO em uma escória típica deve se situar entre 88% e 92%. Na Tabela 6, todas escórias encontradas possuem uma relação próxima a esses valores, podendo ser maiores que 92% devido à baixa descarburagem, que não é objetivo deste estudo.

**Tabela 7.** Simulação termodinâmica computacional final para os experimentos 1 a 4

Exp.	Mistura	aCaO	aFeO	Sólidos Formados (%)				%Líq	%Sól
				CaO	C2S*	C3S*	CSPX*		
1	MPB	1.000	0.286	23.37%	0.00%	76.62%	0.00%	68.96	31.04
2	MPB+5	1.000	0.247	7.07%	0.00%	92.92%	0.00%	58.65	41.35
3	MPB+10	0.973	0.210	0.00%	37.22%	62.78%	0.00%	59.20	40.80
4	MPB+15	0.180	0.650	0.00%	80.65%	0.00%	19.34%	77.22	22.78

\*C2S: 2CaO.SiO<sub>2</sub> / \*C3S: 3CaO.SiO<sub>2</sub> / \*CSPX: Ca<sub>7</sub>P<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>16</sub>

Nota-se que à medida que o teor de FeO aumenta nas escórias, a atividade do CaO diminui e atividade do FeO aumenta. Esse resultado, como mostrado, altera o padrão de formação de sólidos, diminuindo a formação de CaO e C2S e aumentando a formação de C3S e CSPX sólidos. Segundo Pahlevani e colabores [12], a formação de CaO sólido e C2S é essencial para a formação para formação da solução sólida de 2CaO.SiO<sub>2</sub>-3CaO.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com a escória líquida. A partir desta perspectiva, há precedência para o fato observado nestes experimentos, de forma que a análise fornecida pelo processamento de imagem se mostra válida.

### 3 CONCLUSÃO

Diante da análise e discussão sobre os resultados experimentais obtidos, a análise de imagens a partir do software Quantikov apresenta-se como ferramenta adequada aos estudos do processo de desfosforação com variação granulométrica e variação de temperatura.

Conclui-se que a granulometria da CaO adicionada ao processo de desfosforação exerce influência relevante no fator cinético que rege a eficiência do processo,

inferindo-se que exista uma granulometria limite a partir da qual a sua diminuição eleva exponencialmente a taxa de sinterização das partículas, gerando aglomerados que diminuem a área superficial disponível para as reações de desfosforação. Justifica-se, portanto, a realização de estudos para avaliar o controle granulométrico aplicado às práticas industriais.

Conclui-se também que a melhora cinética trazida pelo aumento da temperatura exerce maior influência do que o desfavorecimento termodinâmico no processo de remoção do fósforo do ferro-gusa, para as condições experimentais tratadas.

## Agradecimentos

Agradecimentos à FAPES e ao IFES pelo financiamento da bolsa de pesquisa, e ao IFES-Campus Vitória pelos equipamentos e conhecimento especializado.

## REFERÊNCIAS

- 1 HOILE, S. Processing and properties of mild interstitial free steels. *Materials Science and Technology*, out., p. 1079-1093, 2000.
- 2 MINTZ, B. The influence of composition on the hot ductility of steels and the problem of transverse cracking. *ISIJ International*, v. 39, No. 9. P 833-855, 1999.
- 3 TURKDOGAN, E. T. *Fundamentals of steelmaking*. London: The Institute of Materials, 1996. 345p.
- 4 BARIN, I.; KNACKE, O.; KUBASCHEWSKI, O. *Thermochemical properties of inorganic substances*. Berlin: Springer-Verlag, 1977. 861p.
- 5 HINO, Y.; KIKUCHI, N.; NABESHINA, S.; TAKEUCHI, S. Effect of iron oxide feeding rate and hot metal temperature on dephosphorization rate in torpedo car. *ISIJ International*, 827-834, 2005.
- 6 MORI, K. et al. Rate of transfer of phosphorus between metal and slag. *Transactions ISIJ*, v. 18, p. 261-268, 1978.
- 7 GU, K. *Dephosphorization kinetics for reaction of bloated metal droplet with oxidizing slag*. Tese de doutorado apresentada a McMaster University. Canadá, 2017.
- 8 CALLISTER, Jr., W.D. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC Editora; 2008.
- 9 GERMAN, R.M. *Sintering theory and practice*. New York: John Wiley & Sons, 1996. Cap. 3, p.67-137: Solid-state sintering fundamentals.
- 10 COBLE, R.L. Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final stage diffusion models. *Journal of Applied Physics*, v.32, n.5, p.787-792, 1961.
- 11 ATKINS, P.W. *Físico-Química*; vol. 2. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2008.
- 12 PAHLEVANI, F. et al. Distribution of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> between solid solution of 2CaO.SiO<sub>2</sub>-3CaO.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and liquid phase. *ISIJ International*, v. 50, p. 822-829, 2010.
- 13 BARSOU, M.W. *Fundamentals of ceramics*. New York: McGraw-Hill International, 1997. Cap.10, p.331-390: Sintering and grain growth.
- 14 WEI, P. et al. Kinetics of phosphorus transfer between iron oxide containing slag and molten iron of high carbon concentration under Ar-O<sub>2</sub> atmosphere. *ISIJ International*, v. 33, p. 479-487, 1993.
- 15 MONAGHAN, B. J.; POMFRET, R. J.; COLEY, K. S. Kinetics of hot metal dephosphorization using lime based slags. *ISIJ International*, p. 280-285, 1992.