

# PLANEJAMENTO FATORIAL DA REDUÇÃO DE FERRITA DE ZINCO PELA MISTURA CO-CO<sub>2</sub> USANDO A METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE RESPOSTA-RSM<sup>1</sup>

Mery Cecilia Gómez Marroquín<sup>2</sup>  
José Carlos D'Abreu<sup>3</sup>  
Hélio Marquês Kohler<sup>4</sup>

## Resumo

O presente trabalho envolve um planejamento experimental para a redução da ferrita de zinco em misturas de CO-CO<sub>2</sub> usando a metodologia de superfície resposta-RSM. O planejamento experimental 3<sup>4</sup> está constituído por 3 níveis (máximo, intermediário e mínimo) e 4 fatores (composição gasosa, temperatura, tempo e massa da amostra) visando estabelecer a influencia do efeito massa da amostra sobre a superfície resposta (%Redução). Foram realizadas experiências de redução utilizando como gás redutor 50%, 75% e 100% de CO, tempos de 0 até 105 min e temperaturas entre 1073 –1373 K. Conclui-se que a massa da amostra não possui uma influencia significativa sobre a % Redução e as superfícies resposta (% Redução) são meras curvas de redução em 3D.

**Palavras-chave:** Ferrita de zinco; Redução; Planejamento experimental; Metodologia superfície resposta.

## FACTORIAL PLANNING OF THE ZINC FERRITE'S REDUCTION BY CO-CO<sub>2</sub> MIXTURES USING RESPONSE SUPERFÍCIE METHODOLOGY-RSM

## Abstract

In this work including a planning experimental to the reaction between an zinc ferrite samples and a mixture of CO & CO<sub>2</sub> gases using Response Surface Methodology-RSM. The experimental planning 3<sup>4</sup> are constituted by 3 levels (maximum, intermediate and minimum) and 4 factors (gaseous composition, temperature, time and mass of the sample) seeking to establish the effect of the mass of the sample on the response surface (%Reduction). These experiences of reduction were realized with CO gas of the following compositions: 50%, 75% and 100% of CO, times between 0 and 105 min and temperatures ranged from 1073 to 1373K. It is ended that the mass of the sample doesn't possess one it influences significant on the %Reduction and these response surfaces are mere 3D reduction curves.

**Key words:** Zinc ferrite; Reduction; Experimental planning; Response surface methodology.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 39º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 10º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro, 22 a 26 de novembro de 2009, Ouro Preto, MG.

<sup>2</sup> D Sc, Eng. Metalúrgico, pesquisadora do Grupo de Siderurgia do DCMM/PUC-Rio; Professora na Seção de Pós-graduação Mestrado em Mineração e Médio Ambiente- UAP& UNI, Lima-Perú. e-mail:merycgm@gmail.com

<sup>3</sup> D Sc, Professor Associado e Coordenador do Grupo de Siderurgia do DCMM/PUC-Rio. e-mail:dabreu@puc-rio.br

<sup>4</sup> Ph D, Eng. Metalúrgico, pesquisador do Grupo de Siderurgia do DCMM/PUC-Rio. e-mail:hkohler@terra.com.br

## 1 INTRODUÇÃO

A metodologia de superfícies de resposta ou *RSM* (*Response Surface Methodology*) é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais que foi introduzida por G. E. P. Box nos anos cinquenta e que desde então tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais.

A metodologia de superfícies de resposta tem duas etapas distintas – *modelagem* e *deslocamento* – que são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos simples (em geral, lineares ou quadráticos) às respostas obtidas com planejamentos fatoriais ou com planejamentos fatoriais ampliados. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada.

Uma questão muito importante da metodologia *RSM* é a escolha da faixa de variação dos fatores que determinará o tamanho do primeiro planejamento e conseqüentemente a escala de codificação e a velocidade relativa com que os experimentos seguintes se deslocarão ao longo da superfície de resposta.<sup>(1)</sup>

Outros autores se baseando nos estudos do autor Davies (1976), afirmaram que existe uma grande vantagem e economia no uso de um planejamento experimental para permitir a avaliação dos fatores influentes num processo assim como sua interação de dois a dois e sinergias mais complexas. Com esta filosofia podem ser examinadas combinações nos diferentes níveis dos fatores e serem explicados os efeitos de cada fator assim como possíveis formas, nas quais, cada fator e a sua respectiva superfície resposta possam ser modificados pela interação dos outros fatores.<sup>(2)</sup>

Cabe ressaltar que é chamado efeito dos fatores, a medição quantitativa das flutuações que estes sofrem, na mudança dos seus níveis de mínimo ao máximo. Os valores numericamente predominantes demonstram um efeito significativo, enquanto que aqueles menores valores evidenciam efeitos insignificantes no processo de redução estudado.

O objetivo fundamental deste trabalho é avaliar a influencia do efeito da massa de amostra sobre a superfície resposta % Redução.

## 2 METODOLOGIA

Inicialmente foi produzida a ferrita de zinco em laboratório a partir da mistura equimolar ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  : 1/1). Após o tratamento térmico em atmosfera oxidante. As amostras foram esfriadas e moídas até conseguir uma granulometria de aproximadamente  $-37\mu\text{m}$ . A seguir amostras de 5 g, 7 g e 9 g de pó de ferrita de zinco, são aglomeradas usando uma matriz de aço de 25,45 mm. de diâmetro numa prensa hidráulica manual.

Ensaio de redução das amostras aglomeradas de ferrita de zinco foram realizados num forno elétrico tubular acoplado a uma linha de gases de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{N}_2$ , a temperaturas de 1.073 K, 1.173 K, 1.223 K, 1.273 K e 1.373 K, tempos de 8 minutos; 32,25 minutos; 56,50 minutos; 80,75 minutos e 105 minutos, e composições gasosas de 100% $\text{CO}$ , 75% $\text{CO}$  - 25% $\text{CO}_2$  e 50% $\text{CO}$  - 50% $\text{CO}_2$ , segundo técnica desenvolvida pelos autores Marroquín, D'Abreu e Kohler,<sup>(3-7)</sup> Marroquin.<sup>(8)</sup>

Para calcular os valores de variâncias estatísticas e estimar os erros inerentes às experiências de redução segundo a metodologia experimental aplicada (planejamento experimental 3<sup>4</sup>), foi necessário realizar uma análise fatorial de efeitos dos fatores estudados na %Redução (superfície resposta). Usou-se o programa Colméia, que avaliou os efeitos dos fatores usando o algoritmo de Yates e a função t de Student. Esses fatores analisados, são as variáveis de estudo as quais são: temperatura (T), tempo (t), composição gasosa (%CO) e a massa da amostra (m) e suas interações simultâneas ou efeitos combinados segundo a Tabela 1.

Tabela 1 - Fatores de estudo, código estatístico, unidades, níveis e valores usados no planejamento experimental 3<sup>4</sup>

PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 3 <sup>4</sup>	Fatores	Código Estatístico	Unidades
	Temperatura de reação	T	K
	Tempo de reação	t	min
	Composição gasosa	%CO	%
	Massa da amostra	m	g
<i>Valores dos fatores e níveis</i>			
<i>Nível Fatores</i>	<i>-1 (mínimo)</i>	<i>0 [intermediário]</i>	<i>1 máximo</i>
Temperatura de reação	1073	1223	1373
Tempo de reação	8,0	56,5	105,0
Composição gasosa	50	75	100
Massa da amostra	5	7	9
<b>SUPERFÍCIE RESPOSTA</b>	<b>% Redução</b>	<b>% Red.</b>	<b>Red., %</b>

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Redução e Ajustes Estatísticos

Nos quadros e gráficos apresentados nas imagens: Figura 1 (1.073K), Figura 2 (1.223K) e Figura 3 (1.373K), observam-se os valores de %Redução ou conversões calculadas segundo o modelo exponencial de reação continua (M.E.R.C.):  $-\ln(1-\alpha) = kt$  e as curvas de redução das amostras de ferrita de zinco para 100%CO (cor vermelha), 75%CO-25%CO<sub>2</sub> (cor azul) e 50%CO-50%CO<sub>2</sub> (cor preta), respectivamente.

$r^2 = 0,9205$			
T=1073K	0,003404	0,000367	0,000119
t, min	100%CO	75%CO	50%CO
0	0,000	0,000	0,000
10	3,347	0,366	0,119
20	6,581	0,731	0,238
30	9,708	1,094	0,357
40	12,730	1,456	0,476
50	15,651	1,816	0,595
60	18,474	2,176	0,714
70	21,202	2,534	0,832
80	23,839	2,890	0,950
90	26,388	3,246	1,068
100	28,852	3,600	1,187
110	31,233	3,953	1,304

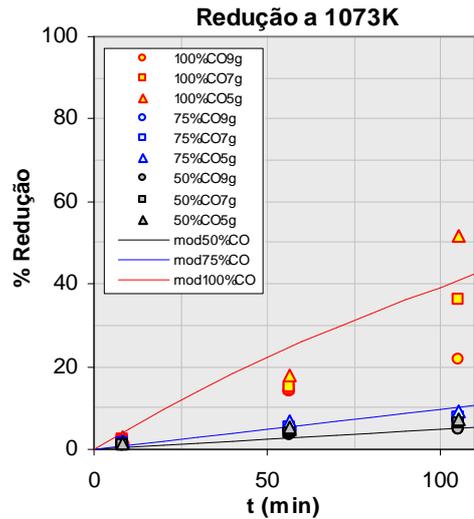


Figura 1 - Ajuste dos resultados segundo o modelo exponencial de reação continua a 1.073 K.

$r^2 = 0,9258$			
T=1223K	0,008362	0,004829	0,002598
t, min	100%CO	75%CO	50%CO
0	0,000	0,000	0,000
10	8,022	4,714	2,565
20	15,401	9,206	5,064
30	22,187	13,487	7,499
40	28,430	17,565	9,872
50	34,171	21,451	12,184
60	39,452	25,154	14,436
70	44,309	28,683	16,631
80	48,777	32,045	18,769
90	52,886	35,248	20,853
100	56,666	38,301	22,883
110	60,142	41,210	24,861

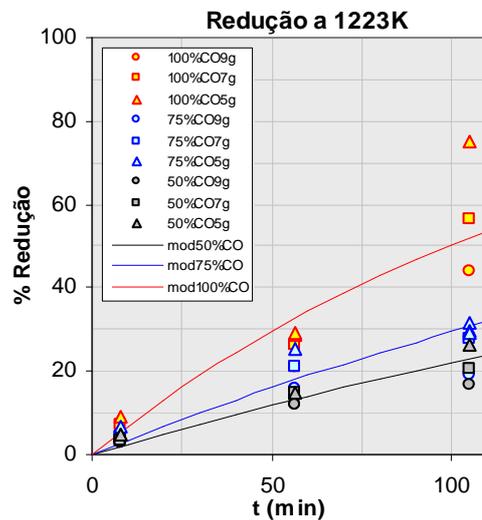


Figura 2 - Ajuste dos resultados segundo o modelo exponencial de reação continua a 1.223 K.

$r^2 = 0,9242$			
T=1373K	0,012237	0,008316	0,004536
t, min	100%CO	75%CO	50%CO
0	0,000	0,000	0,000
10	11,518	7,980	4,435
20	21,709	15,323	8,672
30	30,727	22,080	12,722
40	38,706	28,298	16,593
50	45,766	34,020	20,292
60	52,012	39,285	23,826
70	57,540	44,130	27,204
80	62,430	48,589	30,432
90	66,757	52,691	33,517
100	70,586	56,466	36,466
110	73,974	59,940	39,283

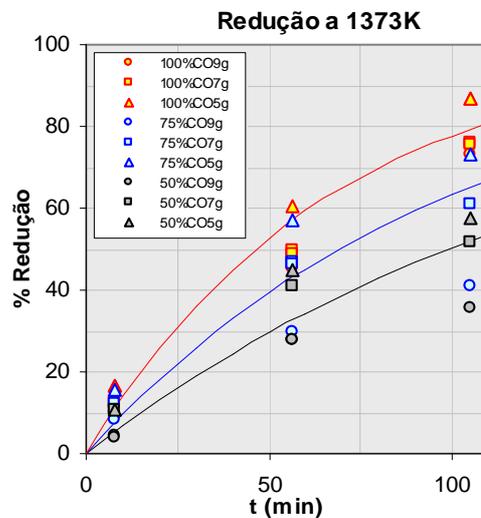
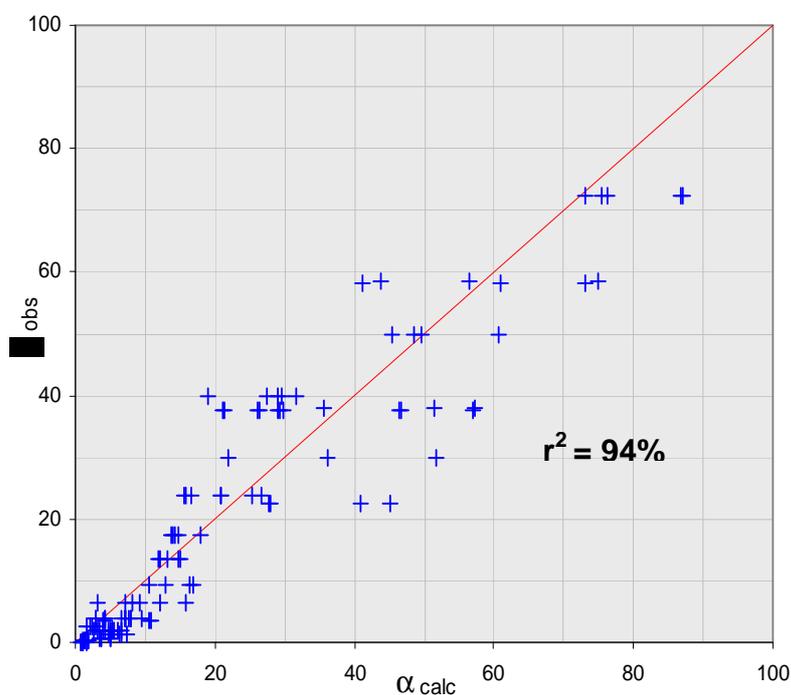


Figura 3 - Ajuste dos resultados segundo o modelo exponencial de reação continua a 1.373 K.

Na Figura 4 mostra-se o gráfico de correlação entre a %Redução observada ou experimental ( $\alpha_{obs}$ ) e a %Redução calculada ou ajustada ( $\alpha_{calc.}$ ) nas experiências de redução realizadas. O nível de ajuste encontrado foi de 94%.



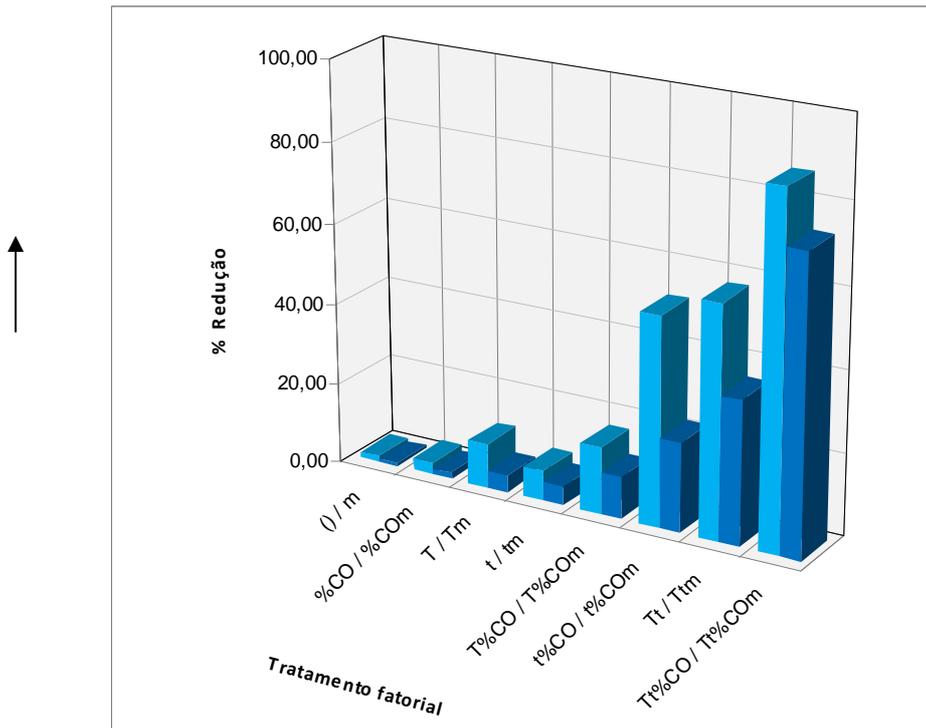
**Figura 4** – Correlação entre os dados observados e dados calculados da redução de ferrita de zinco de diferentes composições e massas pelo CO puro e misturas CO-CO<sub>2</sub>.

### 3.2 Efeito dos fatores na %Redução

Na Tabela 2 e Figura 5, ilustram-se os valores e gráficos em barras de %Redução, segundo o tratamento fatorial 2<sup>4</sup>.

**Tabela 2** - Tratamento fatorial 2<sup>4</sup> para avaliar efeitos na %Redução

Massa mínima: <b>5g</b>		Massa máxima: <b>9g</b>	
Tratamento fatorial	%Redução	Tratamento fatorial	%Redução
()	<b>1,48</b>	m	<b>0,75</b>
T	<b>10,81</b>	Tm	<b>4,16</b>
%CO	<b>2,99</b>	%COm	<b>1,55</b>
T%CO	<b>16,60</b>	T%COm	<b>10,45</b>
t	<b>7,39</b>	tm	<b>4,79</b>
Tt	<b>57,37</b>	Ttm	<b>35,52</b>
%COt	<b>51,65</b>	t%COm	<b>21,93</b>
T%COt	<b>86,77</b>	Tt%COm	<b>73,22</b>



**Figura 5** - Gráfico do tratamento fatorial  $2^4$  para avaliar efeitos na %Redução

A Figura 5 apresenta graficamente como os tratamentos com a massa da amostra de 5 g têm seu comportamento assemelhado perante a %Redução daqueles tratamentos que utilizaram amostras de 9 g. Para confirmar estatisticamente este paralelismo foi feita a Tabela 3 que mostra o cálculo de efeitos dos fatores na %Redução determinado pelo programa Colméia segundo o algoritmo Yates e a função t de Student encontrados a partir do tratamento fatorial da Tabela 2.

**Tabela 3** - Resultados da avaliação de efeitos dos fatores sobre a %Redução média

#	Tratamento	Efeito (Yates)	t <sub>Student</sub> (*)
1	T	25,81	24,92
2	%CO	17,38	16,78
3	t	35,75	34,51
4	T%CO	1,45	1,40
5	Tt	16,00	15,44
6	t%CO	14,78	14,27
7	m	-10,85	10,48
8	Tm	-2,23	2,15
9	%COm	-1,89	1,83
10	tm	-6,11	5,90

(\*) GL= 15  
 Prob = 0,99 ⇒ t<sub>crítico</sub> = 5,90

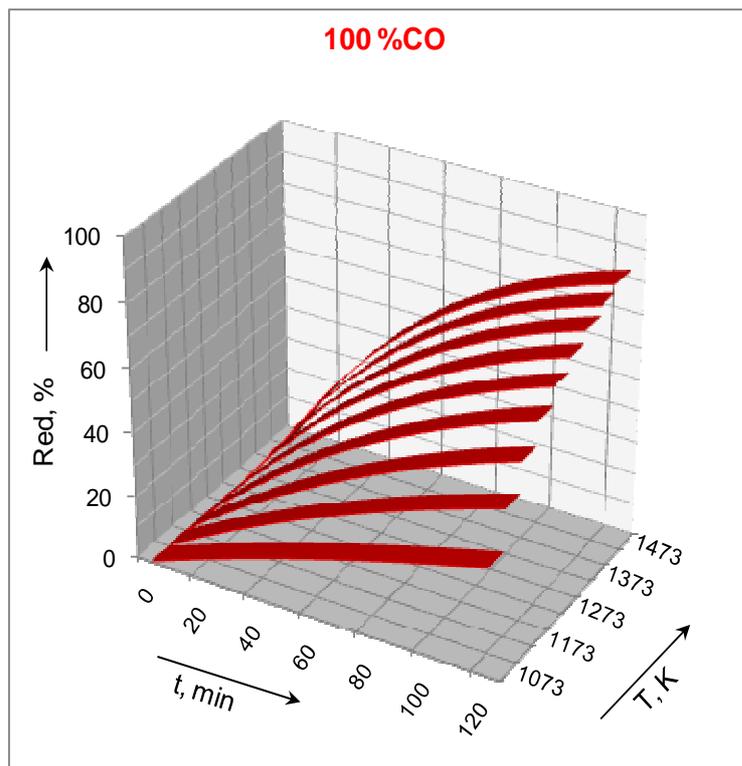
Nesta Tabela 3 os resultados da %Redução média são apresentados separando os tratamentos com o nível mínimo do fator massa (5 g) representados pelos tratamentos cujos códigos não contêm a letra “m” (linhas #1 a #6) e o nível máximo (9 g), que possuem a letra “m” (#7 a #10). Os maiores efeitos das variáveis estão nos tratamentos individuais de temperatura, composição gasosa e tempo (#1 a #3) sendo o efeito da massa o menor.

Quanto aos efeitos combinados observa-se que, a menos da fraca sinergia entre a temperatura e composição gasosa (#4), todas as outras superam as baixas sinergias entre a massa e a temperatura, massa e composição gasosa e também massa e tempo reacional. Como conclusão tem-se que a massa das amostras pouco afeta a %Redução, pois os efeitos são e só são fortemente afetados pelos fatores: composição gasosa, temperatura, e tempo, como indicado no efeito de Yates.

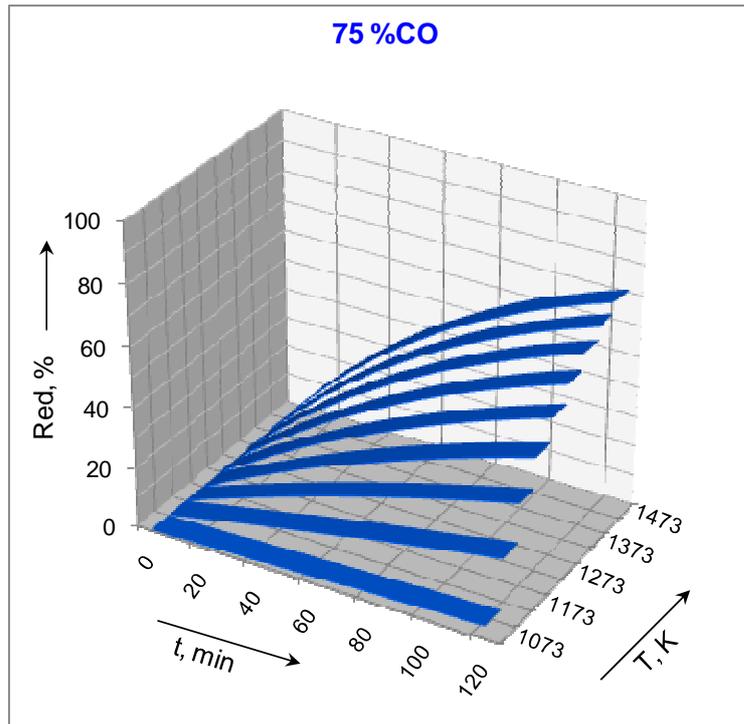
Igualmente os menores valores da medida de t de Student são aqueles obtidos para os tratamentos combinados da massa com as outras variáveis. Unicamente a massa de per si é significativa, apresentando um t medido da ordem de no mínimo o dobro do valor t crítico. As outras variáveis e suas combinações apresentam t de Student fortemente significativos, confirmando o diagnóstico feito com os efeitos de Yates: a massa das amostras tem efeito marginal na %Redução quando comparado com o efeito das outras variáveis - temperatura, tempo e composição gasosa.

### 3.3 Superfície Resposta

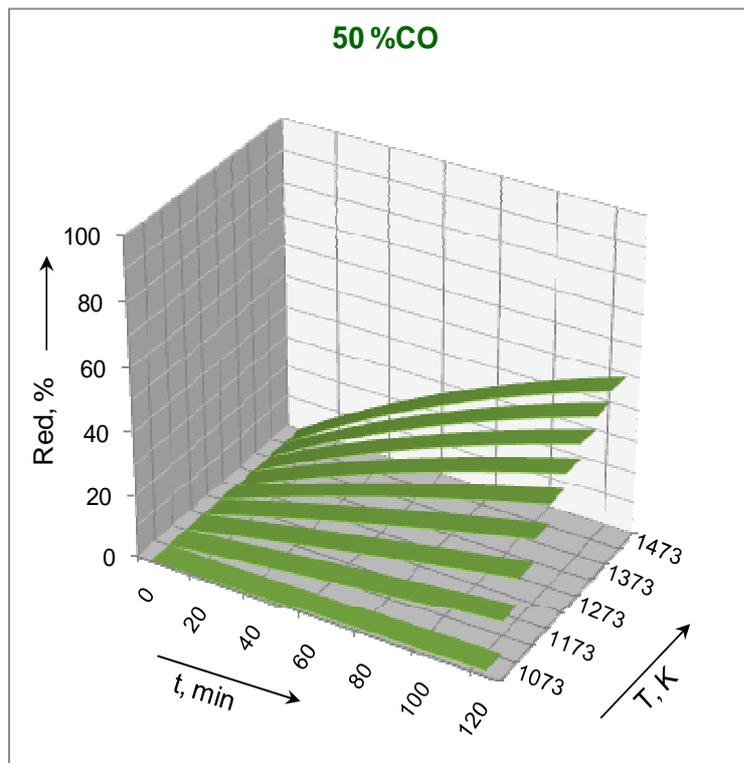
Nas Figuras 6, 7 e 8, ilustram-se as superfícies resposta em gráficos 3D da %Redução ou conversão de amostras de ferrita de zinco com 100%CO, 75%CO e 50%CO, respectivamente.



**Figura 6** - Superfícies resposta para a redução de amostras de ferrita de zinco com 100%CO.



**Figura 7** - Superfícies resposta para a redução de amostras de ferrita de zinco com 75%CO - 25%CO<sub>2</sub>.



**Figura 8** - Superfícies resposta para a redução de amostras de ferrita de zinco com 50%CO- 50%CO<sub>2</sub>.

#### 4 CONCLUSÕES

O método fatorial adotado no planejamento experimental ( $2^4$ ) se justifica, pois este tipo de análise estatística minimiza o número de experiências envolvidas no

modelamento. Vale à pena sublinhar que o método extensivo envolveria um conjunto de experimentos muito extenso, fruto do grande número de variáveis ou fatores envolvidos.

As superfícies resposta são nada menos que as curvas de redução, expressas em gráficos 3D. Porém elas devem confirmar que os incrementos de tempo, temperatura e %CO também promovem incrementos nas constantes de taxa ou velocidade específica de reação (k) e conseqüentemente, nas conversões da ferrita de zinco (%Redução).

O planejamento fatorial  $2^4$  que avaliou o efeito do fator massa determinou que este não possui um efeito significativo comparado com outros fatores (composição gasosa, temperatura e tempo de reação). Conseqüentemente trabalhos futuros sobre modelagem cinética de redução de amostras de ferrita de zinco não deveriam necessariamente avaliar o efeito deste fator.

## Agradecimentos

À Capes e ao CNPq pela bolsa de pós-graduação.

## REFERÊNCIAS

- 1 NETO BENÍCIO DE BARROS; SCARMINIO IEDA SPACINO; BRUNS ROY EDWARD. Como fazer Experimentos. Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. Editora Unicamp. 2003.
- 2 CARPIO VERA J. I.; D'ABREU J. C.; KOHLER H. M. (2005). Carburação de ferro esponja na zona de redução de um forno de cuba. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- 3 MARROQUÍN M. C. G.; D'ABREU J. C.; KOHLER M. H., 2007. "Redução de ferrita de zinco das poeiras de aciaria pela mistura CO - CO<sub>2</sub>". Trabalho apresentado no Seminário de Processos - Recuperação e Tratamento de Rejeitos do 62º Congresso Anual da ABM Internacional, Vitória - ES, 23 a 27 de Julho de 2007.
- 4 MARROQUÍN M. C. G.; D'ABREU J. C.; KOHLER M. H., 2007. "Redução de ferrita de zinco pela mistura CO - CO<sub>2</sub>". Trabalho apresentado no Tema "Reciclagem na Área de Redução" do XXXVII Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias Primas. Salvador - BA, 18 a 21 de Setembro 2007.
- 5 MARROQUÍN M. C. G.; D'ABREU J. C.; KOHLER M. H., 2007. "Reducción de ferrita de cinc por la mezcla de gases CO - CO<sub>2</sub>". Trabajo presentado al Seminario de Reducción. Instituto Argentino de Siderurgia-IAS. Buenos Aires - Argentina, 6 a 9 de Noviembre 2007.
- 6 MARROQUÍN M. C. G.; D'ABREU J. C.; KOHLER M. H., 2008. "Reduction of zinc ferrite contained in steelmaking dusts by CO - CO<sub>2</sub> gas mixtures". 7<sup>th</sup> Japan-Brazil Symposium on Dust Processing - Energy - Environment in Metallurgical Industries and 1st International Seminar on Self-Reducing and Cold Bonded Agglomeration". São Paulo - SP, September 8<sup>th</sup>-10<sup>th</sup>, 2008.
- 7 MARROQUÍN M. C. G.; D'ABREU J. C.; KOHLER M. H., 2008. "Reduction of zinc ferrite contained in steelmaking dusts by CO - CO<sub>2</sub> gas mixtures". 3<sup>rd</sup> International Meeting on Ironmaking and 2<sup>nd</sup> International Symposium on Iron Ore, São Luis - MA, September 22<sup>th</sup>-26<sup>th</sup>, 2008.
- 8 MARROQUÍN MERY CECILIA GÓMEZ, 2008. "Caracterização e Cinética de Redução de Ferrita de Zinco presente em Poeiras de Aciaria pela Mistura Gasosa CO-CO<sub>2</sub>". Tese de Doutorado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.