

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

Marília Girardi Zorzato

ANÁLISE TERMODINÂMICA DA INCORPORAÇÃO DE HIDROGÊNIO PELO AÇO LÍQUIDO
ATRAVÉS DA ESCÓRIA DE REFINO SECUNDÁRIO

Porto Alegre

2013

Marília Girardi Zorzato

ANÁLISE TERMODINÂMICA DA INCORPORAÇÃO DE HIDROGÊNIO PELO AÇO LÍQUIDO
ATRAVÉS DA ESCÓRIA DE REFINO SECUNDÁRIO

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Antônio Cezar Faria Vilela

Coorientador: Prof. Dr. Eng. Wagner Viana Bielefeldt

Porto Alegre

2013

Marília Girardi Zorzato

ANÁLISE TERMODINÂMICA DA INCORPORAÇÃO DE HIDROGÊNIO PELO AÇO LÍQUIDO
ATRAVÉS DA ESCÓRIA DE REFINO SECUNDÁRIO

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia – Área de concentração: Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa – e aprovada em sua forma final pelo orientador, pelo coorientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr.-Ing. Antônio Cezar Faria Vilela

Coorientador: Prof. Dr. Eng. Wagner Viana Bielefeldt

Aprovado em: 07/06/2013

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Jeferson Leandro Klug – Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Nestor Cezar Heck – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Roberto Ribeiro de Avillez – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

A todos que me ajudaram na realização deste trabalho: meus professores, orientador e coorientador, professores da banca examinadora, colegas e alunos de Iniciação Científica.

À família, pelo apoio incondicional.

Aos grandes amigos que estiveram presentes durante este período.

Ao Eduardo.

Ao CNPq pela bolsa de Mestrado Acadêmico concedida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	10
RESUMO	11
ABSTRACT	12
1 INTRODUÇÃO	13
1.1 ASPECTOS GERAIS DA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA.....	13
1.2 CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA.....	16
1.3 OBJETIVOS DO TRABALHO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 FUNDAMENTOS TERMODINÂMICOS.....	18
2.1.1 Soluções multicomponentes	21
2.1.2 Cálculo de γ_i e f_i em soluções infinitamente diluídas	22
2.1.3 Cálculo de γ_i em soluções diluídas	23
2.2 A SOLUBILIDADE DO HIDROGÊNIO NO AÇO	24
2.3 DIFUSÃO E DEFEITOS CAUSADOS PELO HIDROGÊNIO NO AÇO – CONTEXTO GERAL ..	28
2.4 A INCORPORAÇÃO DO HIDROGÊNIO NO AÇO ATRAVÉS DE ESCÓRIAS	30
2.4.1 Aspectos gerais de escórias siderúrgicas de aciaria	31
2.4.2 A Estrutura das escórias contendo sílica	32
2.4.3 A incorporação da água na escória	35
2.4.4 A transferência do hidrogênio da escória úmida para o aço	40
2.4.5 Modelos matemáticos para escórias e aço utilizados pelo FactSage	41
2.4.5.1 <i>Modelo Quase-Químico Modificado</i>	41
2.4.5.2 <i>Modelo “M*O” associado</i>	43
3 METODOLOGIA	44
3.1 BASES DE DADOS DO FACTSAGE.....	45
3.2 ESCOLHA DAS BASES DE DADOS A SEREM UTILIZADAS.....	46
3.2.1 Simulação 1: Escolha de uma base de dados para os cálculos de solubilidade da água em escórias	46
3.2.2 Simulação 2: Contribuição das escórias umidificadas na quantidade de hidrogênio contido no ferro	49

3.2.3 Simulação 3: Aplicação das bases de dados FToxid-SLAGE e FTmisc-FeLQ a escórias binárias CaO-SiO₂	50
3.3 ESTUDO DE ESCÓRIAS LÍQUIDAS TERNÁRIAS E QUATERNÁRIAS	51
3.3.1 Estimativa da quantidade de umidade incorporada pela escória a partir da atmosfera	52
3.3.2 Estimativa da quantidade de hidrogênio transferida da escória úmida ao ferro	54
3.3.3 Simulação 4: Influência das escórias ternárias CaO-MgO-SiO₂ e quaternárias CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ no teor final de hidrogênio no ferro	55
3.4 SIMULAÇÃO 5: INFLUÊNCIA DAS ESCÓRIAS QUATERNÁRIAS CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃, COM POSSÍVEIS FRAÇÕES SÓLIDAS, NO TEOR FINAL DE HIDROGÊNIO NO FERRO	56
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1 ESCOLHA DAS BASES DE DADOS A SEREM UTILIZADAS	59
4.1.1 Resultados da Simulação 1: Escolha de uma base de dados para os cálculos de solubilidade de água em escórias	59
4.1.2 Resultados da Simulação 2: Contribuição das escórias umidificadas na quantidade de hidrogênio contido no ferro	61
4.1.3 Resultados da Simulação 3: Aplicação das bases de dados FToxid-SLAGE e FTmisc-FeLQ a escórias binárias CaO-SiO₂	64
4.2 ESTUDO DAS ESCÓRIAS LÍQUIDAS TERNÁRIAS E QUATERNÁRIAS	66
4.2.1 Resultados da Simulação 4: Influência das escórias ternárias CaO-MgO-SiO₂ e quaternárias CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ no teor final de hidrogênio no ferro	66
4.3 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO 5: INFLUÊNCIA DAS ESCÓRIAS QUATERNÁRIAS CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃, COM POSSÍVEIS FRAÇÕES SÓLIDAS, NO TEOR FINAL DE HIDROGÊNIO NO FERRO	81
5 CONCLUSÕES	85
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
REFERÊNCIAS	91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rotas de produção de aço nas usinas integrada e semi-integrada recicladora de sucatas ferrosas.	15
Figura 2 - Representação de um sistema fechado composto por gás hidrogênio e ferro líquido com hidrogênio dissolvido.	24
Figura 3 - Efeito da temperatura na solubilidade do hidrogênio no ferro ou em aços de baixa liga, sob pressão de 1 atm de H ₂ (Fonte: Turkdogan, 1996)	25
Figura 4 - Influência do teor de elemento de liga no ferro na solubilidade do hidrogênio, a temperatura de 1600 °C e pressão parcial de 1 atm de gás H ₂ (Fonte: Fuwa, Ban-Ya e Ishii, 1978; alterado pelo autor)	26
Figura 5 - Teores de hidrogênio e oxigênio no ferro líquido a 1600 °C em equilíbrio com uma atmosfera de composição indicada da mistura H ₂ -H ₂ O (Fonte: Turkdogan, 1996).....	27
Figura 6 - Acúmulo de hidrogênio nas regiões interdendríticas (Fonte: Serra, Scal e Ferreira, 2010; provavelmente adaptado de Flemings, 1997)	28
Figura 7 - Representação esquemática do silicato tetraédrico. Os átomos de oxigênio estão representados em branco e os de silício em preto. a) Tetraedro com um oxigênio omitido para que apareça o átomo de silício. b) Tetraedro com os quatro átomos de oxigênio (Fonte: Richardson, 1974a).....	33
Figura 8 - Representação esquemática em duas dimensões da disposição dos tetraedros na rede da sílica. a) Sílica cristalina. b) Sílica vítrea ou fundida (Fonte: Richardson, 1974a)	34
Figura 9 - Representação em duas dimensões da modificação da estrutura da sílica fundida com a adição de óxidos básicos, neste caso Na ₂ O. a) Presença de íons de oxigênio não compartilhados na estrutura e íons de sódio livres. b) Íons de oxigênio e de sódio livres na sílica fundida (Fonte: Richardson, 1974a)	34
Figura 10 - Solubilidade de H ₂ O em escórias fundidas de CaO-SiO ₂ -MgO a 1550 °C e P _{H₂O} = 289 mmHg em uma atmosfera de argônio e vapor de água (Ar + H ₂ O) (Fonte: Iguchi e Fuwa, 1970).....	36
Figura 11 - Solubilidade da água em escórias líquidas de CaO-SiO ₂ em função da adição de óxidos ácidos ou anfóteros à escória (Fonte: Fukushima <i>et al.</i> (1966), <i>apud</i> Iguchi, Ban-Ya e Fuwa (1969).....	37
Figura 12 - Solubilidade da água em escórias líquidas de CaO-SiO ₂ em função da adição de óxidos ácidos ou anfóteros à escória (Fonte: Iguchi, Ban-Ya e Fuwa, 1969)	38
Figura 13 - Curva generalizada mostrando as contribuições dos mecanismos de dissolução de água para a solubilidade total em escórias de silicatos alcalinos (Fonte: Kurkjian e Russel, 1958).....	40
Figura 14 - Fluxograma dos dados de entrada e de saída da simulação de umidificação da escória.....	53

Figura 15 - Fluxograma dos dados de entrada e de saída da simulação de hidrogênio transferido da escória para o ferro	54
Figura 16 - Solubilidade da água nas escórias em função da raiz quadrada das pressões parciais de vapor de água na atmosfera. a) Solubilidade da água na Escória 1; b) Solubilidade da água na Escória 2; c) Solubilidade da água na Escória 3; d) Solubilidade da água na Escória 4. Temperaturas entre 1375 °C e 1575 °C	60
Figura 17 - Teores finais de hidrogênio no ferro em função da quantidade inicial de água nas escórias úmidas. a) <i>Pick-up</i> de hidrogênio pelo ferro a partir da Escória 1; b) <i>Pick-up</i> de hidrogênio pelo ferro a partir da Escória 2; c) <i>Pick-up</i> de hidrogênio pelo ferro a partir da Escória 3; d) <i>Pick-up</i> de hidrogênio pelo ferro a partir da Escória 4. Temperaturas entre 1375 °C e 1575 °C	63
Figura 18 - Solubilidade da água nas escórias binárias de Iguchi, Ban-Ya e Fuwa (1969) em função do teor inicial de sílica e cal dessas escórias. Resultados das medidas empíricas de Iguchi, Ban-Ya e Fuwa (1969) e resultados obtidos na simulação da umidificação das escórias na Simulação 3, utilizando a base de dados FToxid-SLAGE.....	64
Figura 19 - Teor de hidrogênio no ferro, devido à umidade contida na escória.....	65
Figura 20 - Teor de H ₂ O absorvido pelas escórias ternárias em função das suas basicidades binárias, para escórias submetidas a uma pressão parcial de água de: a) 0,0167 atm; e b) 0,0721 atm.....	67
Figura 21 - Teor de H ₂ O absorvido pelas escórias quaternárias, contendo 10% em massa de Al ₂ O ₃ , em função das suas basicidades binárias, para escórias submetidas a uma pressão parcial de água de: a) 0,0167 atm; e b) 0,0721 atm	68
Figura 22 - Teor de H ₂ O absorvido pelas escórias quaternárias, contendo 20% em massa de Al ₂ O ₃ , em função das suas basicidades binárias, para escórias submetidas a uma pressão parcial de água de: a) 0,0167 atm; e b) 0,0721 atm	69
Figura 23 - Teor de H ₂ O absorvido pelas escórias quaternárias, contendo 25% em massa de Al ₂ O ₃ , em função das suas basicidades binárias, para escórias submetidas a uma pressão parcial de água de: a) 0,0167 atm; e b) 0,0721 atm	70
Figura 24 - Teor de H ₂ O absorvido pelas escórias quaternárias, contendo 30% em massa de Al ₂ O ₃ , em função das suas basicidades binárias, para escórias submetidas a uma pressão parcial de água de: a) 0,0167 atm; e b) 0,0721 atm	71
Figura 25 - Teor de H ₂ O absorvido pelas escórias ternárias em função das suas basicidades binárias, na região de solubilidade de água de até 300 ppm e basicidades de até 1,5, para escórias submetidas a uma pressão parcial de água de: a) 0,0167 atm; e b) 0,0721 atm	73
Figura 26 - Teor de hidrogênio transferido ao ferro pelas escórias ternárias, para escórias anteriormente submetidas a uma pressão parcial de água de: a) 0,0167 atm; e b) 0,0721 atm.....	75
Figura 27 - Teor de hidrogênio transferido ao ferro pelas escórias quaternárias contendo 10% em massa de Al ₂ O ₃ , para escórias anteriormente submetidas a uma pressão parcial de água de: a) 0,0167 atm; e b) 0,0721 atm	76

Figura 28 - Teor de hidrogênio transferido ao ferro pelas escórias quaternárias contendo 20% em massa de Al_2O_3 , para escórias anteriormente submetidas a uma pressão parcial de água de: a) 0,0167 atm; e b) 0,0721 atm	77
Figura 29 - Teor de hidrogênio transferido ao ferro pelas escórias quaternárias contendo 25% em massa de Al_2O_3 , para escórias anteriormente submetidas a uma pressão parcial de água de: a) 0,0167 atm; e b) 0,0721 atm	78
Figura 30 - Teor de hidrogênio transferido ao ferro pelas escórias quaternárias contendo 30% em massa de Al_2O_3 , para escórias anteriormente submetidas a uma pressão parcial de água de: a) 0,0167 atm; e b) 0,0721 atm	79
Figura 31 - Absorção de água da atmosfera pelas escórias líquidas.....	81
Figura 32 - Absorção de água da atmosfera pelas escórias considerando a formação de frações sólidas	81
Figura 33 - Sistema pseudoternário CaO-MgO-SiO ₂ com 20% Al_2O_3 fixo. Em destaque a área líquida a 1600 °C (Fonte: Adaptado do Slag Atlas, Stahleisen, 1995)	83
Figura 34 - Teores de hidrogênio no ferro devido às escórias úmidas totalmente líquidas a 1600 °C.....	83
Figura 35 - Teores de hidrogênio no ferro devido às escórias úmidas com frações sólidas a 1600 °C.....	84
Figura 36 - Percentual de sólidos nas escórias a 1600 °C expostas à atmosfera	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teores típicos de carbono nos aços, principais propriedades e exemplos de aplicações (Fonte: World Steel Association, adaptado pelo autor)	14
Tabela 2 - Pressão das bolhas de H ₂ formadas no aço, conforme quantidade de hidrogênio presente no ferro sólido (Fonte: Turkdogan, 1996)	29
Tabela 3 - Composições de escória, temperaturas e pressões parciais de água na atmosfera utilizadas por Sosinsky, Maeda e Mclean (1985) e na Simulação 1 deste trabalho (Fonte: Sosinsky, Maeda e Mclean, 1985)	48
Tabela 4 - Composições das escórias ternárias e quaternárias analisadas na Simulação 4	55
Tabela 5 - Variação dos teores dos componentes MgO e Al ₂ O ₃ , que determinaram as composições das escórias utilizadas nas simulações	57

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a_i	Atividade termodinâmica do elemento diluído
B_2	Basicidade binária
γ_i	Coefficiente de atividade do soluto i (sistema raoultiano)
γ_i^0	Coefficiente raoultiano de atividade do soluto i infinitamente diluído na solução
ε	Coefficiente de interação do soluto
ε_i^j	Efeito do elemento de liga j no coefficiente de atividade do soluto i
f_i	Coefficiente de atividade do soluto i (sistema henriano)
G	Energia de Gibbs
G_i^0	Energia de Gibbs da espécie química i no estado padrão
\bar{G}_i	Energia de Gibbs parcial molar da espécie química i
ΔG	Variação da energia de Gibbs
ΔG^0	Variação da energia de Gibbs no estado padrão
H	Entalpia do sistema
LaSid	Laboratório de Siderurgia
M	Massa molar
μ_i	Potencial químico do componente i
n_i	Número de mols da espécie química i
P	Pressão
P_i	Pressão parcial do gás i no sistema
p_s	Pressão de vapor de saturação da água
P_i^0	Pressão parcial do gás i no estado padrão
R	Constante universal dos gases
S	Entropia do sistema
T	Temperatura
U	Energia interna do sistema
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
V	Volume
X_i	Fração molar da espécie química i

RESUMO

Durante a fabricação do aço, a etapa de refino secundário tem como um de seus objetivos a redução do teor de hidrogênio. Porém, as previsões finais do teor de hidrogênio no produto devem presumir a existência de um fator de captura deste elemento pelo aço líquido, proveniente de diferentes fontes. Este trabalho tem como objetivo quantificar, através de estudo termodinâmico, a influência de um dos principais contribuintes com o aumento dos teores finais de hidrogênio: a umidade do ar capturada pela escória de refino secundário e repassada ao aço líquido. Para tanto, foi utilizado o programa de simulação termodinâmica FactSage. Primeiramente, foi realizado um estudo para a escolha das bases de dados do FactSage mais adequadas à pesquisa em questão. Posteriormente, foi realizada a simulação da exposição de escórias líquidas dos sistemas ternário CaO-MgO-SiO_2 e quaternário $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a duas diferentes pressões parciais de água na atmosfera, a fim de quantificar a solubilidade da água nestas escórias. Após, as escórias umidificadas foram simuladas em contato com o ferro líquido e a quantidade de hidrogênio transferido ao ferro foi analisada. Por fim, foi realizado um estudo termodinâmico de solubilidade de água em escórias do sistema quaternário $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, com basicidade binária igual a 2 e temperatura de 1600 °C; a exposição dessas escórias a duas pressões parciais de água na atmosfera foi simulada, sob duas abordagens: uma considerando escórias líquidas e outra considerando escórias com possíveis frações sólidas. A relação entre o teor de água destas escórias úmidas e o teor de hidrogênio no ferro também foi analisada. Desta forma, a influência das diferentes escórias na captura e transferência de hidrogênio ao ferro líquido foi relacionada com as composições de escória e com a pressão parcial de água na atmosfera. Foi observado que o teor de hidrogênio no ferro possui dependência linear com o teor de água na escória. No entanto, é possível variar a composição da escória e diminuir a quantidade de água que ela absorve da atmosfera e, desta forma, diminuir a quantidade de hidrogênio repassada ao metal.

Palavras-chave: Simulação Termodinâmica. Hidrogênio. Umidade. Escórias Ternárias e Quaternárias.

ABSTRACT

During steelmaking, one of the main processes is the reduction of hydrogen levels. However, the degassing process and the final predictions of hydrogen levels in steel must presume the existence of a hydrogen pick-up factor in liquid steel, originated from different sources. This work aims to quantify, thermodynamically, the influence of one of the main contributors to the high final levels of hydrogen in steel: air humidity captured by the slag and transferred to the liquid steel. To achieve this, the thermodynamics software FactSage was used. First, the databases from FactSage were studied and the most adequate were chosen for the purpose of this work. After, the exposition of liquid ternary CaO-MgO-SiO₂ and quaternary CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ slag systems to two different water pressures was simulated, to quantify the water solubility in these slags. Then, the moist slags were simulated with liquid steel and the hydrogen content transferred to the metal was analyzed. Finally, the solubility of water in slags of the system CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃, with binary basicity equal to 2 and temperature of 1600 °C, was studied; the exposition of these slags to two different water pressures was simulated, under two views: considering liquid slags and slags with solid fractions. The relationship between water content in these slags and hydrogen content in steel was analyzed. Hence the influence of slags on water capture from atmosphere and transfer of hydrogen to liquid iron was related to the slag chemical compositions and to water vapor partial pressures. It was observed that hydrogen content in iron is linearly dependent on the water solubility of slags. However, according to the variation of the slag composition, it is possible to lower the quantity of water captured by the slag and therefore the steel hydrogen pick-up.

Keywords: Thermodynamic simulation. Hydrogen. Moisture. Ternary and Quaternary Slags.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A fim de situar o leitor, inicialmente são feitas considerações sobre a indústria siderúrgica. A seguir, são apresentadas as motivações e a importância do presente estudo, bem como os seus objetivos.

1.1 Aspectos gerais da indústria siderúrgica

A importância do aço se dá pela sua ampla utilização em diversos setores industriais e pela sua presença no cotidiano da sociedade. Como exemplos de aplicação do aço, pode-se citar a indústria automotiva, a construção civil, as indústrias de utensílios domésticos e ferramentas, entre outras.

O aço é definido como sendo uma liga metálica composta por ferro, carbono (com teores entre 0,001% e aproximadamente 2% em massa do aço), e outros elementos que variam conforme a especificação de qualidade e finalidade do aço.

A maioria dos aços comerciais possui até aproximadamente 1% da sua massa em carbono. A Tabela 1 mostra algumas propriedades e aplicações de aços com teores típicos de carbono.

O processo de produção do aço começa com o tratamento do minério de ferro extraído da natureza. A redução dos óxidos do minério de ferro é realizada principalmente no alto-forno e gera como principal produto o ferro-gusa. O gusa é uma liga de ferro, carbono em teores elevados, e elementos residuais como fósforo, enxofre e silício, entre outros (RIZZO, 2005).

O ferro-gusa é então levado aos conversores a oxigênio, dando início ao processo de refino primário. Nesse processo se objetiva principalmente a descarburização do ferro-gusa, ou seja, a diminuição dos teores de carbono da liga. Também ocorre a redução dos teores de

silício e manganês, e o aumento da temperatura do banho. O produto desta etapa de refino é o aço, porém este pode ainda passar por correções químicas no refino secundário (MOURÃO, 2007). Alternativamente, o refino primário pode ser realizado nos fornos elétricos a arco, a partir da utilização de sucatas ferrosas ou de outras cargas, normalmente no estado sólido (CGEE, 2010).

Tabela 1: Teores típicos de carbono nos aços, principais propriedades e exemplos de aplicações.

	Aços de Baixo Carbono	Aços de Médio Carbono	Aços de Alto Carbono
Propriedades	< 0,25% C Resistência razoável, alta ductilidade e excelente fabricação.	0,25 – 0,7% C Alta resistência e tenacidade.	0,7 – 1,3% C Alta dureza, baixa tenacidade.
Tratamento térmico	Recozimento, normalização	Têmpera e revenido	Têmpera e revenido
Aplicações	Aços estruturais, chapas para automóveis, linha branca, etc.	Eixos, caixas de câmbio, trilhos, etc.	Molas, moldes, ferramentas de corte, etc.

Fonte: World Steel Association (www.steeluniversity.org); adaptado pelo autor.

O aço líquido resultante do refino primário é transferido para uma panela de refino secundário, que serve como reator metalúrgico e recipiente de transporte. Na panela, as propriedades e estrutura posterior do produto a ser conformado são ajustadas através da (RIZZO, 2006):

- i) diminuição dos teores de oxigênio, enxofre, fósforo, nitrogênio e hidrogênio;
- ii) adição de ferro-ligas;
- iii) modificação de inclusões.

Atingindo temperatura e composição química objetivadas, é iniciado o processo de solidificação do aço, que pode ser efetuado através do lingotamento convencional ou do amplamente utilizado lingotamento contínuo. Depois de solidificado, o aço sai da aciaria

como produto semi-acabado, e passa por processos de conformação mecânica para atingir a forma do produto final desejado (RIZZO, 2005, 2006; MOURÃO, 2007).

Os processos acima descritos são mais complexos e foram aqui resumidos. Existem usinas siderúrgicas que aplicam processos diferentes desses, mas de forma geral esta descrição é válida. Segundo o processo produtivo, as usinas siderúrgicas podem ser classificadas em dois grupos principais (CGEE, 2010).

- Usinas integradas; e
- Usinas semi-integradas.

O primeiro tipo produz o aço a partir do minério de ferro, ou seja, trata do ferro extraído da natureza e o transforma em aço através das etapas de redução do minério de ferro no alto-forno e produção do ferro-gusa, de refino primário e secundário do aço, e de lingotamento do mesmo. Já o segundo tipo pula a etapa de redução do minério de ferro e produção do ferro-gusa, iniciando a produção de aço na aciaria elétrica. A Figura 1 ilustra as rotas de produção de aço nas usinas integrada e semi-integrada recicladora de sucatas ferrosas.

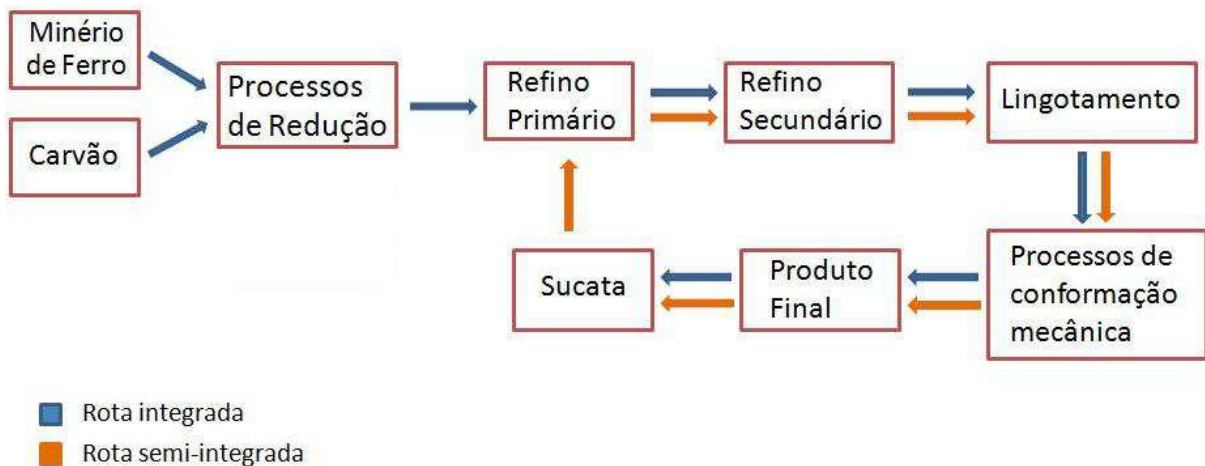


Figura 1: Rotas de produção de aço nas usinas integrada e semi-integrada recicladora de sucatas ferrosas.

O presente trabalho trata especificamente sobre o refino secundário dos aços, estudando a influência de uma das principais fontes de hidrogênio para o metal: a umidade atmosférica absorvida pela escória e transferida ao aço.

1.2 Caracterização do problema

A área siderúrgica está buscando cada vez mais reduzir os custos e aumentar a qualidade da produção, devido à exigência do mercado atual. Para isso, torna-se necessária a melhoria dos equipamentos e processos, que é possível com investimentos em pesquisa.

Um dos problemas que causam o aumento dos custos e a diminuição da qualidade do aço é o teor de hidrogênio no produto final. A presença deste elemento no aço é considerada sempre prejudicial a ele (FUJII *et al.*, 2003), e é uma causa comum de defeitos, tais como trincas, pontos concentrados de gás e fragilização do aço (HURST; VERGAUWENS, 2004). Quando presente em níveis altos, de aproximadamente 10 ppm, pode até resultar no rompimento da casca de aço solidificada durante o processo de lingotamento contínuo (MISRA; LI; SOHN, 2009).

Para diminuir o teor deste elemento no aço, pode-se realizar uma etapa de desgaseificação do aço líquido durante o processo de refino secundário (CELIBERTO, 2004) e/ou a desgaseificação do aço sólido por tratamento térmico. Dentre as duas etapas citadas, a mais lenta e de mais alto custo é a segunda. Por este motivo, a desgaseificação mais difundida nas usinas siderúrgicas é a desgaseificação no refino secundário. Ela pode reduzir os teores de hidrogênio a menos de 1,5 ppm no aço.

Porém, após a desgaseificação, pode ocorrer indesejadamente uma captura - também chamada de *pick-up* - de hidrogênio pelo aço. Por este motivo, muitas vezes a etapa de desgaseificação não é suficiente para atender as especificações de qualidade do produto em relação ao teor de hidrogênio, e a adição de etapas de recozimento, desvio (alteração de aplicação) ou até sucateamento do aço se torna necessária.

Devido às razões acima citadas, uma opção apropriada para reduzir o tempo e os gastos do processo siderúrgico é diminuir a captura de hidrogênio pelo aço, identificando e controlando as fontes potenciais do elemento para o metal.

Algumas das fontes de hidrogênio conhecidas e utilizadas durante o refino secundário são: sucatas de aço, escorificantes e escórias, ferro-ligas e materiais recarburantes (HENRIQUES; ARAÚJO; OLIVEIRA, 2010; HURST; VERGAUWENS, 2004). O contato do aço com refratários e com escórias úmidas ou expostas à atmosfera também contribui para o aumento do teor de hidrogênio no metal, assim como a sua exposição

direta à atmosfera, como acontece na abertura de olho da escória durante a injeção de gás inerte pelo fundo da panela, e no vazamento do aço (FUJII *et al.*, 2003).

Torna-se, então, clara a necessidade de conhecer e otimizar o uso das fontes de hidrogênio no refino secundário.

Uma das formas de entender a ocorrência do *pick-up* de hidrogênio e prever sua magnitude é por meio de uma modelagem termodinâmica computacional. Ela é uma abordagem de baixo custo se comparada com abordagens experimentais, e pode ser validada comparando os resultados obtidos dessa forma com os dados obtidos em medidas de processos rotineiros em plantas de produção de aço. Além disso, a modelagem termodinâmica computacional fornece informações importantes sobre as variáveis do processo, possibilitando variar as condições iniciais e de contorno de maneira rápida.

1.3 Objetivos do trabalho

Este trabalho aborda a influência da escória úmida no teor de hidrogênio do aço durante o processo de refino secundário. O objetivo geral é quantificar a influência de diferentes escórias no *pick-up* de hidrogênio pelo ferro líquido, empregando um *software* de simulação termodinâmica.

Ao realizar a quantificação citada, foram objetivos específicos do trabalho:

- i) calcular a solubilidade da água em sistemas de escórias ternárias CaO-MgO-SiO₂ e quaternárias CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃;
- ii) analisar o efeito de diferentes pressões parciais de água na atmosfera sobre a quantidade de água absorvida pelas escórias;
- iii) analisar a dependência do teor de hidrogênio no ferro com a quantidade de água nas escórias;
- iv) desenvolver uma metodologia de utilização do *software* de simulação termodinâmica, com a finalidade de atingir os objetivos geral e específicos estabelecidos.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, são abordados os temas relevantes ao entendimento do comportamento das escórias e do aço em relação à incorporação de hidrogênio. Também são brevemente descritos os modelos matemáticos nos quais se baseia o *software* de simulação termodinâmica FactSage para o cálculo de quantidade de hidrogênio na escória e no aço.

2.1 Fundamentos termodinâmicos

Alguns conceitos termodinâmicos devem ser tratados a fim de compreender os fundamentos empregados na previsão da viabilidade das reações químicas de um sistema, conforme sua composição, pressão e temperatura.

Considerando um sistema fechado contendo l mols do composto químico A e m mols do composto químico B , sendo as espécies atômicas de A comuns às de B , a seguinte reação química (Equação 1) pode acontecer:



Esta reação acontecerá espontaneamente da esquerda para a direita ou da direita para a esquerda na Equação 1, dependendo da energia disponível para a realização do trabalho de formação de B a partir de A ou vice-versa até que o estado de equilíbrio seja atingido. Esta energia disponível é calculada através da variação da energia de Gibbs (ΔG) em um processo, que é a diferença entre as energias de Gibbs dos produtos e dos reagentes da reação (CAMPOS, 1985; LÚCIO, 1981).

A definição da energia de Gibbs G do sistema é:

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (2)$$

onde: H é a entalpia do sistema; U é a energia interna do sistema; S é a entropia do sistema; e P , V e T são respectivamente a pressão, o volume e a temperatura do sistema.

Da diferenciação da definição de energia de Gibbs, é obtida a Equação 3, para um processo reversível em um sistema de composição variável, podendo este ser um sistema aberto ou um sistema fechado em que ocorrem reações químicas (PERRY; CHILTON, 1980):

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3)$$

onde μ_i é o potencial químico do componente i e n_i é o número de mols da espécie química i na solução ou na mistura. O equilíbrio de um sistema é atingido quando a função da energia de Gibbs do sistema, em função de T , P e n_i , atinge seu valor mínimo.

É importante observar que a Equação 3 é válida para o caso em que se considera apenas os trabalhos mecânico e químico na energia interna do sistema. A contribuição de outros trabalhos, como o elétrico, é ignorada. Em condições de pressão e temperatura constantes, tem-se da Equação 3 que:

$$\left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \mu_i \quad (4)$$

O termo do lado esquerdo da Equação 4 também é definido como sendo a energia de Gibbs parcial molar da espécie química i , ou \bar{G}_i . A partir da integração da Equação 3, considerando constantes a pressão, a temperatura do sistema, e a fração molar n_j dos outros componentes (sendo $j \neq i$), tem-se a Equação 5 para a energia de Gibbs do sistema:

$$G = \sum_i \bar{G}_i \cdot n_i \quad (5)$$

Para uma mistura de gases, a energia de Gibbs parcial molar \bar{G}_i da espécie química i a temperatura constante é:

$$\bar{G}_i = G_i^0 + RT \ln \left(\frac{P_i}{P_i^0} \right) \quad (6)$$

onde R é a constante universal dos gases; G_i^0 é a energia de Gibbs da espécie química i no estado padrão; P_i^0 é a pressão parcial do gás i em equilíbrio com seu estado padrão; e P_i é a pressão parcial do gás i na mistura. Generalizando a Equação 6 para n_i mols da espécie química i na mistura de gases:

$$n_i \bar{G}_i = n_i G_i^0 + RT \ln \left(\frac{P_i}{P_i^0} \right)^{n_i} \quad (7)$$

Em uma solução homogênea líquida ou sólida, foi convencionalmente designar atividade termodinâmica do elemento diluído a_i como a razão definida da seguinte forma (CAMPOS, 1985; TURKDOGAN, 1996):

$$a_i = \left(\frac{P_i}{P_i^0} \right) \quad (8)$$

onde P_i é a pressão parcial de vapor do componente i em equilíbrio com a solução, a uma temperatura T ; e P_i^0 é a pressão parcial de vapor do componente i em equilíbrio com seu estado padrão, à mesma temperatura T . A Equação 8 considera que o vapor sobre a solução é ideal. Caso o vapor não seja um gás ideal, a atividade é expressa em termos da fugacidade do componente i na solução e da fugacidade do componente i puro.

Portanto, para n_i mols da espécie química i em uma solução homogênea líquida ou sólida:

$$n_i \bar{G}_i = n_i G_i^0 + RT \ln(a_i)^{n_i} \quad (9)$$

onde G_i^0 é a energia de Gibbs do componente i no seu estado padrão.

Sendo a energia de Gibbs uma função de estado, sua variação é determinada apenas pela diferença entre os estados final e inicial do sistema. No caso da reação química expressa na Equação 1, se a temperatura do processo é mantida constante, então a variação da energia de Gibbs para esta reação é:

$$\Delta G = m \bar{G}_B - l \bar{G}_A = m G_B^0 - l G_A^0 + RT \ln(a_B)^m - RT \ln(a_A)^l \quad (10)$$

Porém, no equilíbrio, sob pressão e temperatura constantes em um sistema de composição química constante:

$$\Delta G = 0 \quad (11)$$

e, portanto,

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_B^m}{a_A^l} \quad (12)$$

O valor de ΔG^0 de uma reação química pode ser encontrado ou calculado através de tabelas de dados termodinâmicos.

2.1.1 Soluções multicomponentes

Quando se trata termodinamicamente da diluição de uma (ou mais) substância(s) em outra, deve-se considerar a possibilidade de ocorrência de interações entre estas substâncias. As interações de um soluto com os outros solutos e do soluto com o solvente podem ser consideradas no cálculo da variação da energia de Gibbs através dos termos de atividade dos componentes da solução. A atividade é comumente referida como sendo a concentração do componente i corrigida para as interações de atração ou repulsão com os outros componentes (FUNDAMENTALS, 2005).

Se não houver interações entre os componentes, a solução é ideal e a atividade do componente i é igual à sua fração molar na solução, para qualquer composição e temperatura. No entanto, para a maioria dos solutos em soluções metálicas e de escórias, esta atividade apresenta um comportamento com forte desvio do comportamento ideal (TURKDOGAN, 1996), o que significa que existem interações entre os componentes da solução.

Em uma solução multicomponente em que C é o solvente e i, j, k, \dots, n são os solutos, a atividade do soluto i pode ser expressa por:

$$a_i = \gamma_i \cdot X_i \quad (13)$$

quando o estado padrão adotado é o raoultiano, ou por:

$$a_i = f_i \cdot [\%i] \quad (14)$$

quando o estado padrão adotado é o henriano a 1% de massa do soluto na solução. Nas Equações 13 e 14, a concentração do soluto i na solução é expressa pela sua fração molar X_i ou pelo seu percentual em massa $[\%i]$, respectivamente. γ_i é o coeficiente de atividade do soluto i (no sistema raoultiano), uma função que considera a interação deste soluto consigo mesmo e com as outras espécies químicas contidas na solução; no sistema henriano, o coeficiente de atividade do soluto i é expresso por f_i .

A utilização de um ou outro estado de referência (sistema raoultiano ou henriano) depende do que é mais conveniente para uma dada situação. Comumente o sistema henriano de atividades é adotado para descrever solutos no ferro, enquanto o sistema raoultiano é adotado para descrever os óxidos na escória (ADAMIAN, 1985).

2.1.2 Cálculo de γ_i e f_i em soluções infinitamente diluídas

Considerando uma solução infinitamente diluída multicomponente, a concentração do solvente (C) tende a 1 ($X_C \rightarrow 1$) e as concentrações dos solutos tendem a zero ($X_i, X_j, \dots \rightarrow 0$). Neste caso, o coeficiente de atividade do soluto i no sistema raoultiano de referência, em uma aproximação de primeira ordem para os parâmetros de interação, pode ser determinado pela seguinte equação (Modelo de Wagner):

$$\ln\gamma_i = \ln\gamma_i^0 + \varepsilon_i^i \cdot X_i + \varepsilon_i^j \cdot X_j + \varepsilon_i^k \cdot X_k + \dots + \varepsilon_i^n \cdot X_n \quad (15)$$

onde γ_i^0 é o coeficiente raoultiano de atividade do soluto i infinitamente diluído na solução binária composta por i e C ; e os valores de ε são constantes. ε é chamado de coeficiente de interação do soluto, e ε_i^j é o efeito do elemento de liga j no coeficiente de atividade do soluto i (TURKDOGAN, 1996). ε_i^j é definido pela Equação 16 quando $X_C \rightarrow 1$:

$$\varepsilon_i^j = \left(\frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial X_j} \right) \quad (16)$$

O coeficiente de interação do soluto pode ser determinado a partir de experimentos ou de outros coeficientes de interação oriundos de experimentos (ADAMIAN, 1985).

Na Equação 15, o coeficiente de atividade do soluto i pode ser descrito por uma aproximação de primeira ordem dos parâmetros de interação porque os solutos estão infinitamente diluídos na solução, e os termos de ordem maior das concentrações dos solutos ficariam muito próximos de zero, agregando valores negligenciáveis ao valor de $\ln\gamma_i$.

O coeficiente de atividade dos solutos também pode ser expresso em termos das porcentagens em massa ($[\%i]$) dos solutos na solução, no sistema henriano de atividades. Neste caso, o coeficiente de interação do soluto está em um novo sistema de referência e é expresso por e quando $[\%j] \rightarrow 0$:

$$e_i^j = \frac{\partial \log f_i}{\partial [\%j]} \quad (17)$$

Novamente, em uma aproximação de primeira ordem:

$$\log f_i = \sum_{x=i}^n e_i^x \cdot [\%x] \quad (18)$$

É possível converter os coeficientes de interação de um sistema de referência para o outro através da seguinte equação (GASKELL, 1940):

$$e_i^j = \varepsilon_i^j \cdot \frac{\{M_C/[100 \cdot \ln(10)]\}}{M_j} \quad (19)$$

onde M_C é a massa molar do solvente e M_j é a massa molar do elemento j .

2.1.3 Cálculo de γ_i em soluções diluídas

No caso de concentrações mais altas dos solutos, quando estes não estão infinitamente diluídos na solução, o formalismo termodinâmico comumente utilizado é o Formalismo Unificado do Parâmetro de Interação (*Unified Interaction Parameter Formalism*) (PELTON; BALE, 1986), também chamado de Formalismo Unificado. Este formalismo propõe a adição de um termo no lado direito da Equação 15, referente ao coeficiente de atividade do solvente (γ_{solv}). Considerando também os termos de ordem maior (além dos termos de primeira ordem), para os coeficientes de interação dos solutos em função da fração molar destes solutos, tem-se:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = \ln \gamma_{solv} + \ln \gamma_i^0 + \sum_{x=i}^n \varepsilon_i^x \cdot X_x + \sum_{x,y=i}^n \varepsilon_i^{xy} \cdot X_x \cdot X_y \\ + \sum_{x,y,z=i}^n \varepsilon_i^{xyz} \cdot X_x \cdot X_y \cdot X_z + \dots \end{aligned} \quad (20)$$

onde γ_{solv} é determinado por:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{solv} = -\frac{1}{2} \sum_{x,y=i}^n \varepsilon_x^y \cdot X_x \cdot X_y - \frac{2}{3} \sum_{x,y,z=i}^n \varepsilon_x^{yz} \cdot X_x \cdot X_y \cdot X_z \\ - \frac{3}{4} \sum_{x,y,z,w=i}^n \varepsilon_x^{yzw} \cdot X_x \cdot X_y \cdot X_z \cdot X_w - \dots \end{aligned} \quad (21)$$

e os parâmetros ε_i^x , ε_i^{xy} , ε_i^{xyz} , etc. podem ser chamados de parâmetros de interação de ordem primeira, segunda, terceira, etc., respectivamente.

Este formalismo, proposto por Pelton e Bale (1986), considera os parâmetros de segunda ordem e de ordens maiores, pois os solutos podem possuir concentrações finitas na solução e esses termos podem não ser negligenciáveis. Porém, a Equação 20 é reduzida à Equação 15 quando os solutos estão infinitamente diluídos, preservando a mesma notação e os mesmos valores para os parâmetros. Portanto, o Formalismo Unificado pode ser usado

tanto para soluções multicomponentes de diluição infinita quanto para soluções multicomponentes de diluição finita (PELTON; BALE, 1990).

2.2 A solubilidade do hidrogênio no aço

Neste item serão brevemente discutidos os principais fatores de influência da solubilidade do hidrogênio no aço. A quantidade de hidrogênio dissolvida no metal depende das propriedades do mesmo – como temperatura, estado físico (líquido ou sólido), estrutura cristalina e teor de elementos de liga - e da pressão parcial de gás hidrogênio ou de vapor de água na atmosfera com a qual está em contato.

Considerando um sistema fechado como o ilustrado na Figura 2, composto por (i) uma atmosfera com determinada pressão de H_2 gasoso e (ii) hidrogênio diluído no ferro, a seguinte reação química de dissociação (ou formação) do H_2 pode acontecer:



onde $[H]$ representa o hidrogênio dissolvido no ferro.

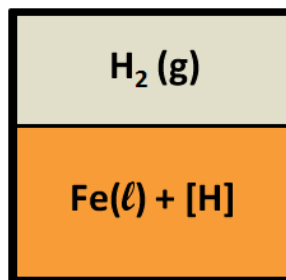


Figura 2: Representação de um sistema fechado composto por gás hidrogênio e ferro líquido com hidrogênio dissolvido.

Quando esta reação química estiver no equilíbrio, é estabelecida a seguinte relação (análoga à Equação 12):

$$\Delta G^0 = -RT \ln(a_{[H]}) + RT \ln(P_{H_2})^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

A fim de calcular a atividade henriana do hidrogênio diluído no ferro, é necessário o conhecimento do valor de f_H . Sendo o hidrogênio o único soluto presente no solvente ferro, da Equação 18 é possível perceber que à medida que a quantidade do soluto dissolvido na solução ($[%H]$) se aproxima de zero, o valor de f_H se aproxima da unidade (já que e_H^H é constante). Utilizando então $f_H = 1$, é possível fazer uma previsão para a quantidade de hidrogênio diluída no ferro dependendo da pressão parcial de H_2 na atmosfera e da temperatura do sistema:

$$[%H] = e^{\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right)} \cdot \sqrt{P_{H_2}} \quad (24)$$

Partindo da Equação 24, é possível calcular a influência da temperatura na quantidade de hidrogênio contido no ferro em equilíbrio com uma pressão parcial de H_2 gasoso de 1 atm ($\approx 101,3$ kPa), como ilustrado na Figura 3 (TURKDOGAN, 1996). A Figura 3 também mostra o efeito da dependência da solubilidade do hidrogênio no ferro com o estado líquido e com o estado sólido do metal. No estado sólido, o ferro pode assumir estruturas cristalinas diferentes, que também influenciam no teor de hidrogênio contido no ferro: a estrutura cúbica de corpo centrado (ccc), representada pelo ferro α e δ (ferrita), e a estrutura cúbica de face centrada (cfc), representada pelo ferro γ (austenita).

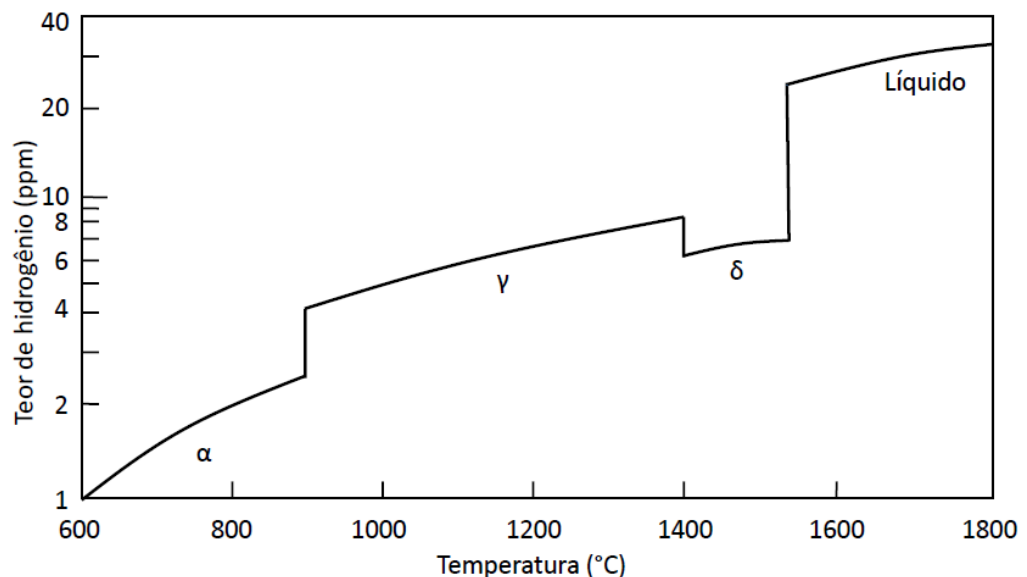


Figura 3: Efeito da temperatura na solubilidade do hidrogênio no ferro ou em aços de baixa liga, sob pressão de 1 atm ($\approx 101,3$ kPa) de H_2 . Fonte: Turkdogan, 1996.

Os efeitos dos elementos de liga no ferro também podem aumentar ou diminuir a solubilidade do hidrogênio conforme o elemento adicionado, alterando o valor do coeficiente henriano de atividade do hidrogênio no ferro, f_H . Este efeito pode ser observado no ferro líquido através da Figura 4 (FUWA; BAN-YA; ISHII, 1978).

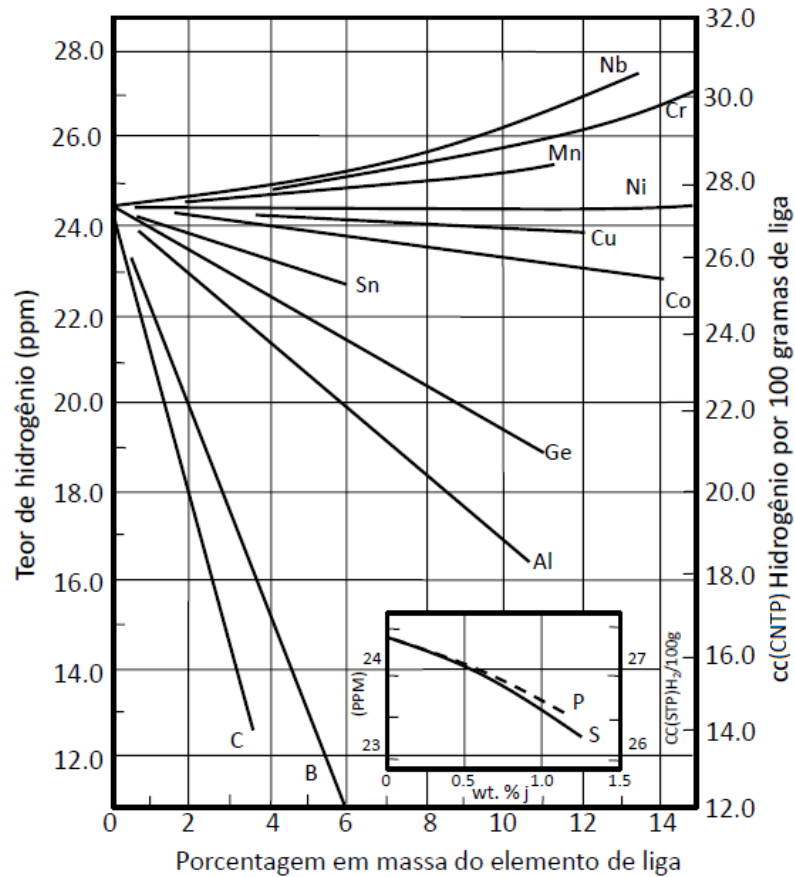


Figura 4: Influência do teor de elemento de liga no ferro na solubilidade do hidrogênio, a temperatura de 1600 °C e pressão parcial de 1 atm ($\approx 101,3$ kPa) de gás H_2 . Fonte: Fuwa, Ban-Ya e Ishii (1978); adaptado pelo autor.

O hidrogênio na forma molecular H_2 é encontrado no ar atmosférico em pressões parciais muito baixas, de aproximadamente $5,5 \cdot 10^{-07}$ atm ($\approx 55,7$ mPa) (NASA, 2010). Isso significa que o gás H_2 é uma fonte muito pequena de hidrogênio para o banho. Deve-se considerar então uma fonte de hidrogênio mais abundante na atmosfera, que é a água em forma de vapor. A água se dissolve no aço conforme a reação na Equação 25 (CAMPOS, 1985; TURKDOGAN, 1996):



Tendo atingido o equilíbrio, a Equação 11 é válida e, portanto,

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{a_O \cdot a_H^2}{P_{H_2O}} \quad (26)$$

Aplicando a definição dada na Equação 14 à Equação 26:

$$\ln[\%H] = \frac{1}{2} \ln \frac{P_{H_2O}}{[\%O]} - \frac{1}{2} \frac{\Delta G^0}{RT} - \ln(f_H \cdot f_O^{1/2}) \quad (27)$$

A Equação 27 mostra que a absorção direta do hidrogênio pelo aço será maior em dias mais úmidos, quando há maior pressão parcial de vapor de água na atmosfera, e em aços com baixos teores de oxigênio (CAMPOS, 1985). A Figura 5 mostra as concentrações de hidrogênio e oxigênio no ferro líquido a 1600 °C, em equilíbrio com uma atmosfera composta por uma mistura de H₂ e H₂O a 1 atm (≈101,3 kPa) de pressão.

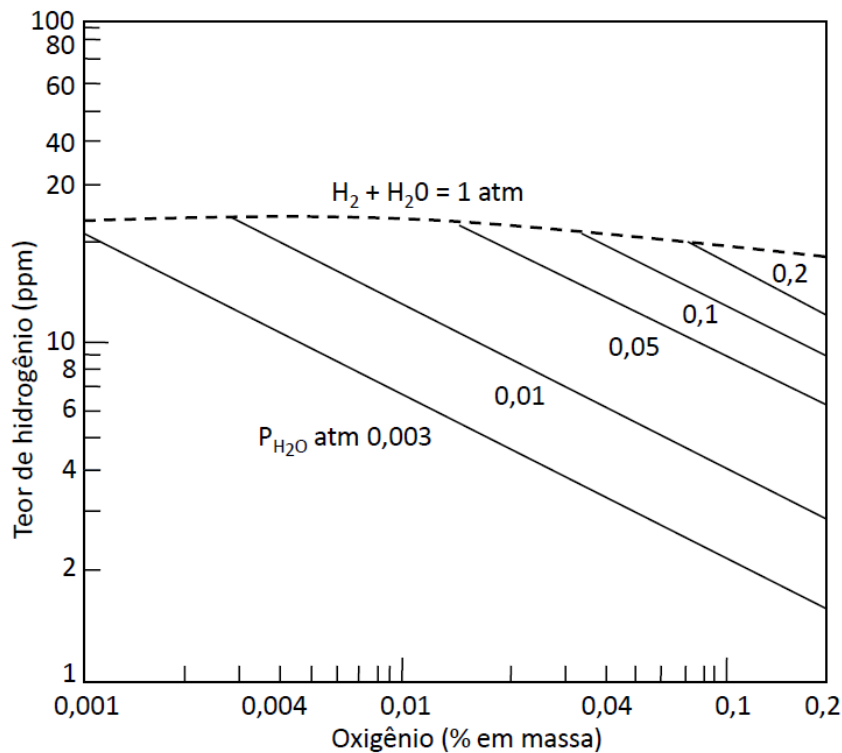


Figura 5: Teores de hidrogênio e oxigênio no ferro líquido a 1600 °C em equilíbrio com uma atmosfera de composição indicada da mistura H₂-H₂O. Fonte: Turkdogan, 1996.

É possível perceber, na Figura 5, que o aumento do teor de hidrogênio no ferro é mais favorecido pela presença de água em forma de vapor na atmosfera do que pela presença de gás H_2 na atmosfera.

2.3 Difusão e defeitos causados pelo hidrogênio no aço – contexto geral

Os efeitos prejudiciais do hidrogênio no aço se devem ao comportamento da sua solubilidade (DEKKERS *et al.*, 2004). À medida que o aço líquido é resfriado, a solubilidade do hidrogênio diminui, como visto anteriormente na Figura 3. Durante a solidificação do aço, o hidrogênio se acumula nas regiões líquidas interdendríticas (SERRA; SCAL; FERREIRA, 2010), formando pontos concentrados de hidrogênio. Este fenômeno é ilustrado na Figura 6.

Os átomos de hidrogênio acumulados nas regiões interdendríticas podem formar moléculas de gás hidrogênio diatômico. Estas moléculas formam bolhas de gás, que expulsam o líquido remanescente nas regiões interdendríticas para as regiões vizinhas (TURKDOGAN, 1996). Por conseguinte, ocorre a formação de poros e bolhas de gás no aço solidificado, que induzem trincas e perda de qualidade do produto (SERRA; SCAL; FERREIRA, 2010).

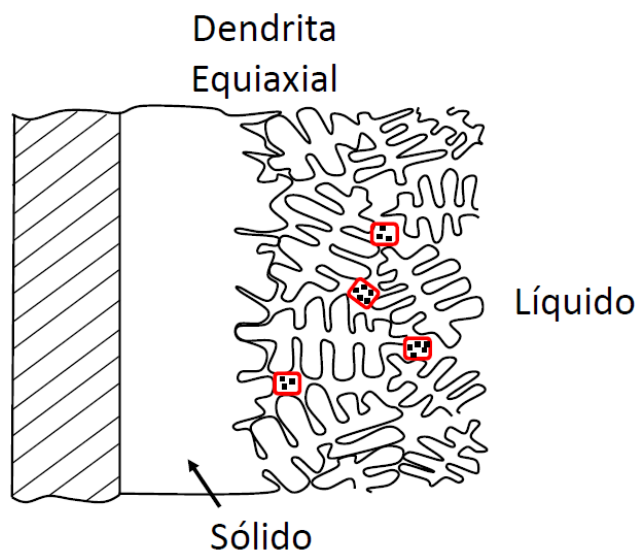


Figura 6: Acúmulo de hidrogênio nas regiões interdendríticas. Fonte: Serra, Scal e Ferreira (2010); provavelmente adaptado de Flemings (1997).

A Tabela 2 (TURKDOGAN, 1996) mostra a pressão exercida pelas bolhas de H₂ formadas dentro do aço, conforme a quantidade de hidrogênio presente nele. Essa tabela é baseada em um caso limite, onde o resfriamento do aço é muito rápido e não há difusão de hidrogênio para fora dele. Através da Tabela 2 é possível observar quão deletéria pode ser a presença do hidrogênio no aço, visto que o aço pode não conseguir suportar as altas pressões das bolhas de H₂ e acabar cedendo à formação de trincas em seu interior.

Tabela 2: Pressão das bolhas de H₂ formadas no aço, conforme quantidade de hidrogênio presente no aço sólido.

	Temperatura (°C)	Pressão de H ₂ (atm)		
		2 ppm H	4 ppm H	8 ppm H
Fe γ	1400	0,058	0,23	0,9
	1100	0,12	0,48	1,9
	900	0,23	0,92	3,7
Fe α	900	0,58	2,33	9,3
	700	1,83	7,3	29,2
	500	10,4	41,6	166,5

Fonte: Turkdogan, 1996.

Durante o processo de lingotamento contínuo, os problemas causados pelo hidrogênio acontecem em aços com teores de hidrogênio a partir de aproximadamente 10 ppm (MISRA; LI; SOHN, 2009; KAJITANI *et al.*, 2008). Dentro do molde de lingotamento contínuo, o hidrogênio se difunde do aço para a camada de pó fluxante, causando porosidade nesta camada. A porosidade do pó fluxante inibe a capacidade de lubrificação do aço e a transferência de calor pelo molde (DEKKERS *et al.*, 2004; MISRA; LI; SOHN, 2009). Como consequência, pode haver o colamento da casca de aço solidificada ao molde e o rompimento desta casca, permitindo o vazamento do aço líquido contido no seu interior. Este fenômeno também é conhecido como *breakout* por colamento induzido pelo hidrogênio (*hydrogen-induced sticker breakout*).

A presença de hidrogênio no aço pode ser causa de defeitos mesmo quando o aço está sólido. Devido ao seu tamanho, o átomo de hidrogênio pode se difundir através do reticulado cristalino do aço. Ele tende a se acumular em áreas de tensão, como, por exemplo, ao redor das inclusões do aço ou de contornos de grão. O acúmulo de átomos de

hidrogênio pode dar início à formação de bolhas de gás H₂, fenômeno que pode resultar na formação de trincas no aço (HENRIQUES, 2010).

As trincas também podem ser originadas durante a laminação dos aços, devido à formação de carepa na área interna dos poros presentes na superfície do metal (SERRA; SCAL; FERREIRA, 2010).

O controle do teor de hidrogênio no aço torna-se, portanto, indispensável nas usinas siderúrgicas quando se deseja que defeitos, como os acima citados, sejam evitados nos processos de produção e nos produtos finais siderúrgicos. O nível de hidrogênio no aço pode ser diminuído através de etapas de desgaseificação. No entanto, em adição à desgaseificação, é importante o conhecimento das fontes potenciais de hidrogênio para o aço, para que a menor quantidade possível de hidrogênio seja fornecida ao metal durante o processo siderúrgico.

2.4 A incorporação do hidrogênio no aço através de escórias

Em plantas siderúrgicas, é possível observar que alguns aços saem da desgaseificação apresentando níveis de hidrogênio bastante baixos, mas antes de irem para o lingotamento estão com níveis altos de hidrogênio. Este *pick-up* de hidrogênio após a desgaseificação pode ser, em parte, devido aos ajustes de composição realizados antes do envio do aço ao lingotamento, e em parte devido à umidade contida na escória.

No final da desgaseificação, o teor de hidrogênio na escória é mais alto que o teor previsto no equilíbrio entre metal e escória, fazendo com que a escória continue sendo uma fonte de hidrogênio para o metal líquido mesmo após o processo de desgaseificação. O acontecimento deste fenômeno – cuja possível explicação é que a cinética de desidrogenação do aço é rápida em comparação com a cinética de desidrogenação da escória (DOR *et al.*, 1988) – é um dos contribuintes para que a quantidade de hidrogênio no aço a ser lingotado esteja acima da quantidade especificada para a qualidade.

Tendo em vista o problema explicitado, esta seção trata das escórias de aciaria e da solubilidade da água nas mesmas.

2.4.1 Aspectos gerais de escórias siderúrgicas de aciaria

Durante a elaboração do aço na aciaria, é importante adicionar elementos escorificantes sobre o aço líquido. Estes elementos, juntamente com elementos contidos no aço líquido, formam uma camada de escória que sobrenada o aço devido à imiscibilidade (COUDURIER; HOPKINS; WILKOMIRSKY, 1978) e diferença de densidade entre as duas fases (MOURÃO, 2007). A escória desempenha diversas funções no processo de refino dos aços, mostrando presença fundamental no processo. Entre suas funções, pode-se citar as seguintes (RIZZO, 2006):

- i) proteger o aço da atmosfera, impedindo a incorporação de gases para dentro do aço e reduzindo as perdas térmicas do banho;
- ii) remover impurezas do aço;
- iii) remover ou modificar inclusões do aço líquido.

As escórias são tipicamente compostas pelos chamados óxidos básicos e óxidos ácidos. No grupo de óxidos básicos estão os elementos químicos como CaO, MgO, MnO, FeO, etc.; e no grupo de óxidos ácidos estão os elementos químicos como SiO₂, B₂O₃, etc. (JUNG, 2006). Existem também os óxidos anfóteros, que dependendo do meio em que se encontram, agem como óxidos básicos ou ácidos. Exemplos de óxidos anfóteros são a alumina (Al₂O₃) e o dióxido de titânio (TiO₂) (IGUCHI; BAN-YA; FUWA, 1969).

As escórias metalúrgicas são comumente compostas por uma mistura de óxidos ácidos e óxidos básicos. A adição dos diferentes óxidos à escória é realizada com a finalidade de atingir as propriedades físico-químicas desejadas, como ponto de fusão, viscosidade e potencial de oxidação, por exemplo, e assim promover maior limpidez e qualidade ao aço. Também é importante obter uma escória que não ataque excessivamente os refratários, permitindo maior vida útil aos equipamentos utilizados no processo siderúrgico.

Com o objetivo de correlacionar as propriedades físico-químicas das escórias com a sua composição química, conforme a quantidade de óxidos ácidos e óxidos básicos presentes, foi adotado na metalurgia um índice de basicidade das escórias.

O índice de basicidade, também chamado apenas de basicidade, torna possível a previsão do comportamento das escórias nas usinas siderúrgicas. A basicidade é comumente definida como sendo a razão entre a fração mássica (ou molar) dos componentes básicos e a fração mássica (ou molar) dos componentes ácidos que formam a escória (PARK; HAN;

SOHN, 2011). O Slag Atlas (1995) mostra diferentes equações utilizadas na literatura para o cálculo da basicidade das escórias.

A equação mais simples para o índice de basicidade é a chamada basicidade binária, que leva em consideração apenas as frações mássicas da cal e da sílica na escória (Equação 28). Outros índices de basicidade, como a basicidade óptica, podem ser encontrados na literatura (SOMMERVILLE, 1986).

$$bas = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \quad (28)$$

As escórias de aciaria são formadas predominantemente por CaO, MgO, SiO₂ e Al₂O₃. Estas escórias também contêm óxidos de ferro e traços de outros elementos químicos (POLISSENI, 2005).

2.4.2 A Estrutura das escórias contendo sílica

O oxigênio e o silício são os elementos mais abundantes na crosta terrestre. Eles estão presentes no minério de ferro e, portanto, presentes em todo o processo de redução e refino dos aços. Durante o processo siderúrgico, o oxigênio e o silício formam combinações químicas entre si, que tendem a se aderir à escória siderúrgica. A sílica (SiO₂) e as ferro-ligas de silício também podem ser adicionadas ao processo de refino dos aços, com a finalidade de ajustar as propriedades físico-químicas da escória e aquecer o banho, respectivamente. Desta forma, todas as escórias siderúrgicas contêm uma parte importante de sílica ou outros componentes mais complexos formados por silício e oxigênio, tornando o comportamento das escórias dependente da estrutura do silicato. Isto se aplica inclusive no que diz respeito à solubilidade da água nas escórias, como será visto no Item 2.4.3.

A entidade molecular da sílica e dos silicatos é o silicato tetraédrico, SiO₄⁴⁻, onde um átomo de silício é cercado por quatro átomos de oxigênio. O silicato tetraédrico está representado na Figura 7. As proporções entre os raios iônicos dos íons de silício (Si⁴⁺) e do oxigênio (O²⁻) estão representados em escala correta na Figura 7, segundo Richardson (1974a). O raio iônico do silício possui 0,041 nm, e o do oxigênio 0,140 nm (COUDURIER; HOPKINS; WILKOMIRSKY, 1978).

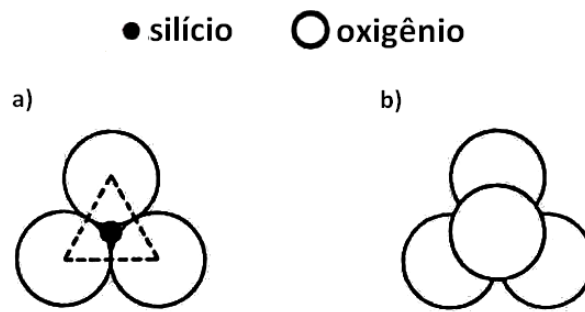


Figura 7: Representação esquemática do silicato tetraédrico. Os átomos de oxigênio estão representados em branco e os de silício em preto. **a)** Tetraedro com um oxigênio omitido para que apareça o átomo de silício. **b)** Tetraedro com os quatro átomos de oxigênio. Fonte: Richardson (1974a).

O silicato tetraédrico pode compartilhar seus átomos de oxigênio com outros silicatos. Este compartilhamento forma a sílica (SiO_2), onde cada átomo de oxigênio está ligado a dois átomos de silício. Na sílica cristalina, os grupos tetraédricos estão distribuídos em uma estrutura regular, compartilhando todos os átomos de oxigênio (Figura 8a) com os grupos vizinhos. Na sílica fundida ou vítrea, a estrutura apresenta distorções na rede, e os silicatos tetraédricos são agrupados de forma irregular (Figura 8b).

A adição de óxidos básicos à sílica fundida fornece átomos de oxigênio à rede e provoca a quebra de compartilhamento dos oxigênios do silicato. Isto gera átomos de oxigênio não compartilhados, como ilustra a Figura 9a. Os oxigênios não compartilhados são átomos de oxigênio ligados apenas a um átomo de silício. À medida que a concentração do óxido básico cresce com a sua adição à sílica, podem ser gerados íons de oxigênio livres (Figura 9b), que são átomos de oxigênio que não estão ligados à rede (RICHARDSON, 1974a; SLAG, 1995).

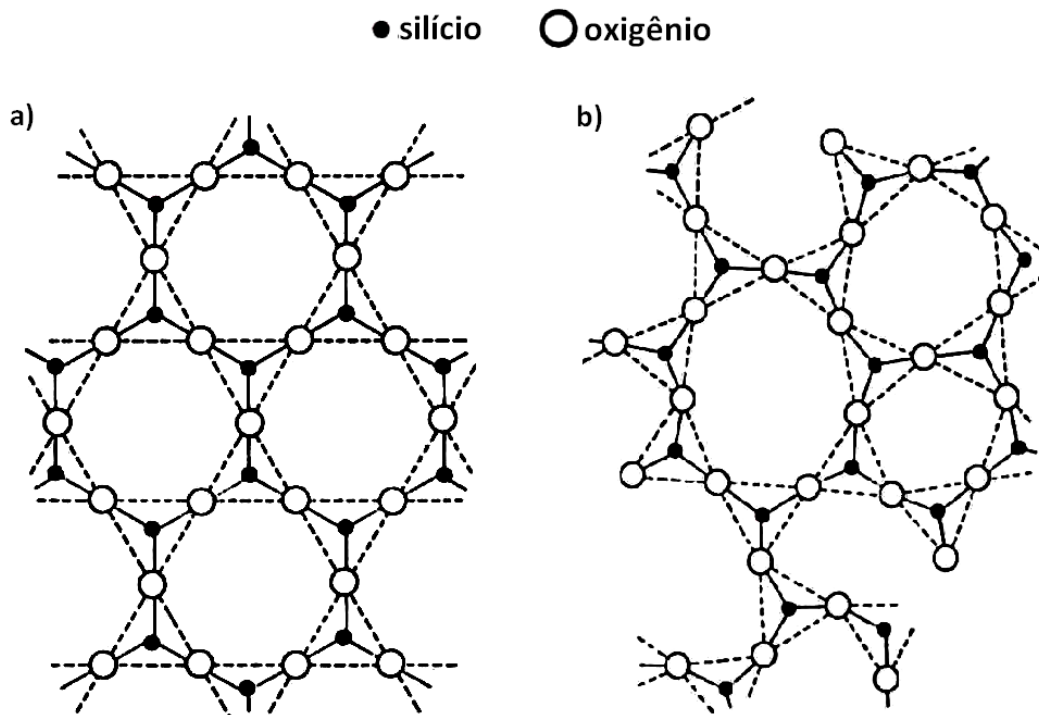


Figura 8: Representação esquemática em duas dimensões da disposição dos tetraedros na rede da sílica. **a)** Sílica cristalina. **b)** Sílica vítrea ou fundida. Fonte: Richardson (1974a).

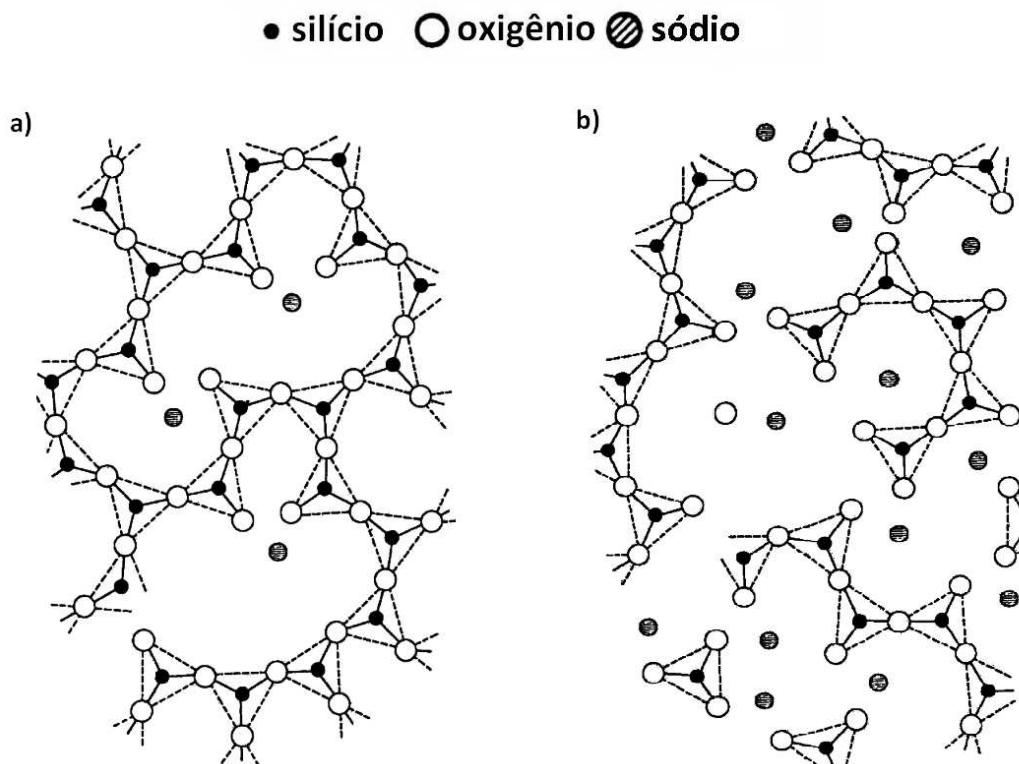


Figura 9: Representação em duas dimensões da modificação da estrutura da sílica fundida com a adição de óxidos básicos, neste caso Na_2O . **a)** Presença de íons de oxigênio não compartilhados na estrutura e íons de sódio livres. **b)** Íons de oxigênio e de sódio livres na sílica fundida. Fonte: Richardson (1974a).

2.4.3 A incorporação da água na escória

Para o caso em que o aço líquido está diretamente exposto à atmosfera, o vapor de água encontrado no ar pode ser transferido ao banho, como já foi visto anteriormente nesta revisão bibliográfica. Porém, se uma escória estiver presente entre o aço e o ar, o vapor de água pode se dissolver na escória líquida e, uma vez na escória, o hidrogênio pode ser transferido ao aço.

Diferentes autores mediram empiricamente a dissolução de vapor de água em sistemas de escórias (WALSH ET AL., 1956; KURKJIAN; RUSSEL, 1958; IGUCHI; FUWA, 1970; SOSINSKY; MAEDA; MCLEAN, 1985; SOMMERVILLE, 1986; DAYA, 1997; JO; KIM, 2000; PARK; HAN; SOHN, 2011). Estas medidas normalmente expõem a escória a uma atmosfera com temperatura e pressão parcial de água constantes, até que a solubilidade de saturação do hidrogênio tenha sido atingida. Percebeu-se que a quantidade de umidade na escória é afetada pela temperatura do sistema, pela pressão parcial de vapor de água na atmosfera e pela composição da escória.

Com o aumento da temperatura do sistema, a solubilidade da água na escória pode aumentar ou diminuir, dependendo da sua composição (KURKJIAN; RUSSEL, 1958; IGUCHI; FUWA, 1970). No entanto, para temperaturas entre 1350 °C e 1600 °C, foi observado que o efeito da temperatura na solubilidade da água nas escórias é muito pequeno ou até inexistente (WALSH ET AL., 1956; TURKDOGAN, 1983; SOSINSKY; MAEDA; MCLEAN, 1985; SOMMERVILLE, 1986; DAYA, 1997).

Quanto à pressão parcial de vapor de água na atmosfera, a umidade da escória cresce com o seu aumento. O crescimento da solubilidade da água na escória é proporcional à raiz quadrada da pressão parcial de água na atmosfera (KURKJIAN; RUSSEL, 1958; SOSINSKY; MAEDA; MCLEAN, 1985; JO; KIM, 2000).

Quanto à composição da escória, foi observado que a quantidade de água na escória depende da quantidade de óxidos ácidos e básicos na escória. É possível que a água aja como um óxido ácido em escórias altamente básicas, e como um óxido básico em escórias altamente ácidas, dependendo da extensão da polimerização da escória fluida (RICHARSON, 1974a; TURKDOGAN, 1983). Ou seja, a água pode se comportar como um óxido anfótero, dependendo da composição do silicato fundido (IGUCHI; FUWA, 1970).

Baseados em resultados de diversos experimentos, Ban-ya, Hino e Nagasaka (1993) concluíram que a umidade da escória diminui quando um óxido básico, como CaO ou um metal óxido alcalino, é adicionado a um sistema de escória ácido, como SiO₂, até que esta diminuição atinja um mínimo e passe a aumentar com o aumento da adição do óxido básico. Este efeito pode ser observado na Figura 10, que apresenta dados experimentais que relacionam a solubilidade da água na escória líquida com a basicidade binária desta escória. A Figura 10 também mostra a influência do teor de MgO na solubilidade da água na escória; com o acréscimo do teor de MgO, a solubilidade da água aumenta e o mínimo de solubilidade é deslocado para a esquerda, passando a se situar em escórias com teores de sílica cada vez maiores.

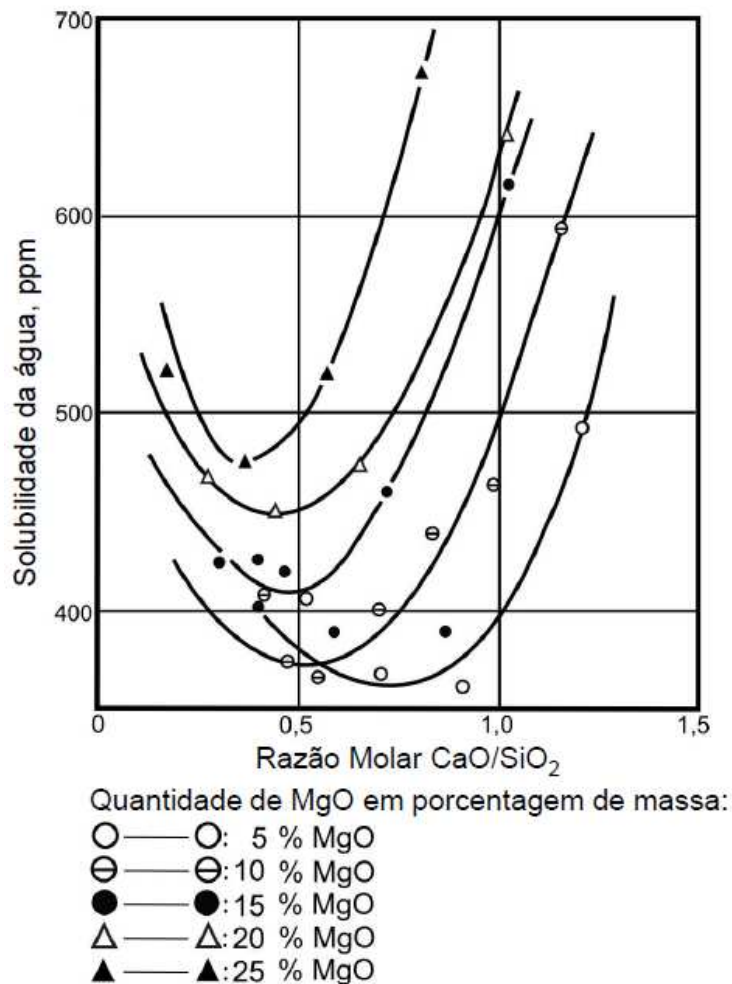


Figura 10: Solubilidade de H₂O em escórias fundidas de CaO-SiO₂-MgO a 1550°C e P_{H₂O} = 289 mmHg (0,38 atm ou 38,5 kPa) em uma atmosfera de argônio e vapor de água (Ar + H₂O). Fonte: Iguchi e Fuwa (1970).

Fukushima *et al.* (1966), *apud* Iguchi, Ban-Ya e Fuwa (1969), e Iguchi, Ban-Ya e Fuwa (1969) estudaram o efeito da adição de diversos óxidos na solubilidade da água em escórias líquidas compostas por CaO e SiO₂. Estes autores realizaram experimentos expondo as escórias a uma pressão parcial de vapor de água de 289 mmHg (≈0,38 atm ou 38,5 kPa), com temperatura constante durante os experimentos. A Figura 11 mostra o efeito da adição de óxidos ácidos (B₂O₃, P₂O₅, e GeO₂) e anfóteros (Al₂O₃ e TiO₂) em escórias ácidas a 1500 °C, cuja basicidade binária (razão molar de cal por sílica) era de 0,63. A Figura 12 mostra o efeito da adição dos mesmos óxidos em escórias básicas a 1550 °C, com razão molar de cal por sílica de 1,3.

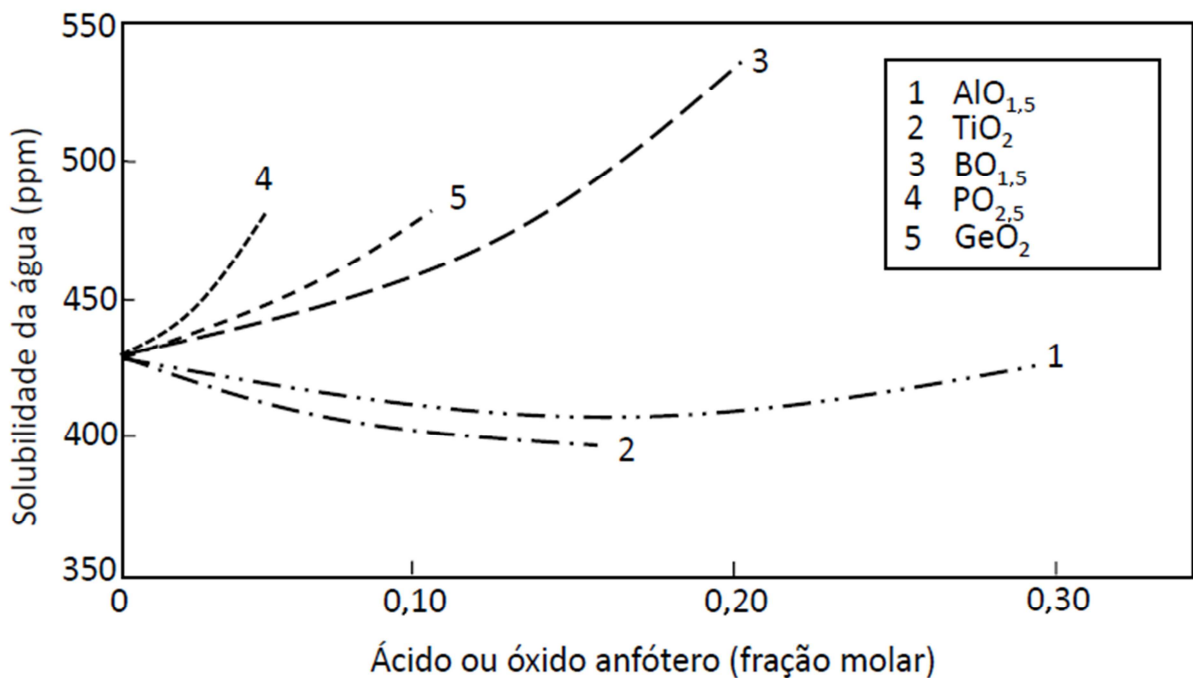


Figura 11: Solubilidade da água em escórias líquidas de CaO-SiO₂ em função da adição de óxidos ácidos ou anfóteros à escória, a 1500°C e razão molar de cal por sílica de 0,63. Fonte: Fukushima *et al.* (1966), *apud* Iguchi, Ban-Ya e Fuwa (1969).

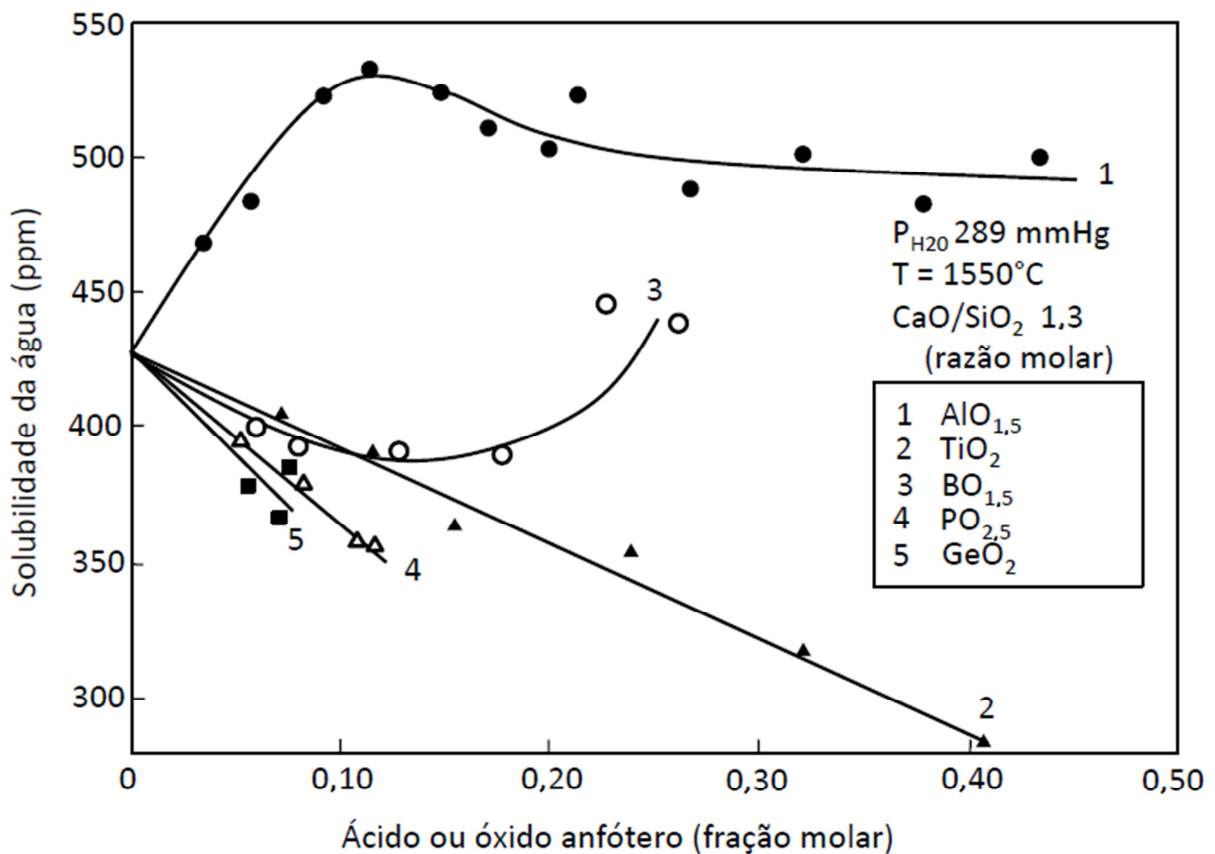
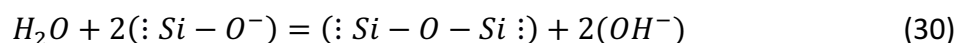
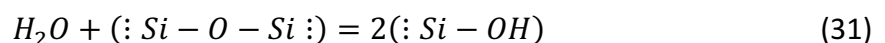


Figura 12: Solubilidade da água em escórias líquidas de CaO-SiO_2 em função da adição de óxidos ácidos ou anfóteros à escória. Fonte: Iguchi, Ban-Ya e Fuwa (1969).

Devido à relação de dependência observada experimentalmente entre a umidade da escória e a basicidade da mesma, acredita-se que os mecanismos de dissociação do vapor de água na escória aconteçam de duas formas diferentes. Para o caso de uma escória básica, o vapor de água da atmosfera reage com um íon de oxigênio da escória, e se dissocia formando um íon hidroxila, segundo as Equações 29 e 30 (RICHARDSON, 1974b):



No caso de uma escória ácida, o vapor de água da atmosfera reage com um oxigênio compartilhado da escória e quebra a estrutura de ligação da molécula, formando um radical hidroxila, conforme a reação na Equação 31:



Generalizando, pode-se escrever a Equação 32 tanto para escórias básicas como para escórias ácidas (TURKDOGAN, 1983):



onde O^* representa o átomo de oxigênio livre (não-ligado) ou ligado a outro(s) átomo(s) por uma ou duas ligações, e OH^* está ligado ao silício ou está na escória como um íon livre.

Kurkjian e Russel (1958) investigaram a solubilidade da água em diversos silicatos alcalinos líquidos. A Figura 13 mostra uma curva que expressa a soma das contribuições dos mecanismos de dissolução de água nas escórias, tanto para escórias ácidas quanto para escórias básicas. A contribuição da reação de dissolução de água em escórias ácidas está representada por "equação 1" na Figura 13; as reações de dissolução de água em escórias básicas estão representadas por "equação 2 ou 3" na Figura 13. Nesta mesma figura, a fração de massa de água contida na escória está representada em função da fração de mols de óxidos de metais alcalinos adicionados à sílica fundida.

Poucos autores investigaram a solubilidade da água em escórias do sistema quaternário $CaO-MgO-SiO_2-Al_2O_3$. Jo e Kim (2000) relataram, a partir de resultados obtidos experimentalmente com escórias do sistema $CaO-MgO-SiO_2-Al_2O_3$, o aumento da solubilidade da água em escórias básicas quando aumentado o teor de MgO destas escórias. Quanto à dependência da solubilidade da água na escória com a pressão parcial de água na atmosfera, os mesmos autores relatam que a primeira depende da raiz quadrada da segunda para o sistema de escórias estudado. Não foi encontrada na literatura correlação entre o teor de alumina e a solubilidade da água em escórias quaternárias.

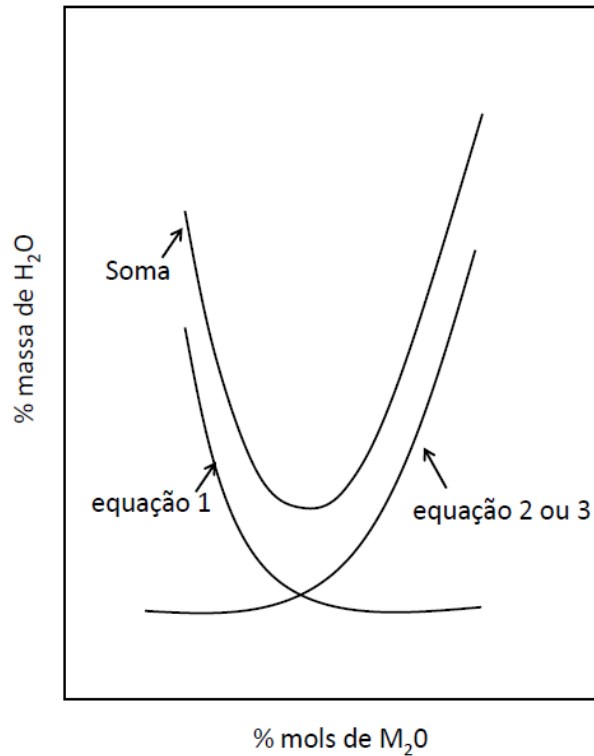
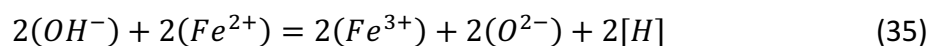
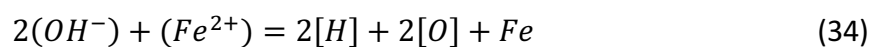
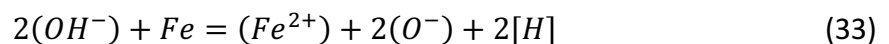
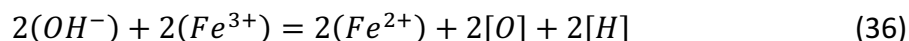


Figura 13: Curva generalizada mostrando as contribuições dos mecanismos de dissolução de água para a solubilidade total em escórias de silicatos alcalinos. A contribuição da reação de dissolução de água em escórias ácidas está representada por "equação 1"; as reações de dissolução de água em escórias básicas estão representadas por "equação 2 ou 3". Fonte: Kurkjian e Russel (1958).

2.4.4 A transferência do hidrogênio da escória úmida para o aço

A escória úmida em contato com o aço líquido pode transferir hidrogênio para o metal. Porém, não há evidências conclusivas sobre a forma exata que o hidrogênio se apresenta no aço líquido, e assume-se que ele esteja diluído na forma atômica [H] (JIANG *et al.*, 2011). Os íons ou radicais hidroxila da escória reagem com o ferro na interface metal-escória, promovendo a dissociação da hidroxila e a dissolução do hidrogênio e do oxigênio no aço. Possíveis reações de incorporação de hidrogênio ao aço são mostradas nas Equações 33 a 36 (KULIKOV; IODKOVSKII, 1985, *apud* JIANG *et al.*, 2011):





Dor *et al.* (1988) fazem uma estimativa termodinâmica do teor de hidrogênio transferido da escória para o aço, dependendo do teor de oxigênio contido neste, da pressão parcial de água na atmosfera e da temperatura do sistema. Eles concluem que um teor de água de 0,100% em massa de escória, em 10 kg de escória por tonelada de aço, corresponde a um acréscimo potencial do teor de hidrogênio do ferro líquido da ordem de 1,1 ppm após a desgaseificação do aço.

No entanto, é difícil encontrar na literatura estudos que quantifiquem a influência da composição das escórias no teor de hidrogênio no aço. Henriques (2010) e Fruehan e Misra (2005) realizaram estudos experimentais que mostraram um aumento no teor de hidrogênio no aço com a adição de cal à escória. Contudo, não foram encontrados estudos empíricos relacionando a influência dos teores de cal em conjunto com outros elementos da escória. Possivelmente, a escassez de estudos experimentais que quantificam a influência da composição da escória no teor de hidrogênio no aço está relacionada à dificuldade em isolar a contribuição exercida pelos diversos fatores e variáveis existentes em planta industrial.

2.4.5 Modelos matemáticos para escórias e aço utilizados pelo FactSage

O *software* comercial FactSage possui bases de dados que podem ser aplicadas em simulações de equilíbrio termodinâmico de sistemas de escória/aço líquido/gás (JUNG, 2006; KANG; PELTON, 2009), ao combinar o uso de uma base de dados que descreva o comportamento das escórias e uma base de dados que descreva o comportamento do aço líquido.

Apenas os modelos matemáticos incorporados ao FactSage 6.2 serão comentados, pois este foi o *software* utilizado neste trabalho.

2.4.5.1 Modelo Quase-Químico Modificado

As escórias siderúrgicas estão entre os sistemas mais complexos da metalurgia (OERTEL; SILVA, 1999). Diferentes modelos matemáticos foram desenvolvidos para calcular diagramas de fases e propriedades termodinâmicas de sistemas de óxidos multicomponentes. O Slag Atlas (1995) apresenta alguns desses modelos de forma resumida.

Entre os modelos que apresentam um bom ajuste aos dados experimentais (OERTEL; SILVA, 1999) está o Modelo Quase-Químico Modificado. Este modelo foi proposto por Pelton e Blander (1986) como modificação do Modelo Quase-Químico (FOWLER; GUGGENHEIM, 1952). Ele é descrito por equações semi-empíricas que consideram a dependência das propriedades das soluções de sistemas ordenados com a temperatura e concentração da solução.

A teoria é baseada no equilíbrio das reações químicas de combinação dos óxidos com os seus vizinhos próximos na escória. Por exemplo, se 1 e 2 são os componentes de uma escória binária, considera-se que as partículas de 1 e 2 se misturam e se realocam na estrutura semi-cristalina. As quantidades dos três tipos de par formados pelos vizinhos próximos (pares 1-1, 2-2 e 1-2) são determinadas pelas variações da energia de Gibbs associadas à formação de dois pares 1-2 a partir dos pares 1-1 e 2-2:

$$1 - 1 + 2 - 2 = 2(1 - 2) \quad (37)$$

Se esta variação de energia é zero, então a solução é uma mistura ideal. Se a variação de energia é negativa, a reação é deslocada para direita e, caso a variação de energia de Gibbs da reação seja positiva, a reação é deslocada para a esquerda. A variação da energia de Gibbs pode ser calculada através da variação da entropia e da entalpia da mistura, que dependem da composição e da configuração dos vizinhos próximos das partículas.

Esta teoria foi estendida para sistemas multicomponentes e, posteriormente, implementada, considerando também as interações da partícula com os segundos vizinhos próximos na estrutura semi-cristalina (KANG; PELTON, 2009). A partir do Modelo Quase-Químico Modificado, Kang e Pelton (2009) desenvolveram o *Quadruplet Model*¹, capaz de calcular a solubilidade de gases em escórias fundidas.

O modelo de Kang e Pelton (2009) se aplica tanto a escórias de basicidade baixa quanto a escórias de basicidade alta, e permite o cálculo da solubilidade do vapor de água nas escórias. Este modelo foi incorporado ao *software* FactSage e às suas bases de dados.

¹ No artigo original, Kang e Pelton (2009) não nomeiam o modelo desenvolvido, mas o modelo é referido como "*Quadruplet Model*" no livro *The SGTE Casebook - Thermodynamics at Work* (Second Edition, Woodhead Published Limited, 2008. Editado por K. Hack).

2.4.5.2 Modelo “M*O” associado

O comportamento dos solutos no ferro líquido é calculado no FactSage utilizando o modelo de “M*O” associado (Associate Model), descrito por Jung, Deckerov e Pelton (2004). Este modelo considera um sistema cujo solvente é o ferro e os solutos são M (um soluto metálico) e O (oxigênio). Assume-se que o solvente contenha átomos de [M] e [O] diluídos, assim como as “moléculas” (associados) M*O e M₂*O. A energia de Gibbs total da solução é calculada assumindo-se mistura aleatória de todas as espécies (Fe, [M], [O], M*O e M₂*O). Neste modelo, bons resultados têm sido obtidos ao considerar unitários os valores dos coeficientes de atividade dos solutos [O], M*O e M₂*O (JUNG, 2006):

$$f_{[O]} = f_{M^*O} = f_{M_2^*O} = 1 \quad (38)$$

Para os coeficientes de atividade do soluto M e do solvente, considera-se:

$$\ln f_{[M]} = \varepsilon_M^M X_{[M]} - \frac{1}{2} \varepsilon_M^M X_{[M]}^2 \quad (39)$$

$$\ln f_{[Fe]} = -\frac{1}{2} \varepsilon_M^M X_{[M]}^2 \quad (40)$$

Para sistemas com mais solutos, o tratamento das equações é análogo ao explicitado, mas outros coeficientes de interação dos solutos podem também ser considerados.

Para o cálculo de transferência de solutos entre o banho e a escória, as atividades dos componentes em função da composição da solução foram obtidos das bases de dados do FactSage 5.1. Estas bases de dados são baseadas em dados experimentais e no modelamento de dados coletados da literatura.

O Modelo “M*O” Associado é um caso limite simplificado do Modelo Quase-Químico Modificado (JUNG; DECTEROV; PELTON, 2004).

Capítulo 3

METODOLOGIA

O trabalho, como foi dito inicialmente, objetiva analisar e quantificar a influência de escórias no *pick-up* de hidrogênio pelo aço. Para isto, foi realizada uma análise termodinâmica da capacidade da escória de incorporar e reter umidade do ar e, posteriormente, transferi-la ao aço líquido. No entanto, não foram considerados os elementos de liga do aço.

Os estudos foram realizados com o uso do *software* comercial de simulação termodinâmica FactSage 6.2, com exceção da Simulação 5, na qual se utilizou o FactSage 6.3. As bases de dados empregadas nas simulações estão descritas no Item 3.1.

Primeiramente, foi realizado um estudo para escolher as bases de dados a serem utilizadas nas simulações. Este estudo está descrito no Item 3.2.

Após, a solubilidade da água nas escórias líquidas – nas quais foi impedida a formação de frações sólidas – ternárias CaO-MgO-SiO₂ e quaternárias CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ foi analisada, bem como a influência destas escórias no teor final de hidrogênio no ferro; a metodologia utilizada para estas análises está descrita no Item 3.3.

Por fim, foram analisadas escórias quaternárias CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ com possíveis frações sólidas, cuja metodologia se encontra no Item 3.4.

É importante ressaltar que os fenômenos cinéticos envolvidos nas reações, assim como também a validação experimental dos resultados encontrados neste trabalho, não foram previstos no projeto desta dissertação.

O trabalho foi desenvolvido integralmente no Laboratório de Siderurgia (LaSid) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), localizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da mesma universidade. Informações sobre *hardware* necessário para utilização do FactSage poderão ser encontradas no *website* do FactSage (FACTSAGE).

3.1 Bases de dados do FactSage

Duas bases de dados que descrevem soluções óxidas e duas bases de dados que descrevem ferro líquido com solutos diluídos (incluindo hidrogênio) podem ser encontradas no FactSage 6.2. Elas estão descritas a seguir, de acordo com a Documentação de Bases de Dados do FactSage (FACTSAGE):

- FACT-SLAG – base de dados FACT para soluções óxidas líquidas. Para os cálculos, os componentes considerados foram: CaO, SiO₂, MgO, H₂O, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, FeO, Fe₂O₃, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃.
- FACT-FeLQ – base de dados FACT para ferro líquido com solutos diluídos. Os componentes considerados nos cálculos foram: Fe, Ca, H, O, Si, Mg, MgO, SiO, CaO.
- FToxid-SLAGE – A base de dados FACT foi extensivamente expandida e avaliada para a versão FactSage 5.3, lançada em 2005. Ela foi dividida entre as bases de dados FToxid, FTsalt, FThall, FTmisc e FThelg. Dentre diversos subsistemas de soluções encontrados na base de dados FToxid, que é a base de dados para óxidos puros e soluções óxidas, o subsistema escolhido para as soluções óxidas foi FToxid-SLAGE. Para os cálculos, os seguintes compostos foram considerados: CaO, MgO, FeO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, H₂O, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, Fe(OH)₂, Fe(OH)₃. A indicação (FACTSAGE) é de utilização desta base de dados para teores de OH e/ou H₂O menores do que 10% em massa da solução.
- FTmisc-FeLQ - base de dados FTmisc para ferro líquido com solutos diluídos. Os componentes considerados nos cálculos foram: Fe, Al, Ca, H, O, Si, Mg, MgO, SiO, CaO, AlO, Al₂O.

O software acima citado permite computar o estado de equilíbrio de um sistema termodinâmico: seus componentes são colocados sob pressão e temperatura constantes, e a computação procede até que o equilíbrio seja atingido.

3.2 Escolha das bases de dados a serem utilizadas

Com a finalidade de decidir quais bases de dados seriam utilizadas nas simulações, foi realizado um estudo dividido em três etapas.

A primeira etapa foi a simulação da incorporação de água pela escória a partir da umidade na atmosfera. Esta simulação foi realizada para comparar os resultados obtidos com as duas bases de dados para soluções óxidas (FACT-SLAG e FToxid-SLAGE). Esta comparação teve como referência os resultados experimentais obtidos por Sosinsky, Maeda e Mclean (1985), para verificar qual das bases de dados é capaz de reproduzir resultados mais próximos dos resultados experimentais descritos na literatura. Esta etapa está descrita no Item 3.2.1.

Após, foi simulada a incorporação de hidrogênio pelo aço a partir das escórias umidificadas na etapa anterior. A simulação foi feita com as duas bases de dados para ferro com solutos diluídos (FACT-FeLQ e FTmisc-FeLQ), para que os resultados das duas bases de dados pudessem ser comparados. A descrição desta etapa é realizada no Item 3.2.2.

Finalmente, a última etapa consistiu na aplicação das bases de dados FToxid-SLAGE e FTmisc-FeLQ na umidificação de escórias e, posteriormente, na captura de hidrogênio pelo ferro a partir das escórias umidificadas, tendo como referência as condições utilizadas por Iguchi, Ban-Ya e Fuwa (1969). Esta etapa está descrita no Item 3.2.3.

3.2.1 Simulação 1: Escolha de uma base de dados para os cálculos de solubilidade da água em escórias

A escolha da base de dados a ser utilizada nas simulações de incorporação de água pela escória foi realizada através da comparação entre os dados experimentais obtidos por Sosinsky, Maeda e Mclean (1985) e os resultados numéricos obtidos com o uso do FactSage 6.2. Para esta comparação, duas bases de dados diferentes foram selecionadas: i) a base de dados FACT-SLAG; e ii) a base de dados FToxid-SLAGE.

Esta simulação reproduziu as mesmas condições utilizadas por Sosinsky, Maeda e Mclean (1985) em seus experimentos: composições de escória, temperaturas e pressões parciais de vapor de água na atmosfera. Sosinsky, Maeda e Mclean (1985) expuseram as escórias fundidas, inicialmente sem umidade, a uma atmosfera mista de argônio e vapor de

água, cujas pressões parciais eram controladas. A variação da massa da amostra de escória era medida, e o experimento procedia até que a massa da amostra permanecesse estável e, portanto, considerava-se que o equilíbrio do sistema havia sido atingido.

A temperatura do sistema e a pressão parcial de vapor de água foram mantidas constantes durante cada simulação, sendo a última mantida constante através da fixação do valor da atividade do vapor de água (este procedimento se aplica a todas as simulações – realizadas neste trabalho – de absorção de água por escórias).

A solubilidade da água de quatro composições diferentes de escórias foi observada para valores diferentes de temperatura (entre 1375 °C e 1575 °C) e pressão parcial de água na atmosfera (aproximadamente entre 0,037 atm, ou 3,7 kPa, e 0,114 atm, ou 11,6 kPa). As composições das escórias estudadas na Simulação 1 estão mostradas na Tabela 3.

Os componentes das escórias iniciais utilizadas na Simulação 1 são secos (não-umedecidos). Isto significa que a presença de umidade contida nos formadores de escória não é considerada; a única fonte de água para a escória nas simulações é a umidade atmosférica. A simulação é realizada considerando que as escórias estão líquidas à temperatura especificada, ou seja, não é considerada a existência de frações sólidas nas escórias.

Os resultados desta etapa são composições de escórias úmidas em equilíbrio com uma atmosfera formada por argônio e vapor de água a pressões parciais constantes, com a pressão total do sistema sendo igual a 1 atm ($\approx 101,3$ kPa).

Tabela 3: Composições de escória, temperaturas e pressões parciais de água na atmosfera utilizadas por Sosinsky, Maeda e Mclean (1985) e na Simulação 1 deste trabalho.

Escória	Composição da Escória (% massa)			Temperatura (°C)	P _{H₂O} (10 ⁻² atm)
	CaO	MgO	SiO ₂		
Escória 1	13,1	30,0	56,9	1525	4,928
					7,290
					11,022
				1550	5,808
					9,060
					10,628
				1575	3,842
					6,052
					8,644
Escória 2	25,6	17,2	57,2	1400	4,162
					5,808
					8,294
				1450	3,686
					5,905
					9,120
				1515	4,537
					6,554
					8,644
				1500	5,382
					10,240
				1575	6,605
10,240					
Escória 3	30,0	20,0	50,0	1375	5,336
					7,236
				1450	6,708
					11,424
					1515
				7,023	
				10,176	
				1575	7,290
					10,628
Escória 4	0	38,8	61,2	1575	5,382
					8,468

Fonte: Sosinsky, Maeda e Mclean (1985).

3.2.2 Simulação 2: Contribuição das escórias umedificadas na quantidade de hidrogênio contido no ferro

As composições de escória úmida, obtidas como resultado das simulações descritas na etapa anterior, foram utilizadas como dado inicial nesta etapa, juntamente com uma determinada quantidade de ferro puro.

Duas combinações de bases de dados foram utilizadas na realização desta etapa: i) FToxid-SLAGE e FACT-FeLQ; e ii) FToxid-SLAGE e FTmisc-FeLQ. Estas combinações foram feitas para que os resultados obtidos com o uso das diferentes bases de dados, FACT-FeLQ e FTmisc-FeLQ, pudessem ser comparados. A comparação permitiu a escolha de uma destas bases de dados para ser utilizada nos estudos subsequentes do trabalho.

As condições utilizadas nas simulações desta etapa foram as seguintes:

- A proporção de massa de escória por massa de ferro foi de 1:10. Esta proporção não é a utilizada em planta industrial, mas foi utilizada neste trabalho com a finalidade de estabelecer uma metodologia para as simulações.
- As temperaturas mostradas na Tabela 3 foram mantidas.
- A umidade atmosférica não foi considerada. No entanto, foi permitida a formação de vapor de água a partir da água contida na escória.
- A pressão total sobre o sistema foi de 1 atm ($\approx 101,3$ kPa).

Esta etapa simula a transferência de elementos contidos na escória para o ferro líquido, proporcionando uma estimativa da quantidade de hidrogênio transferida da escória úmida para o metal.

Como foi permitida a formação de água em forma de vapor, esta etapa resulta no equilíbrio entre as fases escória, metal líquido e gás. Apenas a água já presente na escória foi considerada na simulação, ou seja, a quantidade de água nas fases metal líquido e gás é proveniente da escória úmida. Outras fontes de água, como, por exemplo, a atmosfera úmida, não foram levadas em conta nesta simulação. As escórias foram novamente consideradas totalmente líquidas, ausentes de frações sólidas.

3.2.3 Simulação 3: Aplicação das bases de dados FToxid-SLAGE e FTmisc-FelQ a escórias binárias CaO-SiO₂

As condições utilizadas por Iguchi, Ban-Ya e Fuwa (1969) para a umidificação das escórias do sistema binário CaO-SiO₂ foram reproduzidas nas simulações realizadas nesta etapa. Isto foi feito com a finalidade de verificar a aplicação da base de dados FToxid-SLAGE à incorporação de água pela escória, comparando os resultados obtidos nas simulações com os resultados obtidos por Iguchi, Ban-Ya e Fuwa (1969). Após, foi estimada a quantidade de hidrogênio transferida ao ferro líquido a partir dessas escórias umidificadas, utilizando as bases de dados FToxid-SLAGE e FTmisc-FelQ.

Iguchi, Ban-Ya e Fuwa (1969) estudaram a solubilidade da água em escórias do sistema CaO-SiO₂ a 1600 °C. Seus experimentos expuseram estas escórias a uma atmosfera composta por argônio e vapor de água, onde a pressão total do sistema era de 1 atm (≈101,3 kPa) e a pressão parcial de vapor de água foi mantida constante a 289 mmHg (≈0,38 atm ou 38,5 kPa). Estas condições foram reproduzidas nas simulações de incorporação de água pela escória. Os resultados destas simulações são escórias úmidas em equilíbrio com a atmosfera descrita.

Após, foi simulada a transferência do hidrogênio dessas escórias úmidas para o ferro líquido. Todas as simulações consideraram os sistemas a 1600 °C. Da mesma forma que no Item 3.2.2, as seguintes condições foram assumidas:

- A proporção de massa de escória por massa de ferro foi de 1:10.
- A umidade atmosférica não foi considerada. No entanto, foi permitida a formação de vapor de água a partir da água contida na escória.
- A pressão total sobre o sistema foi de 1 atm (≈101,3 kPa).

Esta simulação possibilitou a quantificação do teor de hidrogênio final no ferro, que está em equilíbrio termodinâmico com uma escória úmida e com uma atmosfera composta por gás inerte e vapor de água formado a partir da água contida na escória.

3.3 Estudo de escórias líquidas ternárias e quaternárias

A influência das escórias ternárias CaO-MgO-SiO₂ e quaternárias CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ no teor de hidrogênio no ferro foi analisada em duas etapas. A primeira etapa é a estimativa da quantidade de água incorporada à escória a partir da atmosfera. A segunda etapa é a estimativa da quantidade de hidrogênio transferida da escória úmida ao aço. Estas etapas são análogas às descritas nos Ítens 3.2.1 e 3.2.2, respectivamente. Porém, são utilizadas outras composições de escória, temperaturas e pressões parciais de água na atmosfera.

A primeira etapa da simulação reproduz o período em que a escória de refino secundário está em contato com o aço e exposta à atmosfera no processo siderúrgico, antes de o aço ser levado à desgaseificação.

Quando o aço entra no desgaseificador a vácuo, a pressão atmosférica do sistema atinge menos de 10 mbar ($98,6 \cdot 10^{-4}$ atm ou 1 kPa), e gases como o hidrogênio são removidos do metal. Ao final da desgaseificação, o aço deve estar com teores muito baixos de hidrogênio, às vezes menores que 2 ppm.

Após a desgaseificação, o vácuo é desfeito e a escória fica novamente exposta à atmosfera. Alguns ajustes de composição do aço são realizados antes que este seja enviado para o lingotamento. Durante esse período, pode haver a transferência de hidrogênio da escória para o metal, visto que a quantidade de hidrogênio está fora do equilíbrio entre as duas fases: o metal apresenta baixos teores de hidrogênio e a escória pode apresentar altos teores.

A segunda etapa da simulação reproduz o período em que metal e escória estão em contato após a desgaseificação, estando a escória exposta a uma atmosfera de pressão de 1 atm ($\approx 101,3$ kPa). Nesta etapa da simulação, não foi levada em conta a presença de água na atmosfera, pois o objetivo é quantificar o teor de hidrogênio transferido a partir da escória que foi umidificada antes da desgaseificação. Ao permitir a formação de vapor de água a partir da escória na simulação, faz-se analogia com uma possível perda de água da escória que ocorreu durante a desgaseificação.

Os compostos químicos CaO, MgO, SiO₂ e Al₂O₃ foram escolhidos para serem estudados por serem encontrados em altos teores nas escórias siderúrgicas de refino secundário, principalmente em usinas produtoras de aços especiais.

3.3.1 Estimativa da quantidade de umidade incorporada pela escória a partir da atmosfera

Sobre a dissolução de vapor de água na escória a partir da atmosfera, a quantidade de água absorvida pela escória depende da temperatura do sistema, da composição da escória, e da pressão parcial de vapor de água na atmosfera. Os dois últimos fatores foram analisados nas simulações termodinâmicas descritas a seguir, para que fossem estabelecidas relações com a quantidade de umidade da escória.

Esta etapa é realizada com a simulação da exposição de uma escória seca a uma atmosfera úmida, sendo que este sistema está a uma temperatura definida. Os cálculos termodinâmicos do FactSage procedem até que o equilíbrio do sistema seja atingido.

Quanto à composição das escórias, os sistemas estudados no trabalho foram sistemas ternários CaO-MgO-SiO₂, e sistemas quaternários CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃. O estudo das diferentes composições de escória nos sistemas citados permite relacionar a solubilidade da água com os teores de CaO, MgO, SiO₂ e Al₂O₃ nas escórias.

Na simulação, a escória é exposta a uma atmosfera composta por argônio e vapor de água. A pressão total da atmosfera é de 1 atm (≈101,3 kPa). Quanto às pressões parciais de água na atmosfera, elas foram escolhidas para serem consistentes com as pressões parciais de vapor de água encontradas no ar a temperaturas de 15 °C e 40 °C, quando a umidade relativa do ar é 100%. As pressões parciais de vapor de água foram calculadas com a seguinte equação (PADFIELD):

$$p_s = 610,78 \cdot \exp\left(\frac{T \cdot 17,2694}{T + 238,3}\right) \quad (41)$$

onde p_s é a pressão de vapor de saturação da água em Pascal, e T é a temperatura em graus Celsius. Quando a umidade relativa do ar é 100%, a pressão de vapor de saturação é igual à pressão parcial de água na atmosfera.

Os valores encontrados para as pressões parciais de água foram de 0,0167 atm (≈1,7 kPa) e 0,0721 atm (≈7,3 kPa) para 100% de umidade do ar a 15 °C e 40 °C, respectivamente. Estes valores de temperatura foram escolhidos para representarem um limite inferior (15 °C) e um limite superior (40 °C) de temperaturas atmosféricas. O limite inferior representa a temperatura da atmosfera em uma planta de refino durante o inverno, enquanto o limite superior simula a temperatura em uma planta de refino durante o verão. Estes valores de pressão parcial de água na atmosfera foram utilizados nas simulações. A pressão parcial

restante, necessária para completar 1 atm ($\approx 101,3$ kPa) de pressão total, é a pressão parcial de argônio, calculada automaticamente pelo FactSage 6.2.

Quanto à temperatura, o sistema escória-atmosfera foi mantido a temperatura constante de 1600 °C durante as simulações.

A única base de dados do FactSage utilizada nesta etapa da simulação foi a FToxid-SLAGE. A escória foi considerada toda líquida a esta temperatura, não possuindo frações sólidas.

Como resultado desta etapa da simulação, obtém-se uma escória úmida cuja quantidade de água retida está em equilíbrio termodinâmico com a atmosfera, na temperatura e pressão parcial de vapor de água definidas. O FactSage fornece a composição da escória úmida que está em equilíbrio com a atmosfera, e a partir disto é possível calcular a solubilidade da água na escória. A escória úmida é composta por MgO, SiO₂, CaO, H₂O, Ca(OH)₂ e Mg(OH)₂ (e, no caso de escórias quaternárias, as escórias úmidas também possuem Al₂O₃). No entanto, o aparecimento de Ca(OH)₂ e Mg(OH)₂ nos dados de saída da simulação é apenas um formalismo, pois nos cálculos o hidróxido é tratado como não estando associado a nenhum cátion em particular (FACTSAGE). O aparecimento de H₂O – como componente da escória – nos dados de saída do *software* representa a parte da água total dissolvida que é modelada como sendo parte da rede (FACTSAGE). O cálculo da solubilidade da água nas escórias foi realizado, portanto, através da soma da água “livre”, que é considerada parte da rede, e das quantidades de H₂O “ligadas” ao CaO e ao MgO (ligações representadas por, respectivamente, Ca(OH)₂ e Mg(OH)₂). Este procedimento foi adotado em todas as estimativas de quantidade de água presentes na escória.

A representação desta etapa está esquematizada no fluxograma da Figura 14.

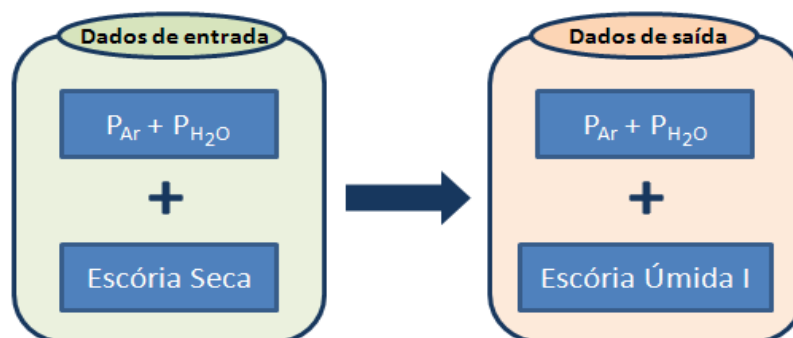


Figura 14: Fluxograma dos dados de entrada e de saída da simulação de umidificação da escória.

3.3.2 Estimativa da quantidade de hidrogênio transferida da escória úmida ao ferro

A escória úmida pode transferir hidrogênio ao metal líquido com que está em contato, até que o equilíbrio do sistema seja atingido. Nesta etapa, é realizada a estimativa da quantidade de hidrogênio transferido da escória ao ferro, com o uso do FactSage 6.2.

A estimativa é feita através da simulação de um sistema inicialmente composto por ferro e pela escória úmida resultante da Etapa 3.3.1. No entanto, a formação de H₂O gasoso a partir da umidade da escória é permitida na simulação.

A proporção de massa de escória por massa de ferro foi de 1 para 10. A quantidade de hidrogênio transferida ao ferro foi analisada através da composição da escória e da quantidade de umidade inicialmente retida nela.

As composições de escória utilizadas nesta etapa foram as composições resultantes da etapa anterior, descrita no item 3.3.1. Ou seja, como dado de entrada para a composição da escória, colocou-se a escória úmida.

A temperatura do sistema foi mantida a mesma da etapa anterior, de 1600 °C. As bases de dados utilizadas nas simulações foram FToxid-SLAGE e FTmisc-FeLQ.

Visto que os cálculos termodinâmicos procedem até que o equilíbrio do sistema seja atingido, como resultado desta etapa obtém-se o equilíbrio gás-escória-metal. Isto significa que o metal terá incorporado compostos da escória, entre eles o hidrogênio, que é o elemento relevante neste estudo. A Figura 15 é um fluxograma desta etapa da simulação.

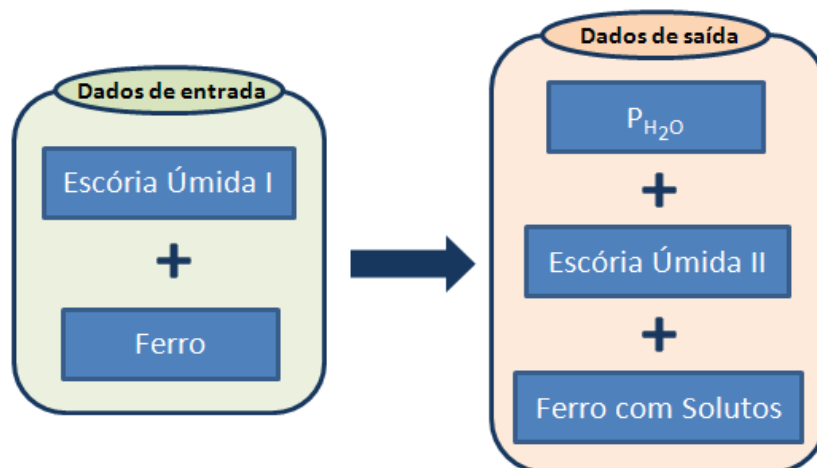


Figura 15: Fluxograma dos dados de entrada e de saída da simulação de hidrogênio transferido da escória para o ferro.

3.3.3 Simulação 4: Influência das escórias ternárias CaO-MgO-SiO₂ e quaternárias CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ no teor final de hidrogênio no ferro

Diferentes composições de escórias do sistema ternário CaO-MgO-SiO₂ e quaternário CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ foram estudadas, com a finalidade de estimar a solubilidade da água nestas escórias e a contribuição de cada uma delas ao *pick-up* de hidrogênio no ferro a 1600 °C. As simulações realizadas neste trabalho com as escórias ternárias e quaternárias estão descritas abaixo. Todas elas consistem em duas etapas, cujas condições foram descritas nos Ítens 3.3.1 e 3.3.2.

A escolha das composições de escória foi feita a partir dos valores de basicidade binária (fração de porcentagem em massa de CaO por porcentagem em massa de SiO₂), e dos teores de óxido de magnésio (MgO) e alumina (Al₂O₃) das escórias. A Tabela 4 mostra as composições das escórias simuladas.

Tabela 4: Composições das escórias ternárias e quaternárias analisadas na Simulação 4.

MgO (% massa)		Al ₂ O ₃ (% massa)		Basicidade (%CaO/%SiO ₂)
5	X	0	X	0,25
10		10		0,50
15		20		0,75
20		25		1,00
30		30		1,25
				1,50
				1,75
				2,00
				2,25
				2,50

Cada coluna da Tabela 4 representa uma variável. Foram realizadas todas as combinações possíveis entre as células da Tabela 4, o que ao todo resultou em 250 composições de escórias.

Os valores de basicidade foram escolhidos para que basicidades menores e maiores que a unidade fossem consideradas. Isto foi feito para que as curvas de teor de hidrogênio na escória *versus* basicidade da escória abrangessem escórias ácidas e básicas.

Os teores de MgO e de Al₂O₃ escolhidos para as escórias são valores típicos utilizados no refino secundário em usinas siderúrgicas produtoras de aços especiais. O valor de Al₂O₃ igual a 0% foi atribuído a escórias que não possuem alumina e são, portanto, ternárias.

Foi simulada a exposição de cada uma das 250 escórias a duas pressões parciais de vapor de água na atmosfera na primeira etapa da simulação. Isto resultou em dois teores de umidade para cada composição de escória, ou seja, 500 escórias úmidas.

Na segunda etapa da simulação, cada escória úmida foi simulada em contato com o ferro, e o equilíbrio do sistema forneceu os valores de hidrogênio transferidos da escória para o ferro. Ao todo, foram obtidos 500 teores finais de hidrogênio no ferro.

3.4 Simulação 5: Influência das escórias quaternárias CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃, com possíveis frações sólidas, no teor final de hidrogênio no ferro

Na prática industrial, dificilmente se obtém um controle efetivo sobre a fração de sólidos na escória, devido à variabilidade da composição e da temperatura da escória utilizada. Por este motivo, a simulação de escórias com possíveis frações sólidas – ao invés de considerá-las totalmente líquidas – é mais próxima da realidade industrial.

Desta forma, realizou-se na Simulação 5 um estudo de escórias do sistema quaternário CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃ em duas situações. Na primeira delas, se considerou a escória como uma fase totalmente líquida, suprimindo a possibilidade de formação de sólidos por saturação. Já no segundo caso, se deixou livre tal condição, de maneira que a formação de frações sólidas foi possível quando a composição química era favorável termodinamicamente.

O estudo foi realizado analogamente ao descrito no Item 3.3, ou seja, em duas etapas: uma de umidificação da escória através da sua exposição à atmosfera com vapor de água, e outra de quantificação do teor de hidrogênio no ferro proveniente da escória úmida.

No entanto, diferentemente do Item 3.3, as simulações termodinâmicas foram realizadas com a utilização do FactSage 6.3.

A simulação da exposição da escória seca a uma atmosfera contendo vapor de água teve a finalidade de estimar a quantidade de água incorporada à escória, onde:

- O sistema escória-atmosfera foi mantido a temperatura constante de 1600 °C.
- A pressão total da atmosfera foi de 1 atm.
- As pressões parciais de água na atmosfera utilizadas nas simulações foram de 0,0167 atm e 0,0721 atm, pela mesma justificativa dada no Item 3.3.1. A pressão parcial restante, necessária para completar 1 atm de pressão total, é a pressão parcial de argônio, calculada automaticamente pelo FactSage 6.3.
- A escolha das composições de escória foi feita de modo que o valor da basicidade binária (em função das frações mássicas de cal e sílica nas escórias) fosse igual a 2, com os teores de óxido de magnésio (MgO) e de alumina (Al₂O₃) adotando os valores mostrados na Tabela 5. Foram realizadas todas as combinações possíveis a partir dos valores da Tabela 5, o que resultou em 18 composições de escórias estudadas.

Tabela 5: Variação dos teores dos componentes MgO e Al₂O₃, que determinaram as composições das escórias utilizadas nas simulações.

MgO (% em massa)	Al ₂ O ₃ (% em massa)
5	10
10	15
15	20
20	
25	
30	

- A base de dados utilizada para simular as escórias totalmente líquidas foi a FToxid-SLAGE e as bases de dados utilizadas na simulação de escórias com possíveis frações sólidas foram: FToxid-SLAGE, FToxid-MeO_A, FToxid-aC2S,

FToxid-bC2S e FToxid-Mel_. As bases de dados foram escolhidas em função dos compostos apresentados pelos diagramas ternários do sistema C-M-S-A, conforme o Slag Atlas (1995).

A estimativa da quantidade de hidrogênio transferido de cada escória úmida para o ferro líquido foi feita através da simulação de um sistema inicialmente composto por ferro e pela escória úmida, expostos a uma atmosfera isenta de vapor de água, onde:

- A formação de vapor de H₂O a partir da umidade da escória é permitida na simulação.
- A temperatura do sistema foi mantida a 1600°C.
- Além das bases de dados utilizadas na umidificação das escórias, também foi considerada a base de dados FTmisc-FeLQ.
- Com a finalidade de simular uma proporção de massa de escória por massa de ferro condizente com a proporção empregada em planta industrial, utilizou-se a proporção de 1:60.

Como resultado da Simulação 5, obtém-se a solubilidade da água nas escórias totalmente líquidas e nas escórias com frações sólidas. Pode-se também fazer uma comparação entre as duas situações consideradas e estimar o teor de hidrogênio transferido em cada uma delas ao ferro líquido.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo encontram-se os resultados e as discussões das simulações descritas no Capítulo 3.

4.1 Escolha das bases de dados a serem utilizadas

A escolha das bases de dados a serem utilizadas nas simulações deste trabalho consistiu em três etapas. A primeira foi escolher a base de dados propícia para o cálculo de absorção de água pela escória. A segunda etapa foi a comparação das bases de dados que calculam o teor de hidrogênio transferido da escória para o aço. E, finalmente, a terceira etapa foi a aplicação das bases de dados escolhidas a partir dos resultados da primeira e da segunda etapa a um caso diferente.

4.1.1 Resultados da Simulação 1: Escolha de uma base de dados para os cálculos de solubilidade de água em escórias

As condições experimentais estudadas por Sosinsky, Maeda e Mclean (1985) na umidificação de escórias foram reproduzidas nesta simulação, utilizando duas diferentes bases de dados do FactSage 6.2 para soluções óxidas líquidas: FACT-SLAG e FToxid-SLAGE. As mesmas composições de escória, temperaturas e pressões parciais de água na atmosfera utilizadas por Sosinsky, Maeda e Mclean (1985) foram consideradas na Simulação 1.

As Figuras 16a-d mostram os resultados experimentais obtidos por Sosinsky, Maeda e Mclean (1985) e os resultados numéricos obtidos com as bases de dados FACT-SLAG e FToxid-SLAGE na Simulação 1. Para cada composição de escória utilizada, estão mostrados na Figura 16 os teores de água absorvidos pela escória *versus* a raiz quadrada da pressão parcial de água na atmosfera.

Figura 16a

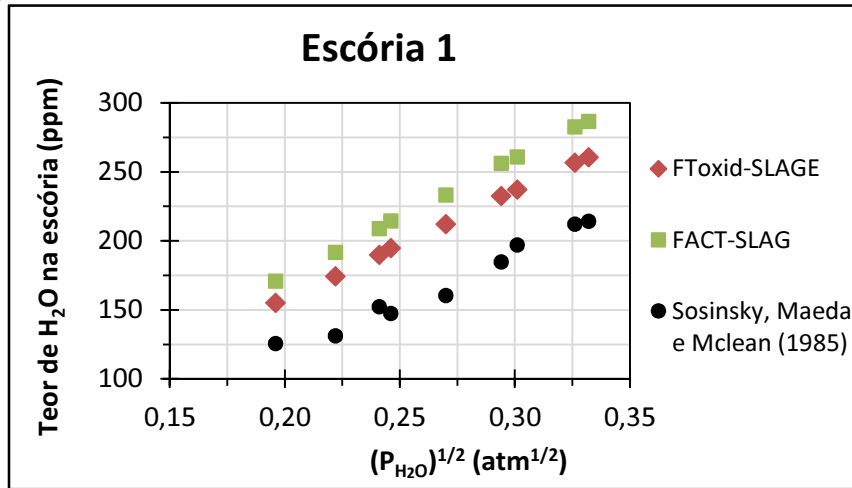


Figura 16b

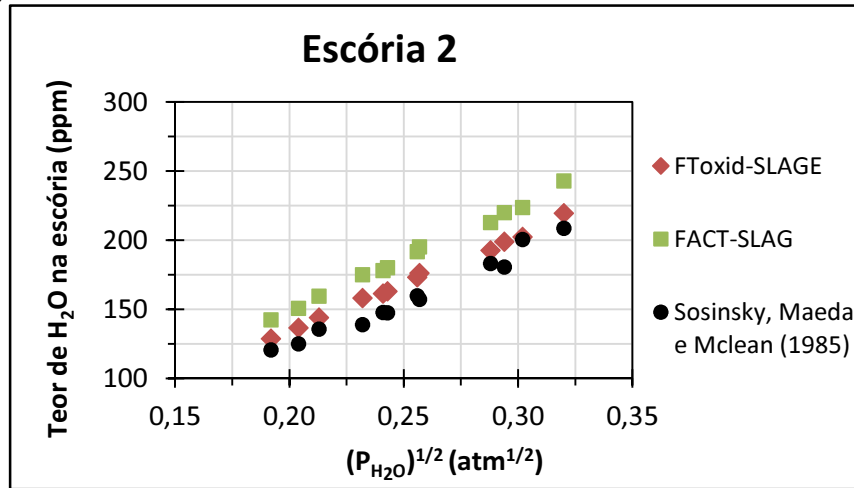


Figura 16c

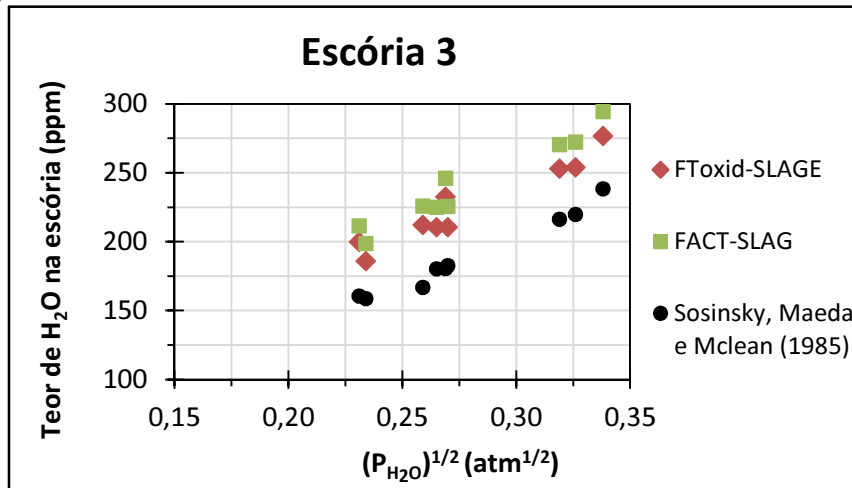


Figura 16d

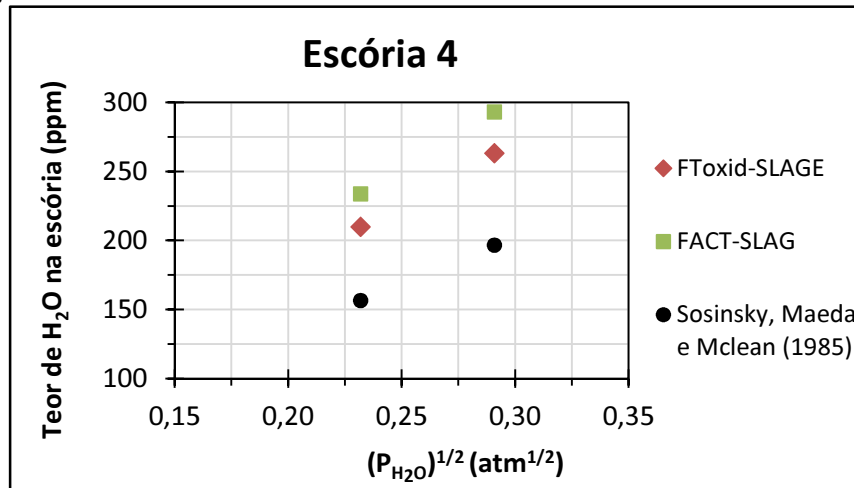


Figura 16: Solubilidade da água nas escórias em função da raiz quadrada das pressões parciais de vapor de água na atmosfera. a) Solubilidade da água na Escória 1; b) Solubilidade da água na Escória 2; c) Solubilidade da água na Escória 3; d) Solubilidade da água na Escória 4. Temperaturas entre 1375 °C e 1575 °C.

Através da Figura 16, pode-se observar que a solubilidade da água apresentou relação aproximadamente linear com a raiz quadrada da pressão parcial de água na atmosfera, para as composições de escória e temperaturas estudadas. Mesmo em um intervalo de temperatura de 1375 °C a 1575 °C, esta relação foi encontrada nos experimentos de Sosinsky, Maeda e Mclean (1985) e nas simulações apresentadas neste trabalho, com as duas bases de dados utilizadas. Isto está em conformidade com o relato de diversos autores (TURKDOGAN, 1983; DAYA, 1997; SOMMERVILLE, 1986; WALSH, 1956) sobre o efeito negligenciável da variação da temperatura no intervalo estudado, conforme citado na Seção 2.4.3.

Pode-se concluir da Figura 16 que as bases de dados do FactSage para soluções óxidas podem descrever o comportamento das escórias quanto à quantidade de água absorvida da atmosfera, reproduzindo tendências semelhantes às observadas em experimentos da literatura.

Dentre as duas bases de dados utilizadas, os resultados obtidos com a FToxid-SLAGE foram mais próximos dos resultados experimentais de Sosinsky, Maeda e Mclean (1985). A documentação das bases de dados do FactSage 6.2 (FACTSAGE) também indica o uso de bases de dados mais modernas (no caso, a FToxid-SLAGE, existente desde 2005 e atualizada até a versão utilizada neste trabalho) frente ao uso de bases de dados mais antigas (bases FACT, atualizadas até 2001), visto que aquelas foram modificadas e avaliadas em relação às bases de dados FACT. Nota-se, portanto, a importância da escolha da base de dados.

Mediante a análise dos resultados obtidos, a base de dados FToxid-SLAGE foi selecionada para ser utilizada nas simulações seguintes deste trabalho (Simulações 2, 3, 4 e 5).

No entanto, os resultados obtidos com as simulações possuem uma diferença significativa dos valores experimentais de Sosinsky, Maeda e Mclean (1985). A avaliação da precisão de ambos é sugestão de tema para estudos futuros.

4.1.2 Resultados da Simulação 2: Contribuição das escórias umedificadas na quantidade de hidrogênio contido no ferro

As escórias úmidas e totalmente líquidas, resultantes da Simulação 1 com a base de dados FToxid-SLAGE, foram colocadas em contato com o ferro líquido nesta simulação. A

proporção de massa de escória por massa de ferro foi de 1:10. Com isto, uma parte da água contida na escória foi transferida ao ferro líquido, e esta fração pôde ser quantificada. Foram utilizadas duas bases de dados diferentes para o cálculo do teor de hidrogênio no ferro: FACT-FeLQ e FTmisc-FeLQ.

A Figura 17 mostra as quantidades finais de hidrogênio no ferro, obtidas na Simulação 2, em função da quantidade inicial de água contida na escória. Os valores plotados na Figura 17 correspondem aos valores obtidos com as duas bases de dados, visto que ambas apresentaram valores quase idênticos para o teor de hidrogênio no ferro. A diferença máxima entre os valores foi de 0,015 ppm, que foi irrelevante por se considerar apenas a primeira casa decimal dos teores em partes por milhão (ppm) neste trabalho.

A Figura 17 mostra que a escória úmida contribuiu com teores de hidrogênio entre 1,3 ppm e 3 ppm no ferro. Estes teores foram considerados significativos, visto que a escória é apenas uma das possíveis fontes de hidrogênio para o aço. As simulações mostram que as escórias, nas composições químicas consideradas, são capazes de contribuir com teores de hidrogênio suficientemente altos para causar defeitos no aço solidificado.

Pode-se também observar que a proporção de hidrogênio dissolvido no ferro por água absorvida na escória é praticamente fixa, pois a quantidade de hidrogênio na escória apresentou dependência linear com a quantidade de água na escória.

Há uma dificuldade em comparar os resultados obtidos na figura 17 com a literatura, devido à escassez de relatos sobre o assunto. Dor *et al.* (1988) mostraram que a fração de hidrogênio transferida ao metal é proporcional à quantidade de água absorvida pela escória, o que condiz com os resultados encontrados nas simulações.

Visto que ambas as bases de dados utilizadas para calcular o teor de hidrogênio contido no ferro proporcionaram resultados semelhantes, optou-se por utilizar a base de dados FTmisc-FeLQ nas Simulações 3, 4 e 5, pois esta é mais recente que a FACT-FeLQ. No entanto, essa afirmação não pode ser generalizada para o cálculo de outros solutos; quanto aos teores de oxigênio no ferro, por exemplo, as bases de dados citadas apresentaram resultados que divergiam em até 9 ppm.

Figura 17a

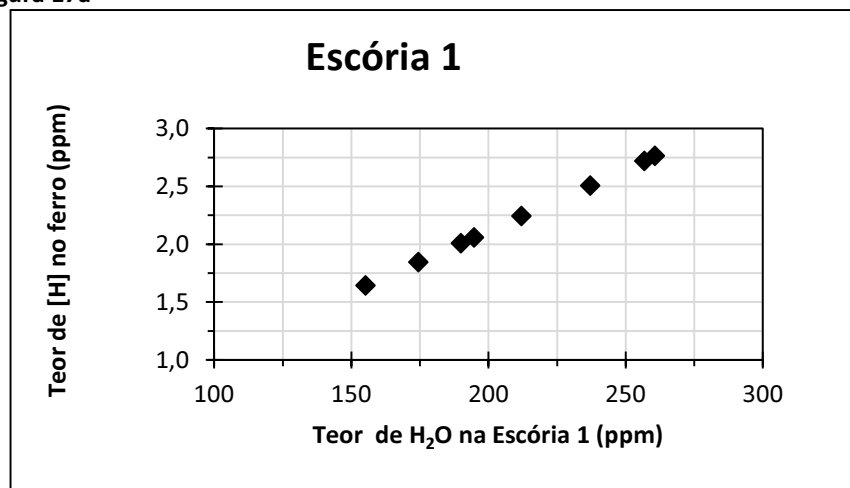


Figura 17b

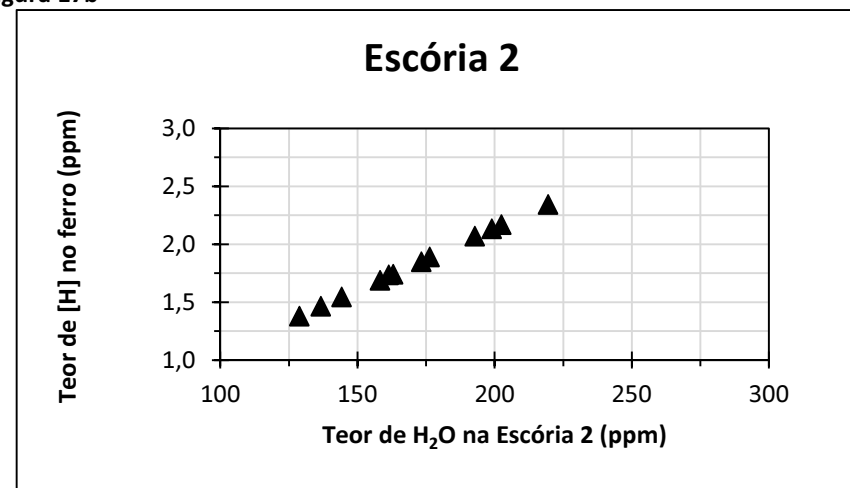


Figura 17c

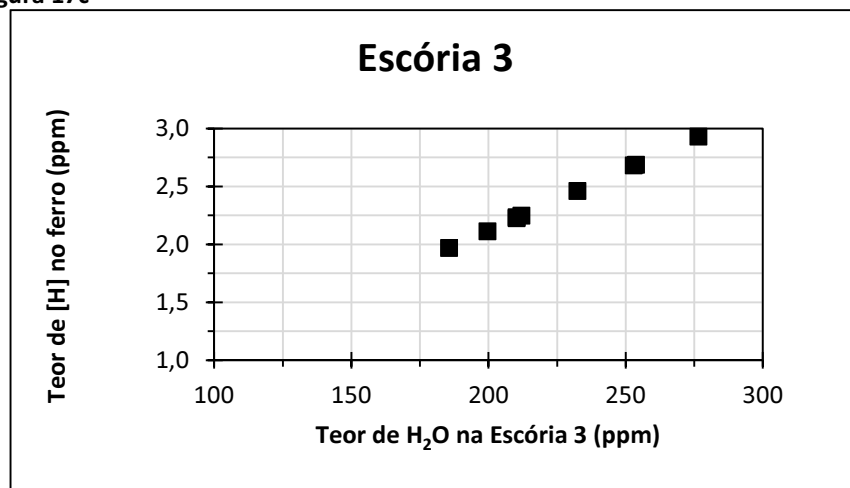


Figura 17d

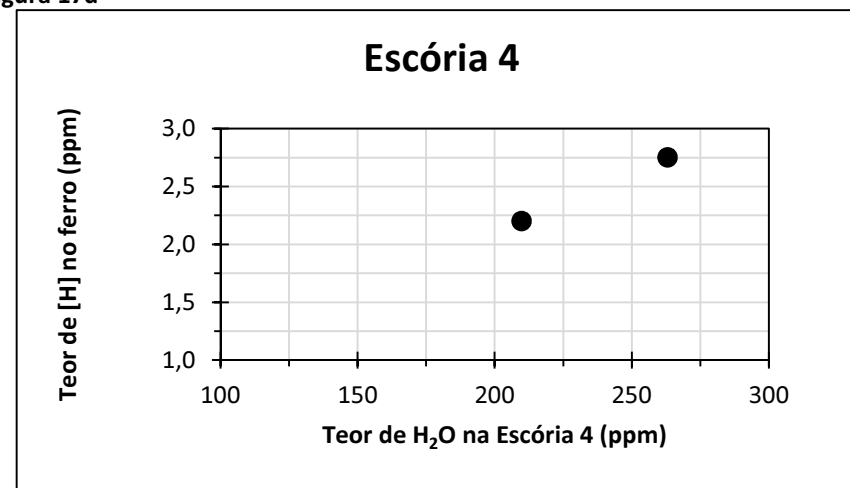


Figura 17: Teores finais de hidrogênio no ferro em função da quantidade inicial de água nas escórias úmidas. **a)** *Pick-up* de hidrogênio pelo ferro a partir da Escória 1; **b)** *Pick-up* de hidrogênio pelo ferro a partir da Escória 2; **c)** *Pick-up* de hidrogênio pelo ferro a partir da Escória 3; **d)** *Pick-up* de hidrogênio pelo ferro a partir da Escória 4. Temperaturas entre 1375 °C e 1575 °C.

4.1.3 Resultados da Simulação 3: Aplicação das bases de dados FToxid-SLAGE e FTmisc-FeLQ a escórias binárias CaO-SiO₂

Um segundo teste com as bases de dados escolhidas nas Simulações 1 e 2 foi realizado, com a finalidade de obter uma comparação com dados experimentais de autoria diferente da utilizada como referência para as Simulações 1 e 2.

As escórias binárias do sistema CaO-SiO₂ utilizadas em experimentos de Iguchi, Ban-Ya e Fuwa (1969), foram escolhidas para serem simuladas em contato com uma atmosfera cuja pressão parcial de água foi de 289 mmHg ($\approx 0,38$ atm ou 38,5 kPa). O sistema foi submetido a 1 atm ($\approx 101,3$ kPa) de pressão e mantido a 1600 °C.

Os resultados obtidos nesta etapa da simulação estão mostrados na Figura 18, que apresenta a quantidade de água absorvida pela escória em função do teor inicial de sílica ou de cal contida na escória. A Figura 18 também apresenta os resultados experimentais descritos por Iguchi, Ban-Ya e Fuwa (1969).

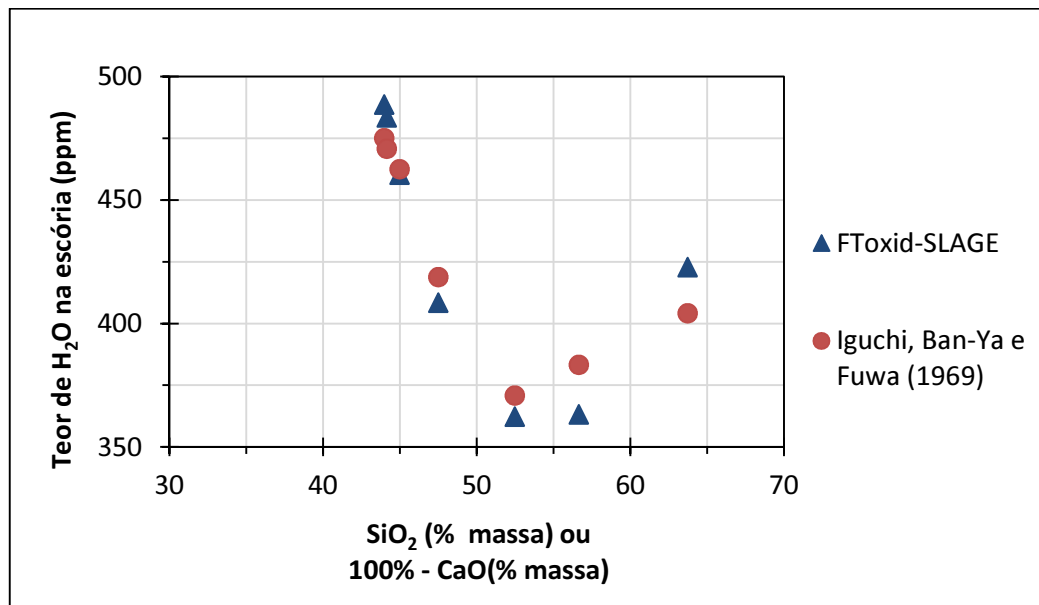


Figura 18: Solubilidade da água nas escórias binárias de Iguchi, Ban-Ya e Fuwa (1969) em função do teor inicial de sílica e cal dessas escórias. Resultados das medidas empíricas de Iguchi, Ban-Ya e Fuwa (1969), e resultados obtidos na simulação da umidificação das escórias na Simulação 3, utilizando a base de dados FToxid-SLAGE.

Na Figura 18 é possível observar que os resultados da simulação e os resultados experimentais obtidos por Iguchi, Ban-Ya e Fuwa (1969), para o teor de água absorvido pelas escórias, foram semelhantes. Em ambos os casos, se percebe que o mínimo da solubilidade

da água está próximo à basicidade binária igual a 1. Quando aumentada a acidez ou a basicidade da escória, aumenta-se a solubilidade da água na mesma.

Os valores da quantidade de água absorvida pelas escórias, obtidos com a simulação, foram mais próximos dos valores experimentais do que no caso tratado na Simulação 1. Isso pode ser explicado pelo fato de que os cálculos do FactSage se baseiam em equações semi-empíricas e, portanto, os resultados simulados se ajustarão melhor aos resultados experimentais tomados como referência pelo *software*. Desta forma, possivelmente os dados apresentados no trabalho de Iguchi, Ban-Ya e Fuwa (1969) contribuíram para as equações do *software*.

Conclui-se que a base de dados FToxid-SLAGE do FactSage 6.2 pode ser utilizada para calcular os teores de água absorvidos por escórias.

As escórias umidificadas através da simulação foram, então, simuladas com uma quantidade de ferro, e foi quantificada a influência destas escórias no teor de hidrogênio contido no ferro. Considerou-se, na simulação, temperatura de 1600 °C, pressão total sobre o sistema de 1 atm ($\approx 101,3$ kPa) e proporção de massa de escória por massa de ferro de 1:10. As bases de dados utilizadas foram FToxid-SLAGE e FTmisc-FeLQ.

Na Figura 19 estão mostrados os teores de hidrogênio transferidos ao ferro, em função da quantidade inicial de água contida na escória umidificada.

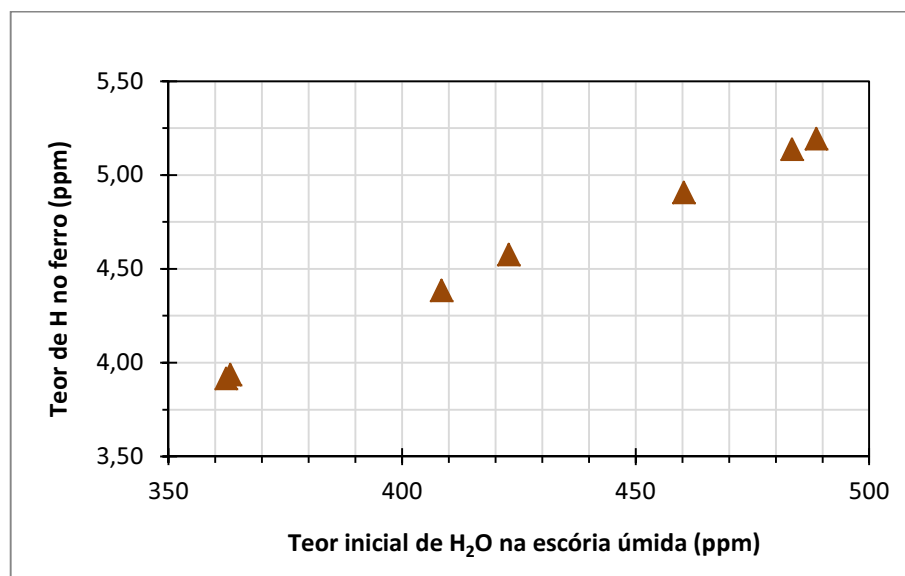


Figura 19: Teor de hidrogênio no ferro, devido à umidade contida na escória.

Observa-se na Figura 19 que entre 3,9 e 5,2 ppm de hidrogênio no ferro provém da escória úmida. Novamente se observou que foi mantida constante a fração da quantidade de água passada da escória para o ferro.

Os resultados apresentados nas Figuras 18 e 19 mostraram que a quantidade de hidrogênio presente no ferro aumenta conforme a solubilidade da água na escória. Nota-se, pela Figura 18, que ao variar a composição da escória é possível diminuir a quantidade de água que ela absorve.

As bases de dados escolhidas (FToxid-SLAGE e FTmisc-FelQ) apresentaram resultados satisfatórios no que tange os cálculos de incorporação de água na escória e de hidrogênio no ferro, para as composições químicas das escórias estudadas.

4.2 Estudo das escórias líquidas ternárias e quaternárias

Escórias ternárias e quaternárias dos sistemas CaO-MgO-SiO_2 e $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente, foram estudadas com a finalidade de quantificar o teor de hidrogênio que pode ser retido nas escórias e repassado ao ferro.

4.2.1 Resultados da Simulação 4: Influência das escórias ternárias CaO-MgO-SiO_2 e quaternárias $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ no teor final de hidrogênio no ferro

A simulação de exposição das escórias a duas pressões parciais de água na atmosfera resultou em escórias umedificadas. As escórias, inicialmente secas, foram consideradas totalmente líquidas e mantidas a temperatura e pressão constantes nas simulações, de respectivamente 1600 °C e 1 atm ($\approx 101,3$ kPa).

As quantidades de água absorvidas pelas escórias foram relacionadas com a composição das escórias e com as pressões parciais de água às quais as escórias foram expostas. As Figuras 20-24 mostram o teor de água absorvido pela escória em função da sua basicidade binária, para os diferentes teores de alumina e óxido de magnésio na escória e para as duas diferentes pressões parciais de água na atmosfera.

Figura 20a

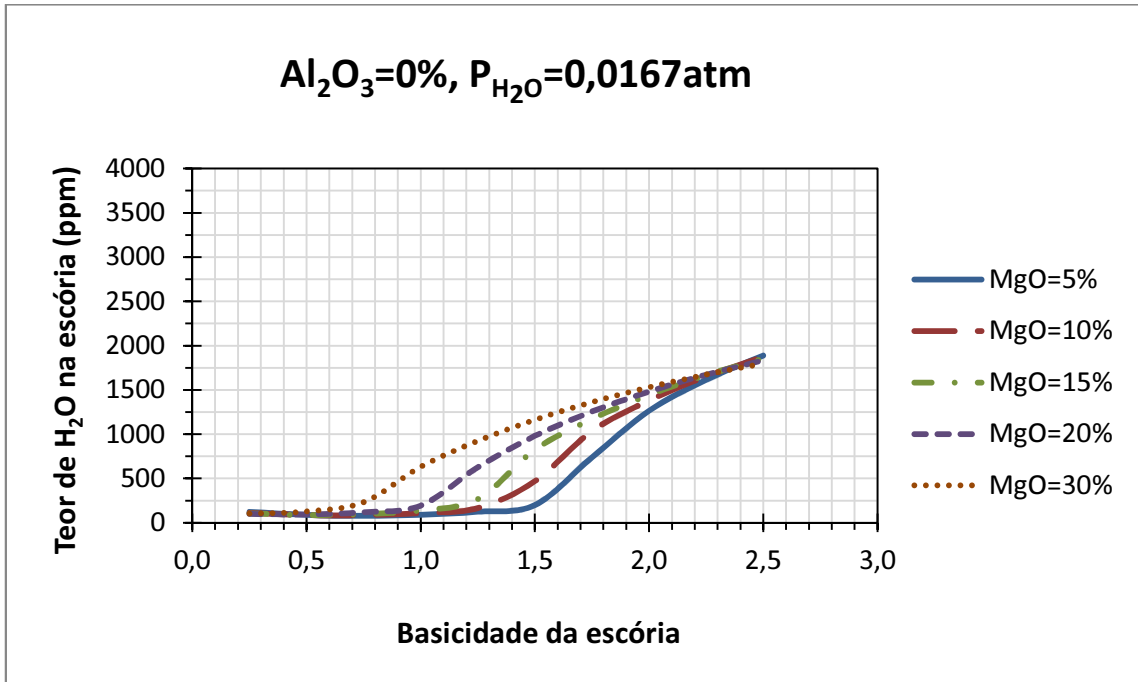


Figura 20b

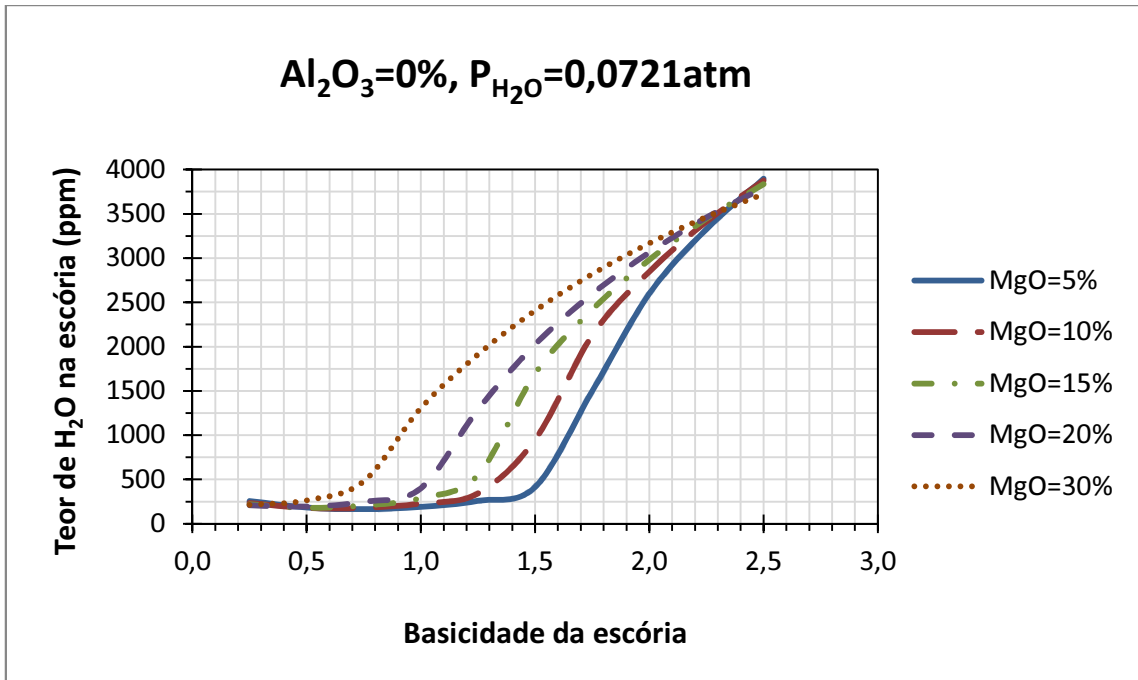


Figura 20: Teor de H_2O absorvido pelas escórias ternárias em função das suas basicidades binárias, para escórias submetidas a uma pressão parcial de água de: a) 0,0167 atm; e b) 0,0721 atm.

Figura 21a

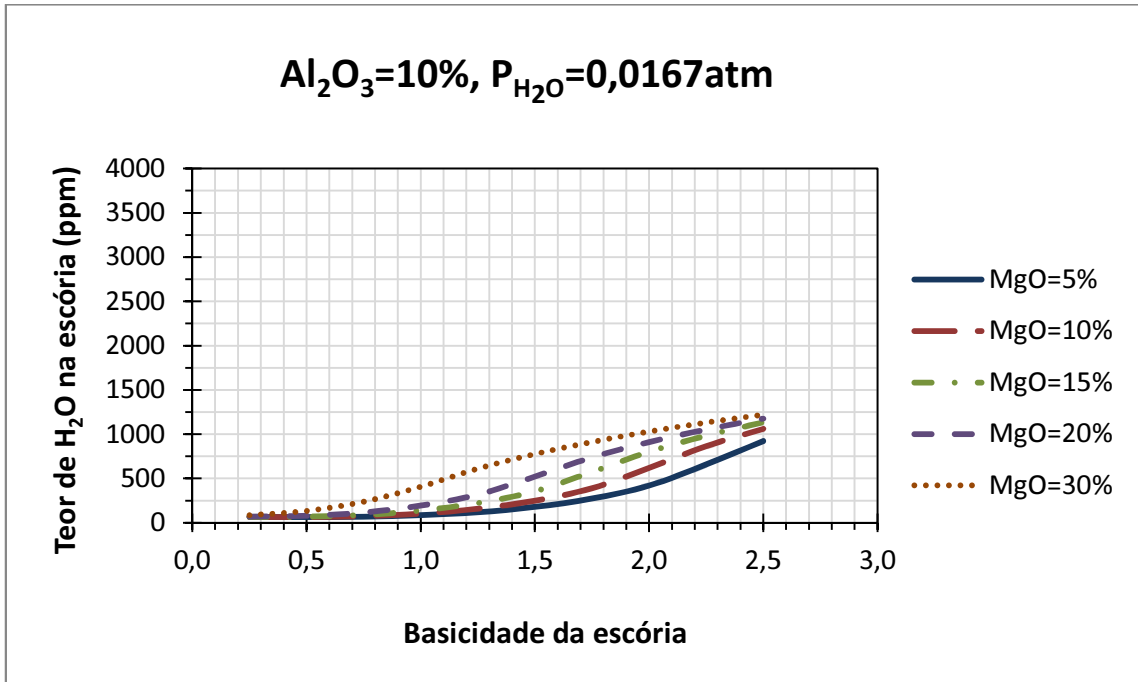


Figura 21b

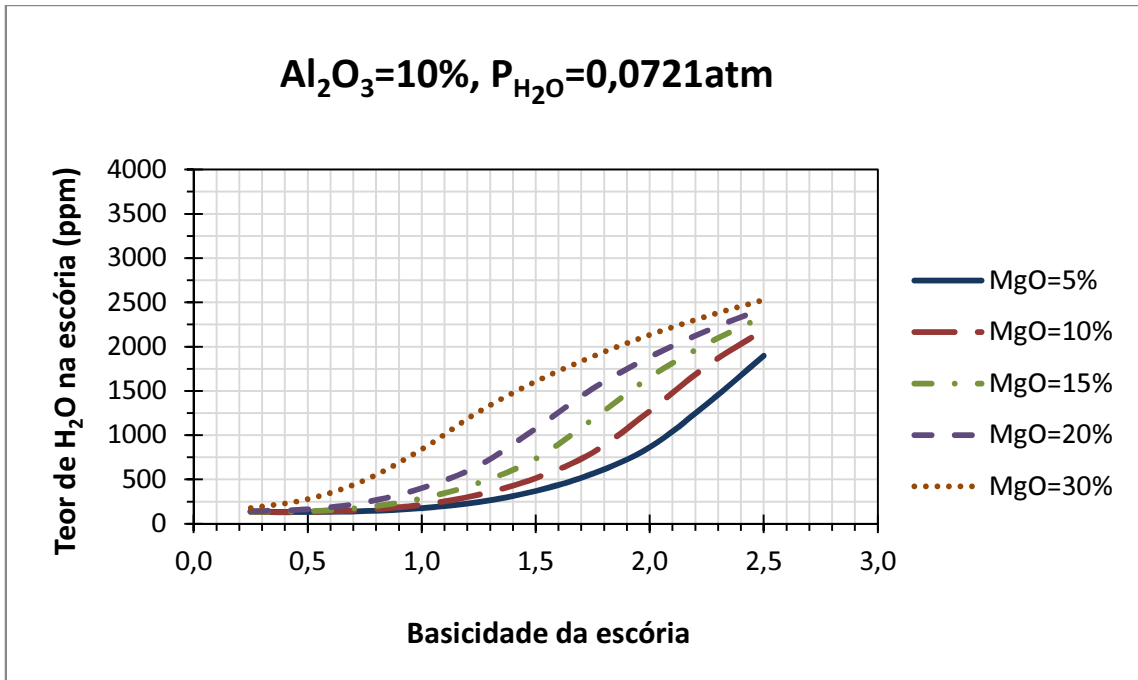


Figura 21: Teor de H_2O absorvido pelas escórias quaternárias, contendo 10% em massa de Al_2O_3 , em função das suas basicidades binárias, para escórias submetidas a uma pressão parcial de água de: **a)** 0,0167 atm; e **b)** 0,0721 atm.

Figura 22a

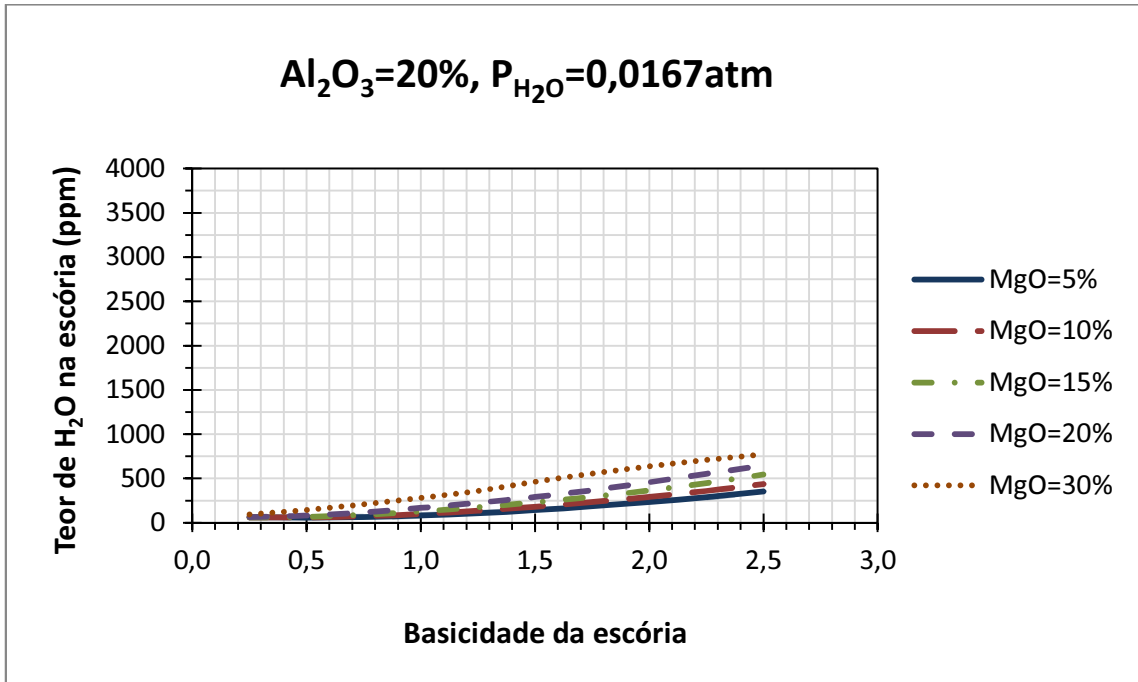


Figura 22b

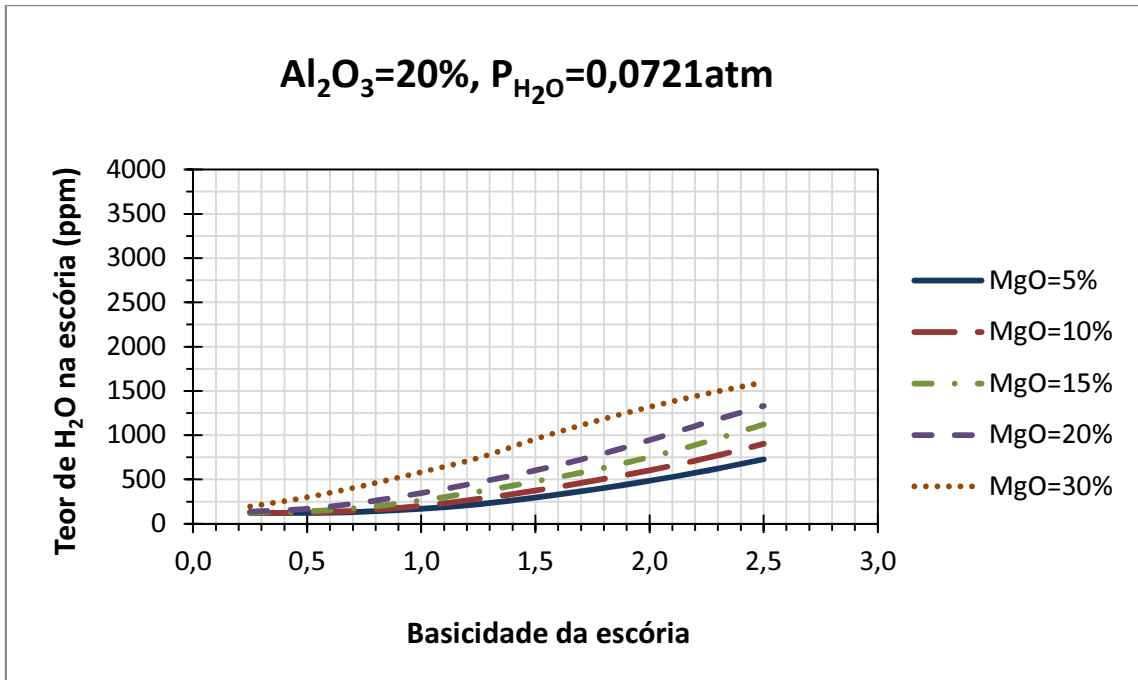


Figura 22: Teor de H_2O absorvido pelas escórias quaternárias, contendo 20% em massa de Al_2O_3 , em função das suas basicidades binárias, para escórias submetidas a uma pressão parcial de água de: **a)** 0,0167 atm; e **b)** 0,0721 atm.

Figura 23a

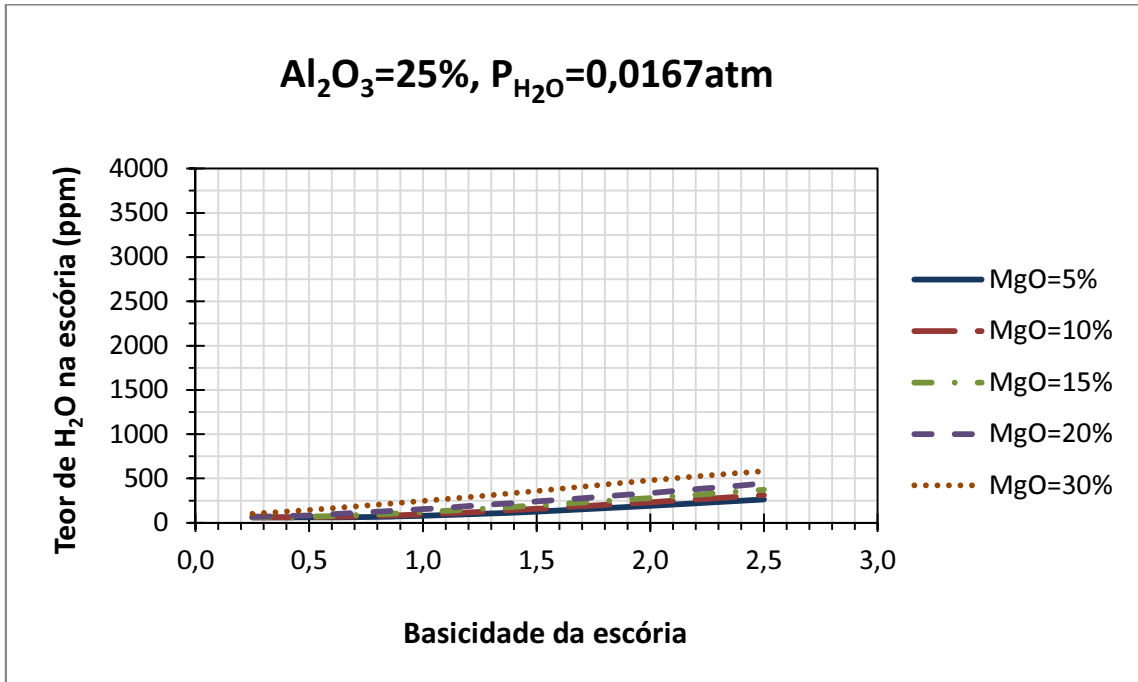


Figura 23b

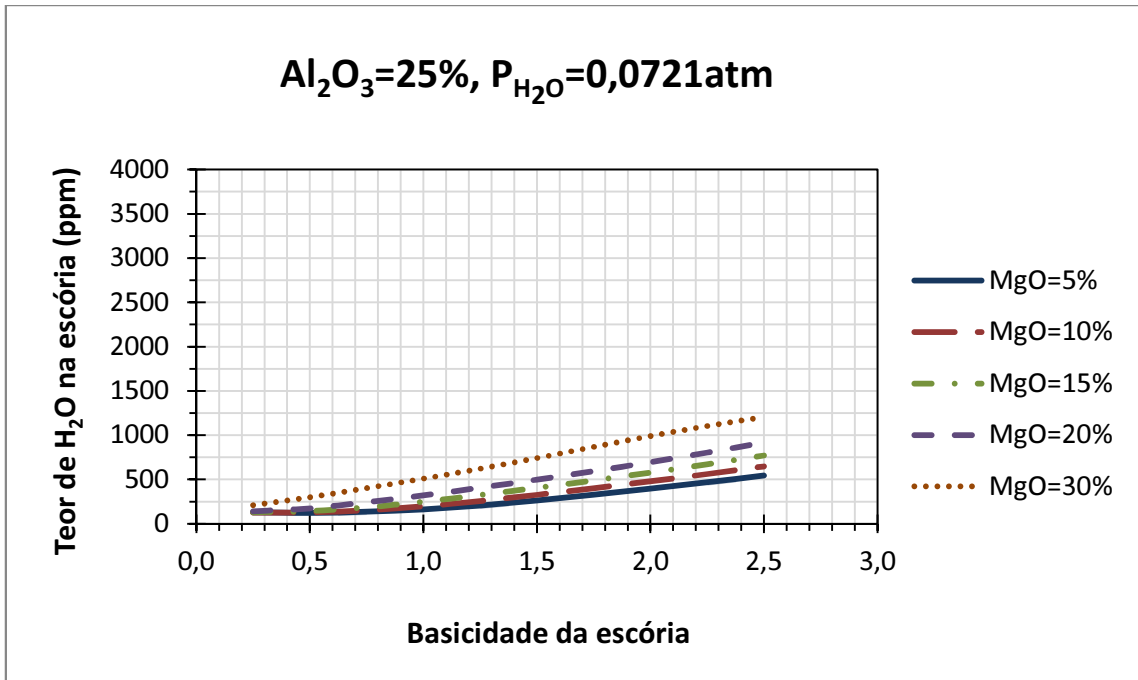


Figura 23: Teor de H_2O absorvido pelas escórias quaternárias, contendo 25% em massa de Al_2O_3 , em função das suas basicidades binárias, para escórias submetidas a uma pressão parcial de água de: **a)** 0,0167 atm; e **b)** 0,0721 atm.

Figura 24a

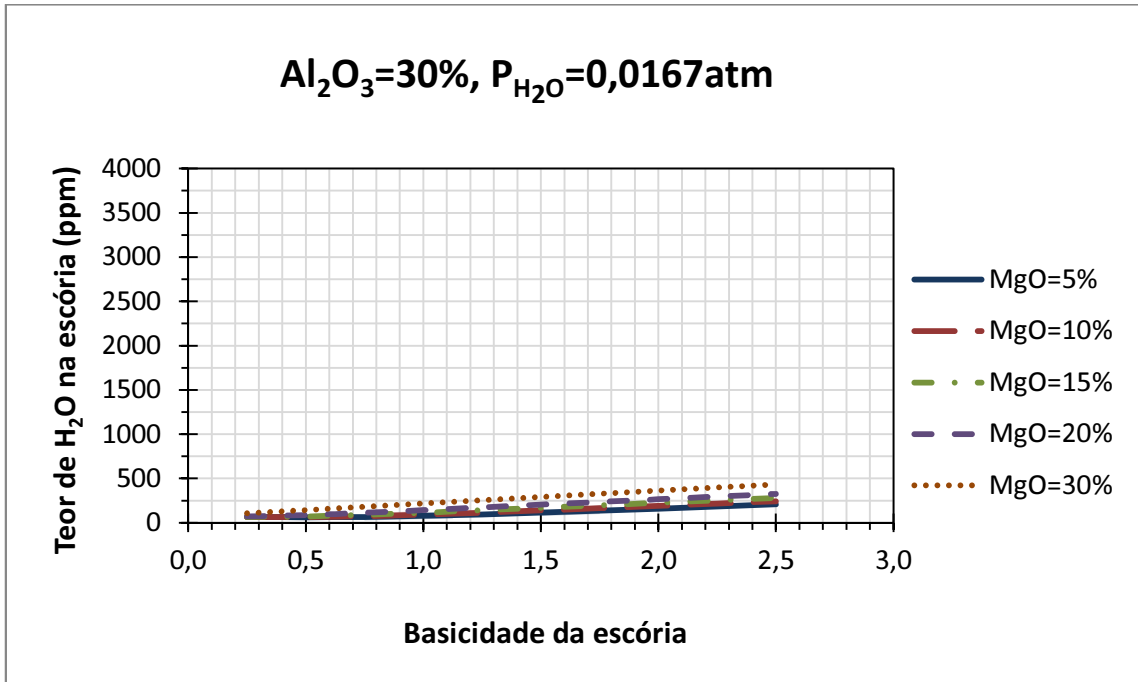


Figura 24b

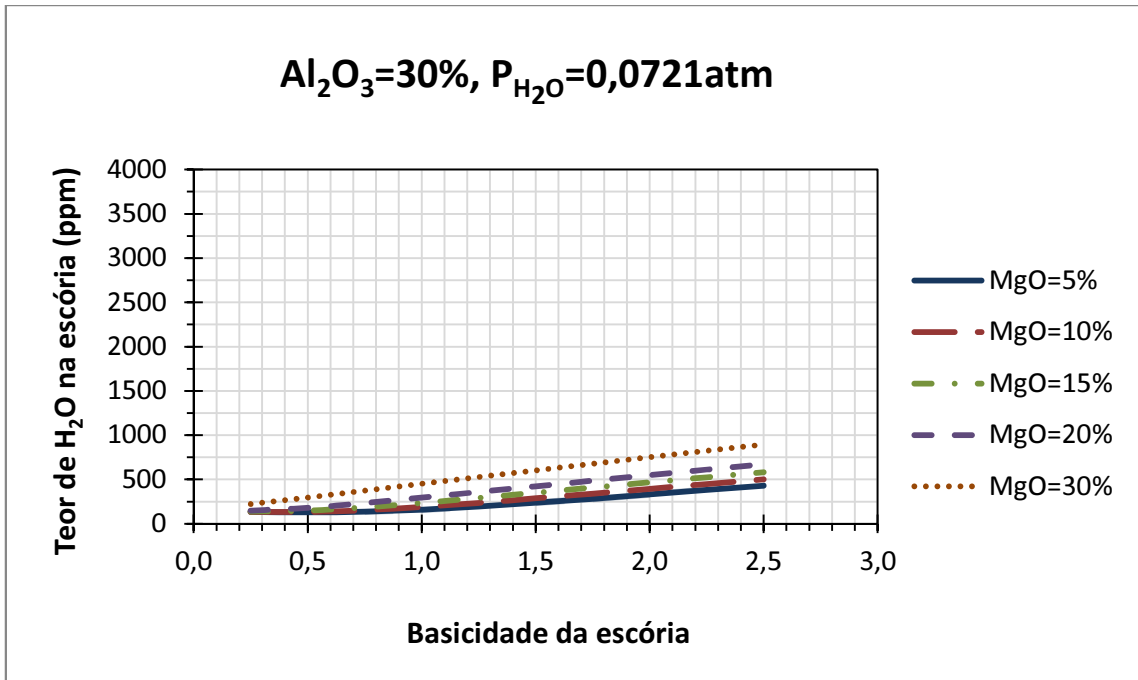


Figura 24: Teor de H_2O absorvido pelas escórias quaternárias, contendo 30% em massa de Al_2O_3 , em função das suas basicidades binárias, para escórias submetidas a uma pressão parcial de água de: **a)** 0,0167 atm; e **b)** 0,0721 atm.

Através das Figuras 20-24, observa-se que as escórias líquidas absorvem mais água quando expostas a pressões parciais de água mais altas. Este resultado já era esperado, pois o crescimento da solubilidade da água na escória é proporcional à raiz quadrada da pressão parcial de água na atmosfera (KURKJIAN; RUSSEL, 1958; SOSINSKY; MAEDA; MCLEAN, 1985; JO; KIM, 2000).

Outro resultado é que o teor de água na escória líquida diminui com o aumento do teor de alumina da mesma.

Em geral, também pode-se afirmar que o teor de água na escória diminui com:

- i) a diminuição da basicidade binária da escória líquida;
- ii) a diminuição do teor de MgO da escória líquida.

A Figura 20 mostra que, para escórias ternárias, as curvas representando os diferentes teores de MgO convergem para um valor semelhante de quantidade de água na escória no ponto de basicidade 2,5. Ou seja, o teor de MgO das escórias ternárias aparentemente não altera consideravelmente o valor máximo da solubilidade da água na região de basicidades próximas a 2,5.

No entanto, é importante observar que para a base de dados FToxid-SLAGE, os dados de solubilidade de água em escórias ternárias CaO-MgO-SiO₂ foram avaliados apenas para o seguinte intervalo (FACTSAGE):

$$0,3 < X_{SiO_2} < 0,6 \quad (42)$$

Onde X_{SiO_2} é a fração molar de SiO₂ na escória.

Por exemplo, para a curva de teor de MgO de 15% em massa de escória na Figura 20, percebe-se, após converter os teores dos óxidos para frações molares, que os pontos da curva não estão avaliados a partir da basicidade 1,75. De forma análoga, para todas as curvas da Figura 20, conclui-se que pelo menos os pontos correspondentes às basicidades 2,25 e 2,5 não foram avaliados pelo *software*. Isso significa que a convergência observada pode não ser verdadeira, visto que a validade dos dados depende do intervalo de avaliação do *software*.

Das Figuras 21-24, para os sistemas quaternários, percebe-se que, com o aumento do teor de alumina na escória, as curvas correspondentes aos diferentes teores de MgO se aproximam umas das outras. Isso mostra que, para altos teores de alumina, o teor de MgO passa a exercer menor influência na solubilidade da água nas escórias.

Todos os dados relativos à solubilidade da água nos sistemas quaternários estudados foram calculados pelo FactSage, para a temperatura de 1600 °C (FACTSAGE).

A Figura 25 é um aumento das curvas mostradas na Figura 20, na região de solubilidade de água de até 300 ppm e basicidades de até 1,5. Esta figura mostra que com o acréscimo do teor de MgO na escória líquida, a solubilidade da água aumenta e o mínimo de solubilidade é deslocado para a esquerda, passando a ser em escórias com teores de sílica cada vez mais altos.

Figura 25a

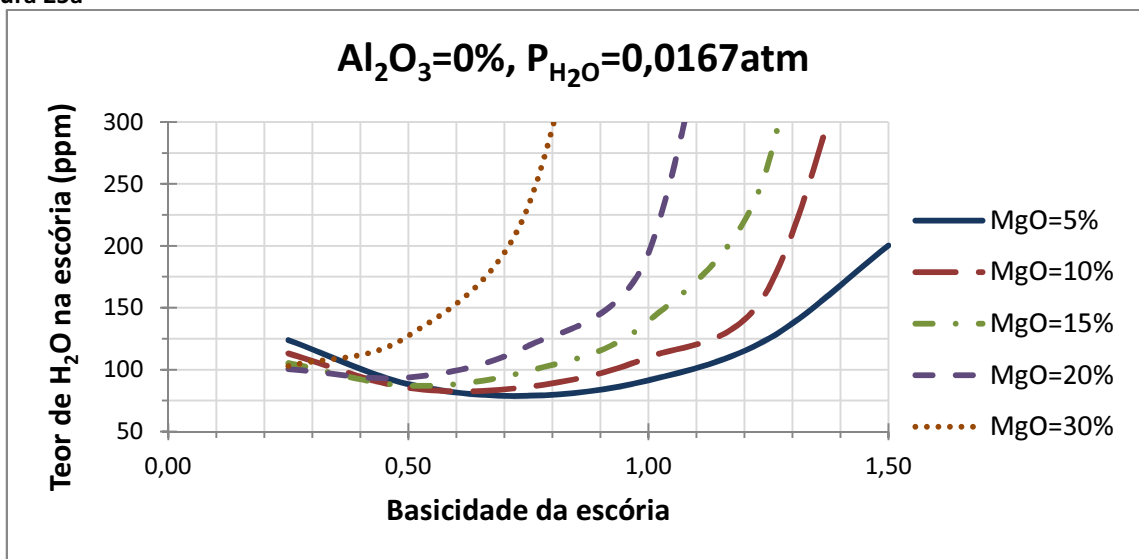


Figura 25b

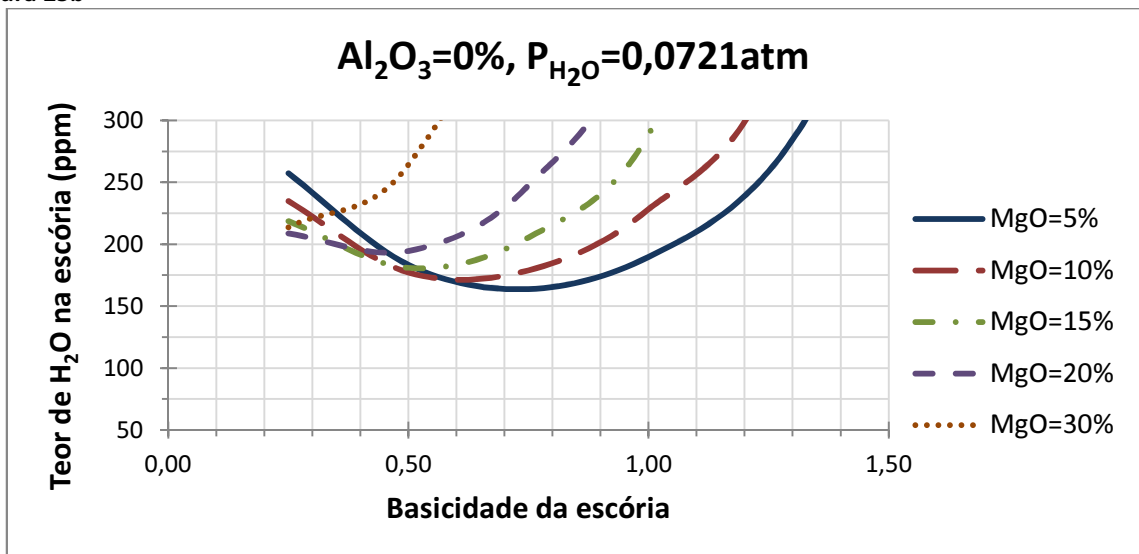


Figura 25: Teor de H₂O absorvido pelas escórias ternárias em função das suas basicidades binárias, na região de solubilidade de água de até 300 ppm e basicidades de até 1,5, para escórias submetidas a uma pressão parcial de água de: a) 0,0167 atm; e b) 0,0721 atm.

Os resultados observados para as escórias ternárias também foram encontrados por Iguchi e Fuwa (1970), como pode ser visto ao comparar a Figura 25 com a Figura 10, mostrada no Capítulo 2. Percebe-se, pela comparação citada, que os teores de água encontrados nas escórias líquidas são maiores na Figura 10 do que nas Figuras 25; isto se deve ao fato de que a pressão parcial de água utilizada por Iguchi e Fuwa (1970) foi maior do que as utilizadas na Simulação 4.

Jo e Kim (2000) relataram, a partir de resultados obtidos experimentalmente com escórias do sistema $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $1600\text{ }^\circ\text{C}$, o aumento da solubilidade da água em escórias básicas quando aumentado o teor de MgO destas escórias. Os mesmos autores (JO; KIM, 2000) concluíram que o MgO tem efeito equivalente ao da cal na escória, quanto à solubilidade da água. Isto significa que, tanto o aumento do teor do CaO quanto o aumento do teor de MgO, implicam no aumento da solubilidade da água em escórias básicas. Estes resultados estão de acordo com os observados nas Figuras 21-24.

Não foi encontrada na literatura correlação entre o teor de alumina e a solubilidade da água em escórias quaternárias.

Sugere-se, para trabalhos futuros, o estudo de escórias quaternárias com basicidades maiores que 2,5, para que se possa analisar a influência do óxido de magnésio e da sílica na solubilidade da água na escória.

Após a simulação de exposição a duas pressões parciais de água na atmosfera, as escórias líquidas foram simuladas em contato com o ferro líquido e forneceram uma quantidade de hidrogênio ao metal, que pôde ser quantificada. Uma parte da água contida na escória também foi fornecida à atmosfera. Portanto, a quantidade final de hidrogênio no ferro está em equilíbrio com a quantidade final de hidrogênio na escória e com uma pressão parcial de água na atmosfera.

As Figuras 26-30 mostram as quantidades finais de hidrogênio no ferro líquido em função do teor de H_2O da escória. Em cada gráfico, fixou-se o teor de alumina e da pressão parcial de água na atmosfera à qual a escória foi submetida para umidificação, enquanto que as diferentes curvas correspondem a diferentes teores de óxido de magnésio na escória.

Figura 26a

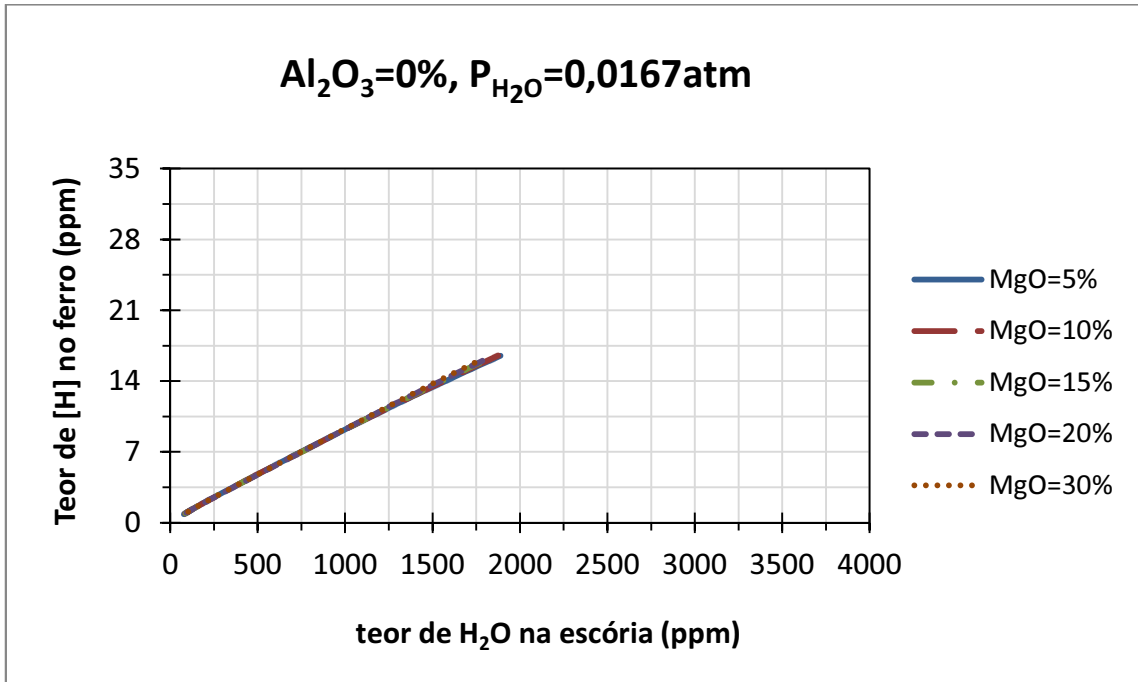


Figura 26b

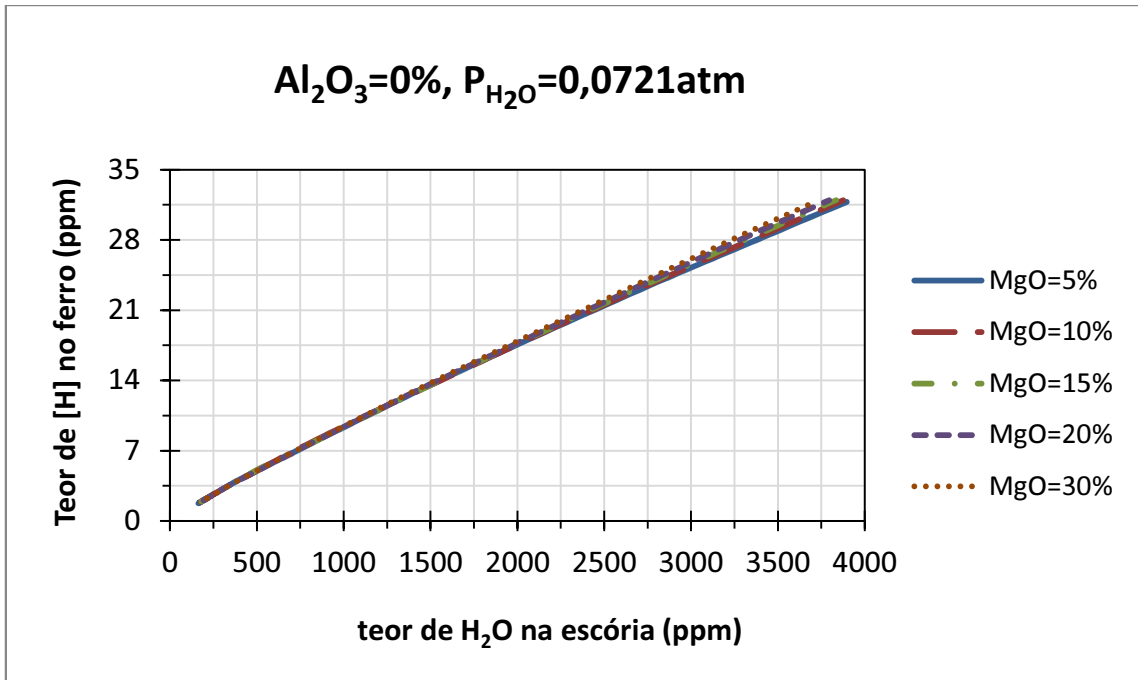


Figura 26: Teor de hidrogênio transferido ao ferro pelas escórias ternárias, para escórias anteriormente submetidas a uma pressão parcial de água de: a) 0,0167 atm; e b) 0,0721 atm.

Figura 27a

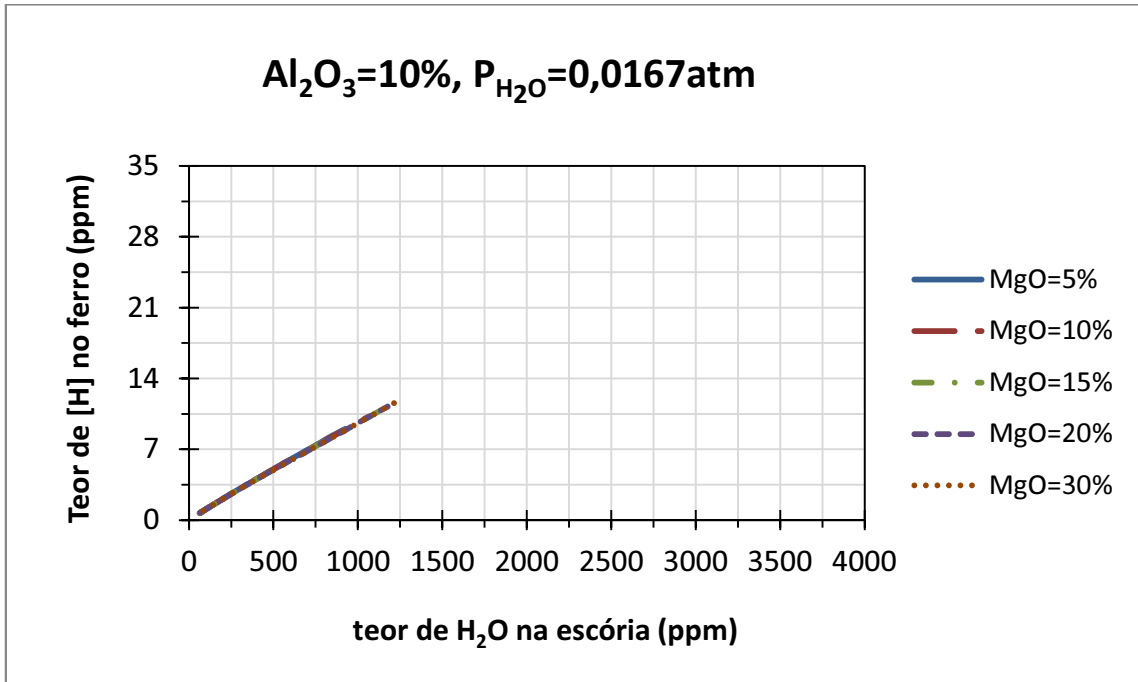


Figura 27b

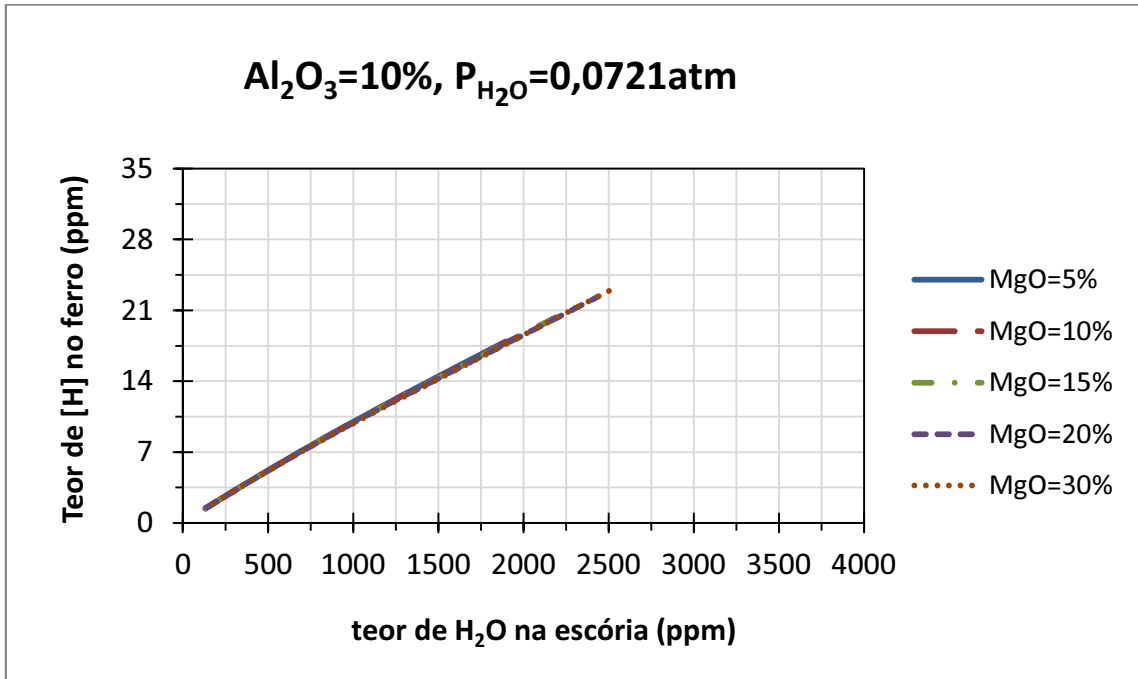


Figura 27: Teor de hidrogênio transferido ao ferro pelas escórias quaternárias contendo 10% em massa de Al_2O_3 , para escórias anteriormente submetidas a uma pressão parcial de água de: **a)** 0,0167 atm; e **b)** 0,0721 atm.

Figura 28a

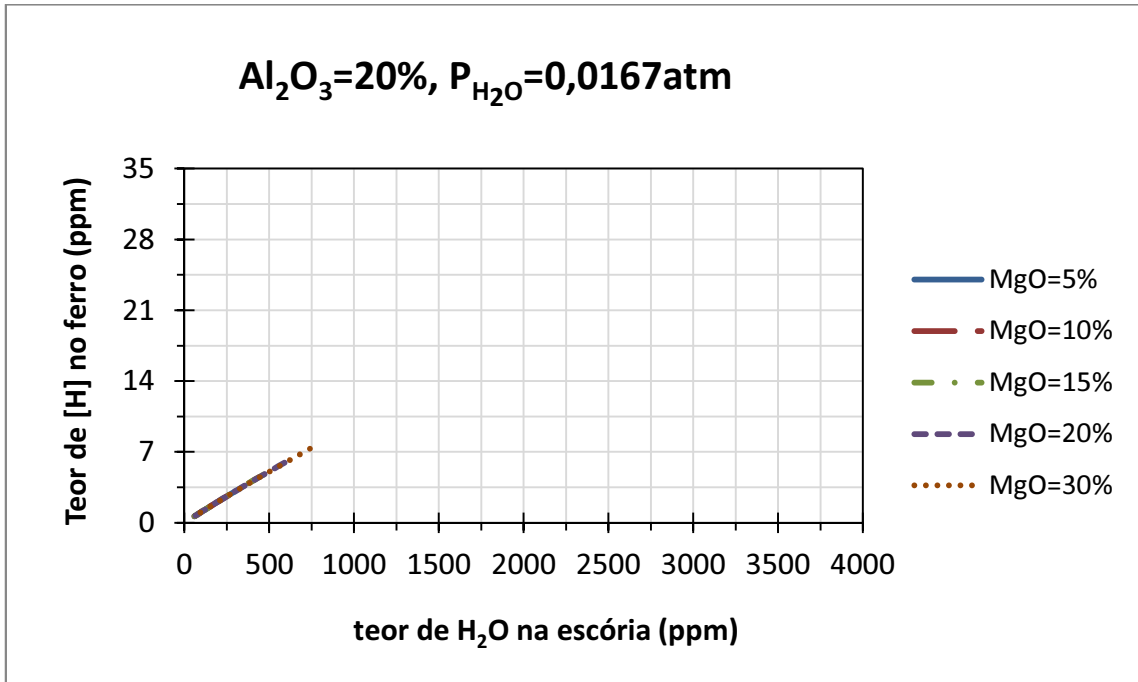


Figura 28b

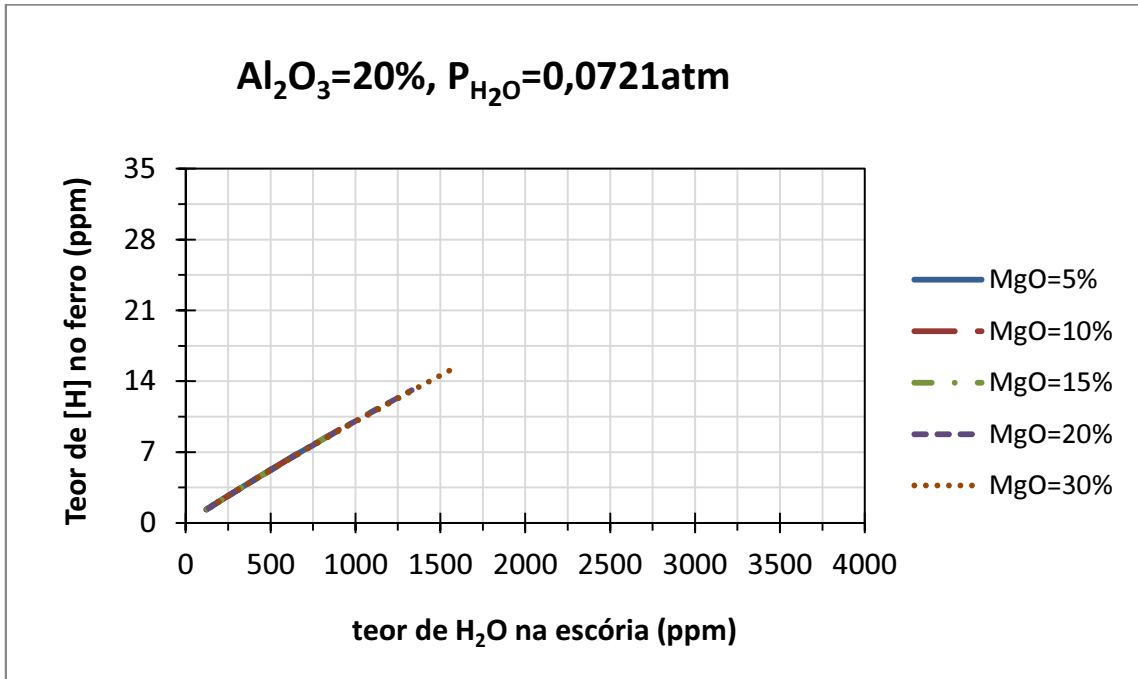


Figura 28: Teor de hidrogênio transferido ao ferro pelas escórias quaternárias contendo 20% em massa de Al_2O_3 , para escórias anteriormente submetidas a uma pressão parcial de água de: **a)** 0,0167 atm; e **b)** 0,0721 atm.

Figura 29a

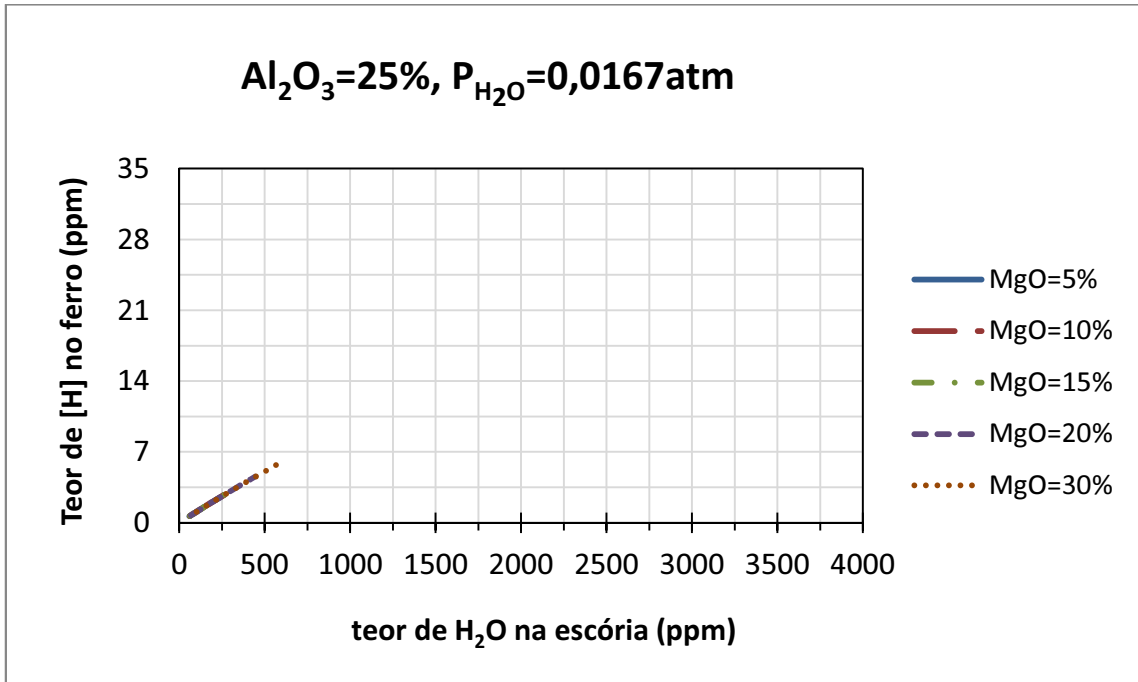


Figura 29b

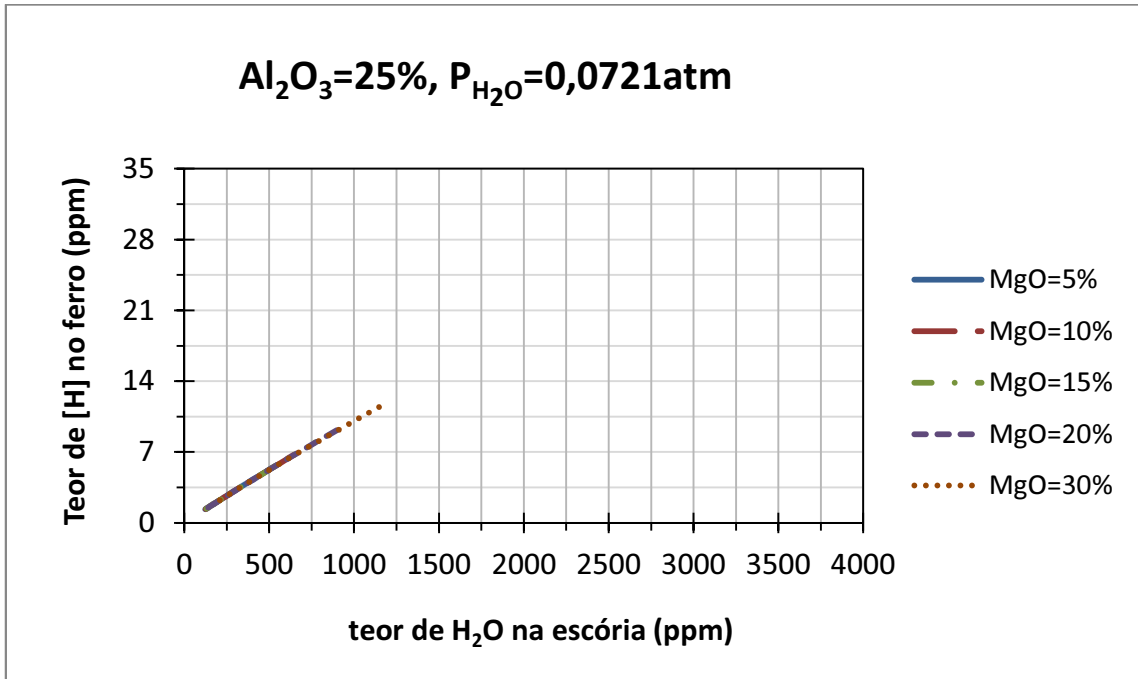


Figura 29: Teor de hidrogênio transferido ao ferro pelas escórias quaternárias contendo 25% em massa de Al_2O_3 , para escórias anteriormente submetidas a uma pressão parcial de água de: **a)** 0,0167 atm; e **b)** 0,0721 atm.

Figura 30a

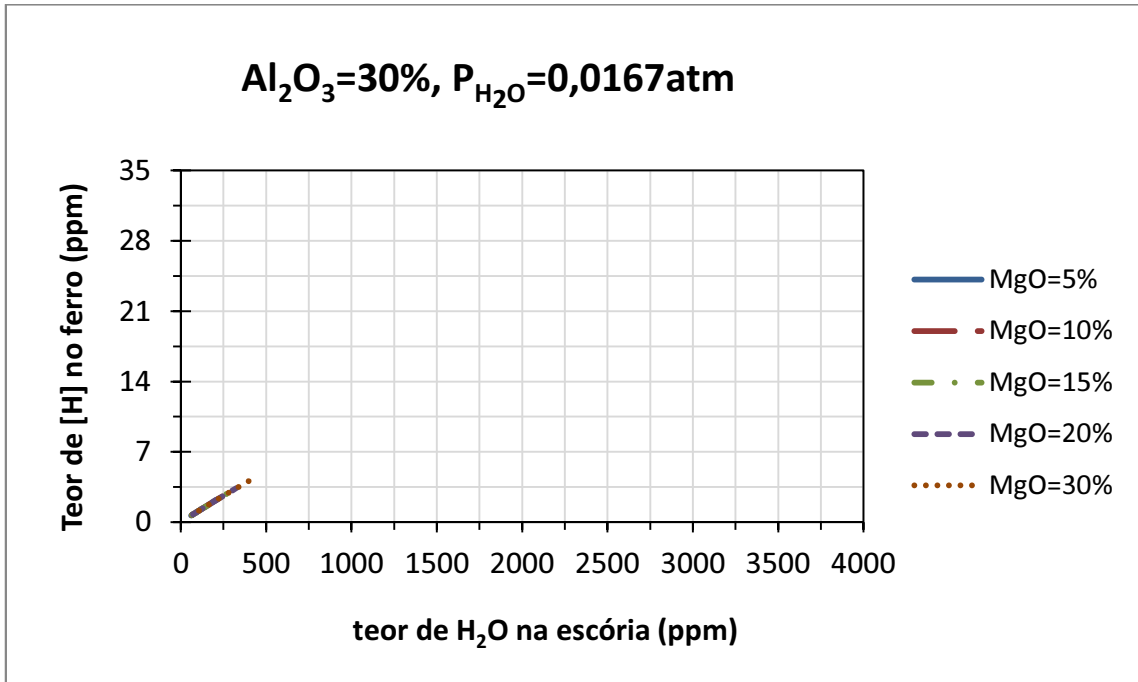


Figura 30b

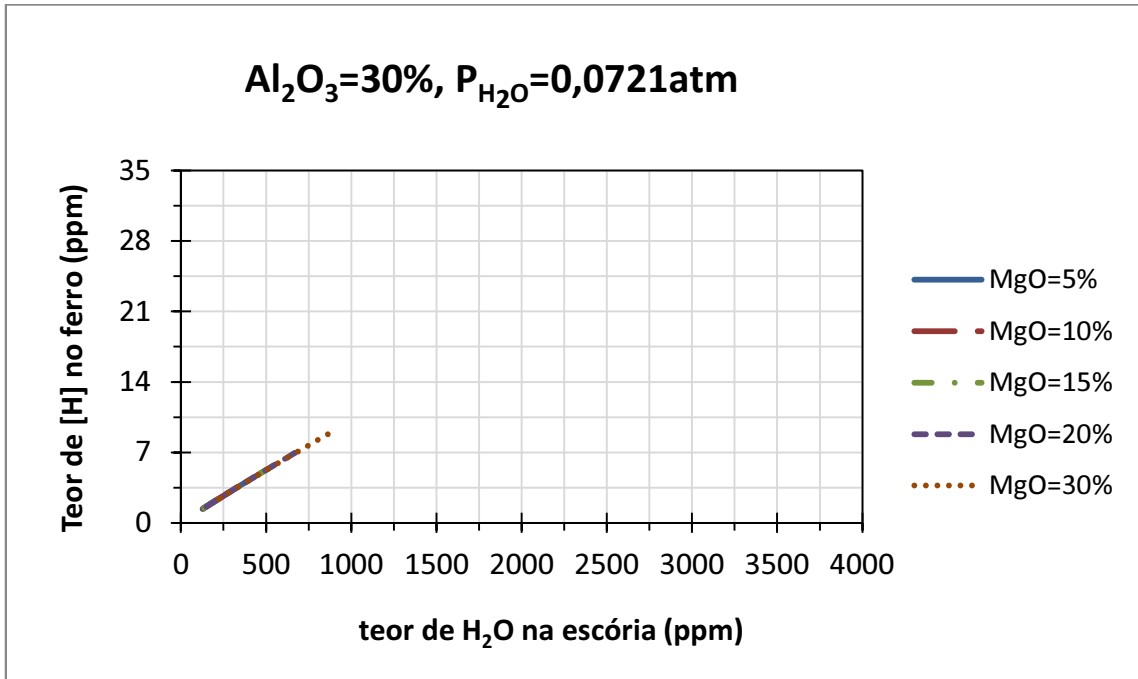


Figura 30: Teor de hidrogênio transferido ao ferro pelas escórias quaternárias contendo 30% em massa de Al_2O_3 , para escórias anteriormente submetidas a uma pressão parcial de água de: **a)** 0,0167 atm; e **b)** 0,0721 atm.

Os conjuntos de gráficos das Figuras 20-24 e Figuras 26-30 são complementares.

Por exemplo, pode ser localizada na Figura 22b a escória que foi submetida à pressão parcial de água na atmosfera de 0,0721 atm ($\approx 7,3$ kPa) e possui a seguinte composição química: i) basicidade binária = 2,0; ii) teor de Al_2O_3 = 20%; e iii) teor de MgO = 15%. Percebe-se que a solubilidade da água nesta escória é de aproximadamente 750 ppm. Utilizando a Figura 28b, se obtém que o teor de hidrogênio transferido por esta escória ao ferro líquido foi de 7 ppm.

Das Figuras 26-30, é possível observar que o teor final de hidrogênio no ferro demonstrou possuir uma dependência linear com a quantidade de umidade nas escórias, para as composições químicas e intervalo de solubilidade de água e estudado. Esse resultado foi encontrado para todas as escórias, independentemente da composição química delas.

No entanto, a Figura 26 apresenta uma pequena separação das curvas no extremo direito destas. Esta separação pode não ser verdadeira, visto que o FactSage, para algumas das curvas, não foi avaliado na região de composição de escórias em que acontece o afastamento observado.

Os resultados mostram que teores significativos de hidrogênio podem ser transferidos ao ferro. Também percebe-se que é preferível a utilização de escórias líquidas menos básicas para que se obtenha um menor *pick-up* de hidrogênio pelo aço líquido. Além disso, é mais apropriado o uso de escórias líquidas com baixos teores de óxido de magnésio e altos teores de alumina.

Os valores de equilíbrio, resultantes da utilização do FactSage, são válidos para as temperaturas e pressões consideradas. Não foram considerados os efeitos cinéticos como, por exemplo, velocidade das reações químicas. Tampouco o efeito da injeção de gás inerte, que ocorre em panelas siderúrgicas. Portanto, espera-se que as quantidades – obtidas com as simulações – de hidrogênio transferido das escórias para o ferro sejam iguais ou maiores que as quantidades medidas em planta industrial.

Como consideração geral, conclui-se das Figuras 20-24 e 26-30 que, para as composições estudadas, quanto maior a capacidade de uma escória líquida absorver água, maior poderá ser a incorporação de hidrogênio ao aço líquido.

4.3 Resultados da Simulação 5: Influência das escórias quaternárias CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃, com possíveis frações sólidas, no teor final de hidrogênio no ferro

Ao simular a exposição das escórias totalmente líquidas à atmosfera úmida, foram obtidos os resultados apresentados na Figura 31 para os teores de água na escória em função da sua composição química. Os resultados obtidos na simulação da exposição de escórias com possível formação de fases sólidas estão mostrados na Figura 32.

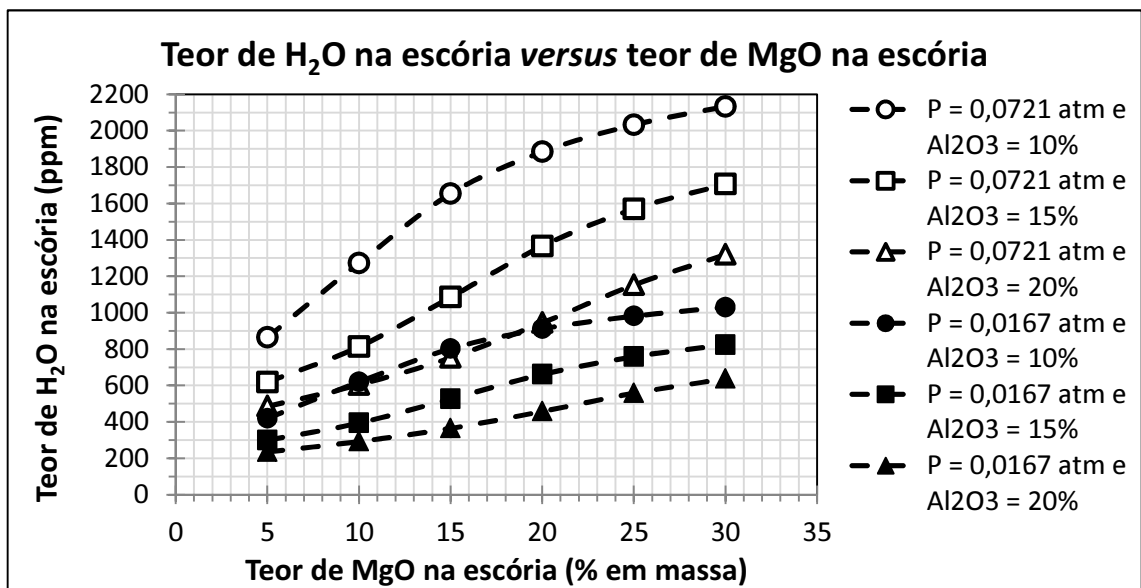


Figura 31: Absorção de água da atmosfera pelas escórias líquidas com basicidade binária de 2.

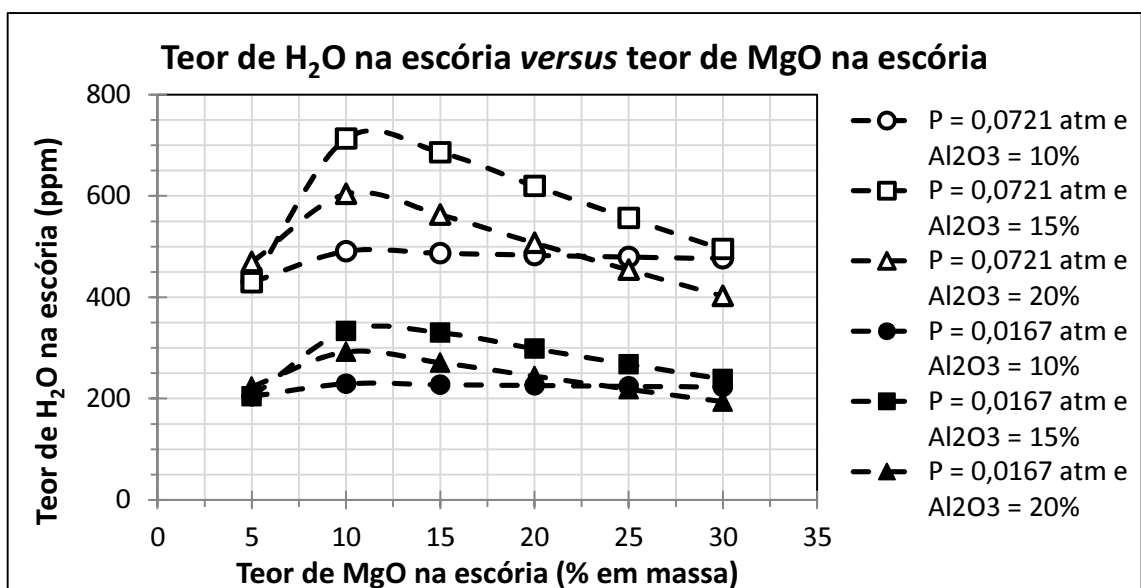


Figura 32: Absorção de água da atmosfera pelas escórias de basicidade binária 2, considerando a formação de frações sólidas.

Através da Figura 31, é possível observar que o aumento do teor de MgO na escória líquida acarreta um teor maior de água absorvida, enquanto que o aumento do teor de Al_2O_3 implica na diminuição dos teores de água absorvidos. A pressão parcial de água na atmosfera também altera a quantidade de água absorvida pela escória; pressões parciais de água maiores ocasionam maiores teores de água nas escórias. Estes resultados estão de acordo com os encontrados no Item 4.2.

No entanto, os resultados da Figura 32 apresentaram um comportamento bastante diferente do observado na Figura 31, quando se utilizou escórias totalmente líquidas. Isso se explica pela formação de diferentes fases no segundo caso, dependendo do teor de MgO. Considerando o diagrama C-M-S-A (sendo $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20\%$ fixo) e traçando-se uma linha de isobasicidade binária = 2 (inicia em 53,33% CaO e 26,67% SiO_2 até o vértice do MgO), vide Figura 33, pode-se observar a formação dos seguintes campos de fase:

- 1) Iniciando em baixos teores de MgO, o primeiro campo é $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ + líquido. A fração de líquido aumenta até se atingir a linha *liquidus*.
- 2) Depois, há um intervalo de %MgO onde existe somente fase líquida.
- 3) Por fim, se atinge a saturação do líquido em MgO. Inicia a precipitação de MgO sólido à medida que os teores de MgO aumentam na escória.

Para o campo 1) o teor de H_2O na escória aumenta até se atingir 100% de fase líquida. Ou seja, atinge-se então o campo 2). A fase líquida possui certo intervalo de composição. O teor de H_2O continua a aumentar, à medida que aumenta o teor de MgO. Inicia o campo 3) quando se atinge a saturação de MgO. O teor de H_2O na escória começa a cair pela diminuição da fração líquida.

Quanto à presença de alumina nas escórias, a Figura 32 sugere a existência de um teor ótimo que aumenta a quantidade de hidrogênio absorvido pela escória. No caso estudado, este teor foi de 15% de Al_2O_3 em massa de escória.

A Figura 34 mostra a incorporação de hidrogênio no ferro conforme varia a composição da escória totalmente líquida.

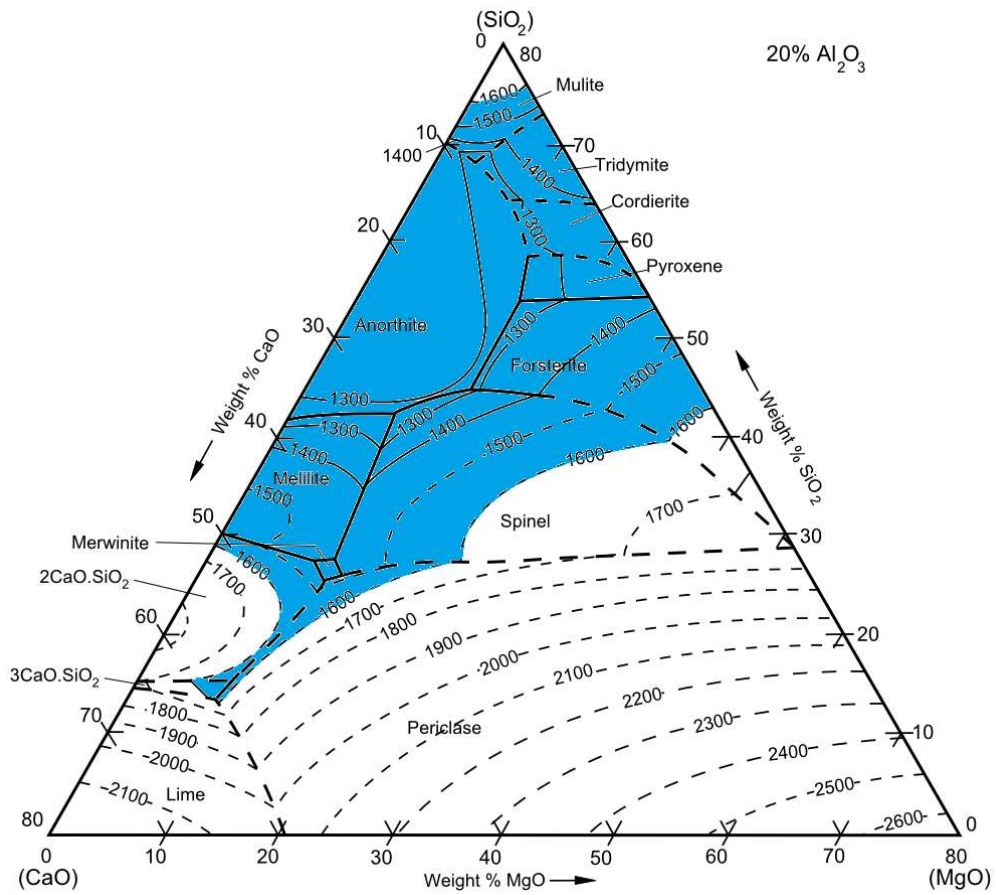


Figura 33: Sistema pseudoternário CaO-MgO-SiO₂ com 20% Al₂O₃ fixo. Em destaque a área líquida a 1600 °C. Fonte: Adaptado do Slag Atlas, Stahleisen, 1995.

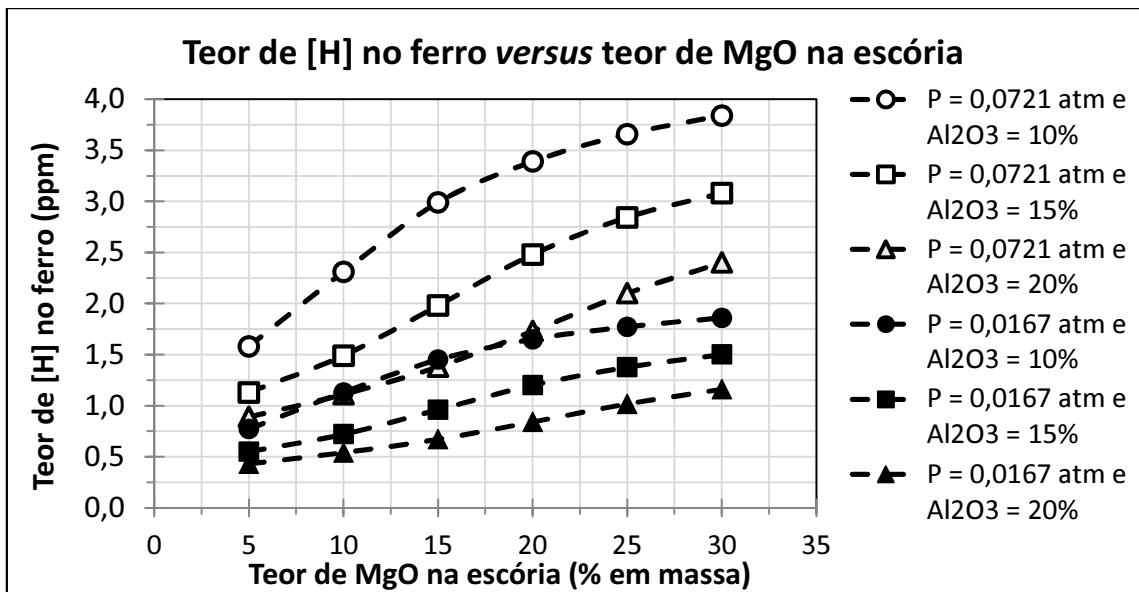


Figura 34: Teores de hidrogênio no ferro devido às escórias úmidas totalmente líquidas a 1600 °C.

Na Figura 34, percebe-se que as escórias com o menor teor de MgO minimizaram a transferência de hidrogênio ao metal por serem justamente as escórias que absorveram menos água da atmosfera. As composições com o maior teor de Al_2O_3 também diminuíram o *pick-up* de hidrogênio pelo ferro. Entre 0,43 ppm e 3,84 ppm do hidrogênio contido no ferro foi transferido pela escória úmida. Pode-se também observar que a proporção de hidrogênio dissolvido no ferro por água absorvida na escória é praticamente fixa, já que as curvas das figuras 31 e 34 têm o mesmo comportamento.

Para as escórias simuladas considerando a formação de fases sólidas, cujos resultados estão apresentados na Figura 35, entre 0,38 ppm e 1,31 ppm do hidrogênio contido no ferro foi transferido pela escória úmida. O comportamento das curvas é o mesmo que o observado na Figura 32. A discussão realizada na Figura 32 também é válida aqui. Novamente, quanto maior a capacidade de uma escória absorver água, maior poderá ser a incorporação de hidrogênio no aço líquido.

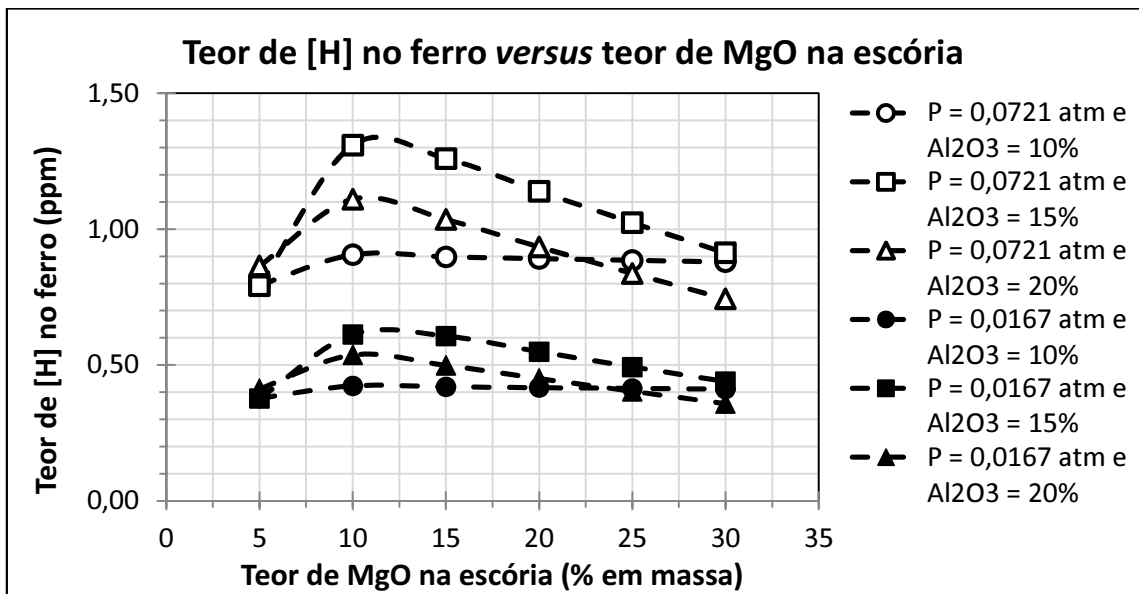


Figura 35: Teores de hidrogênio no ferro devido às escórias úmidas com frações sólidas a 1600 °C.

Na Figura 36 está representada a fração sólida formada em cada uma das escórias do sistema C-M-S-A expostas à atmosfera.

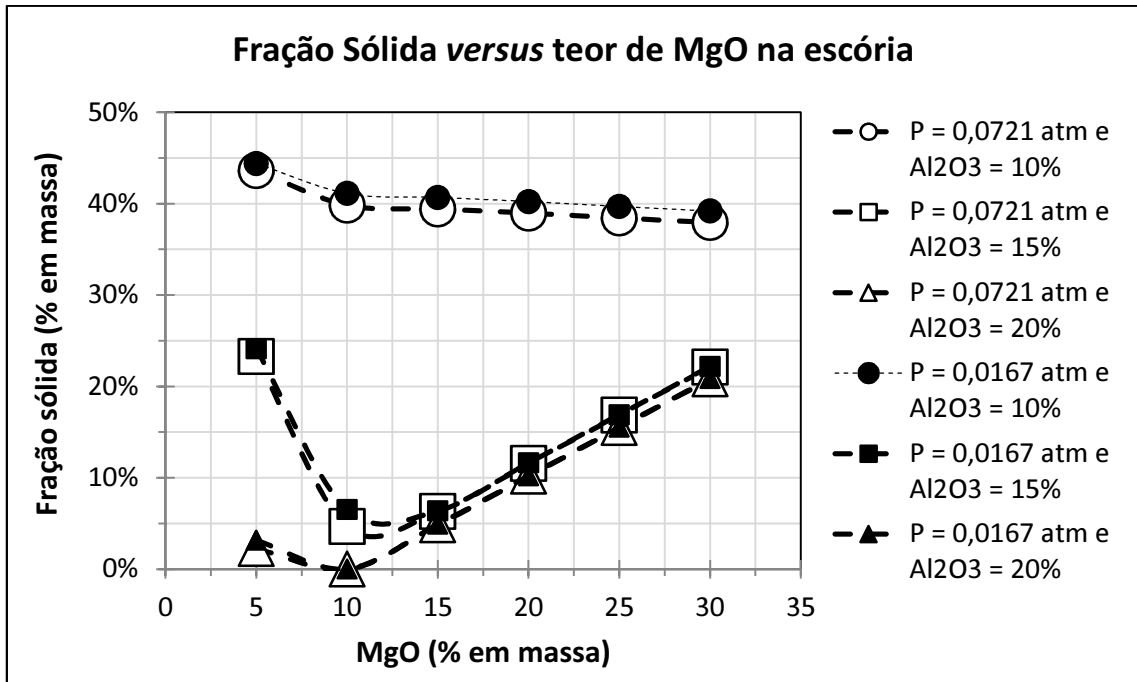


Figura 36: Percentual de sólidos nas escórias a 1600 °C expostas à atmosfera.

Observando a Figura 36, percebe-se que as linhas correspondentes a escórias com 10% de alumina possuem maior porcentagem de sólidos do que as linhas de 15% e 20% de alumina. Na Figura 32, as escórias com 10% de Al₂O₃ e até 20% de MgO foram as que menos absorveram água da atmosfera e que transferiram os menores teores de hidrogênio ao ferro.

As escórias com 15% e 20% de alumina apresentaram um mínimo na fração de sólidos em 10% de MgO, exatamente onde encontra-se, na Figura 32, o pico do teor de água absorvido pelas mesmas escórias.

Desta forma, poderia ser dito que a quantidade de água a ser absorvida pela escória depende da fração de sólidos presente na escória.

No entanto, observa-se na Figura 32 que as curvas correspondentes a 10% de alumina apresentaram, para 25% e 30% de MgO, maiores teores de água absorvidos do que as escórias com os mesmos teores de MgO e 20% de alumina. Além disto, as curvas de 15% de alumina, na Figura 36, possuem maior fração de sólidos que as curvas de 20% de alumina, mas estas apresentaram menores teores de água absorvida que aquelas.

Portanto, o teor de água absorvido pela escória depende não somente da fração de sólidos desta escória, mas também da composição da fração líquida dela (que por sua vez depende da composição da fase sólida formada).

Comparando-se os resultados obtidos na Simulação 4 com a Simulação 5 para escórias líquidas, percebe-se que os teores de hidrogênio no ferro foram consideravelmente menores na Simulação 5. Isto se explica pela diferença entre as proporções de massa de escória por massa de aço utilizadas nas duas simulações; na Simulação 4 esta proporção foi de 1:10, enquanto que na Simulação 5 foi de 1:60. Logo, percebe-se que é imprescindível a escolha de uma proporção de massas adequada, que seja condizente com a etapa prática a ser estudada.

A consideração de frações sólidas nas escórias também se demonstrou relevante, visto que os resultados divergiram bastante em comparação com os resultados obtidos na simulação de escórias totalmente líquidas. Sugere-se que as simulações considerem sempre frações sólidas, pois na prática industrial dificilmente se obtém escórias totalmente líquidas.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

O *software* de simulação termodinâmica FactSage, versão 6.2, pôde ser aplicado a cálculos de solubilidade de água em escórias líquidas, mostrando concordância de resultados com dados da literatura. Dentre as bases de dados testadas, a FToxid-SLAGE demonstrou ser mais adequada para estimar a quantidade de água absorvida pelas escórias ternárias CaO-MgO-SiO₂ e quaternárias CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃. Nestes mesmos sistemas, observou-se que a solubilidade da água nas escórias aumenta com a pressão parcial de água na atmosfera.

Quando utilizado para quantificar a contribuição da umidade da escória sobre a quantidade de hidrogênio no ferro, as estimativas do FactSage mostram que esta contribuição deve ser considerada no processo siderúrgico. As escórias, nas composições químicas consideradas, se mostraram capazes de contribuir com teores de hidrogênio suficientemente altos para causar defeitos no aço solidificado. As duas bases de dados utilizadas para calcular o teor de hidrogênio no ferro, FACT-FeLQ e FTmisc-FeLQ, apresentaram resultados semelhantes; optou-se pelo uso da FTmisc-FeLQ nas Simulações 3, 4 e 5.

As simulações mostraram que a quantidade de hidrogênio no ferro depende linearmente do teor de água na escória, que por sua vez depende da composição química da escória e da pressão parcial de água na atmosfera, quando a temperatura é mantida fixa. Notou-se, portanto, que, ao variar a composição da escória, é possível diminuir significativamente a quantidade de água que a mesma absorve; em geral, para escórias líquidas, tal resultado foi obtido com menores valores de basicidade binária, menores teores de MgO, e maiores teores de alumina.

Foi observado que os valores de solubilidade da água nas escórias foram bastante diferentes ao se considerar escórias totalmente líquidas e escórias com frações sólidas. Visto que, na indústria siderúrgica, é difícil obter escórias totalmente líquidas nas composições e

temperaturas utilizadas, conclui-se que é de suma importância a consideração (nas simulações) da possível formação de sólidos nas escórias.

A utilização da proporção de massa de escória por massa de ferro de 1:60, condizente com a empregada em plantas siderúrgicas, se demonstrou apropriada e importante de ser considerada, visto que aproxima as simulações à realidade prática da produção de aço.

A metodologia desenvolvida no trabalho se mostrou eficiente no que tange o cálculo do equilíbrio termodinâmico do sistema atmosfera/escória/metalo.

Capítulo 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões de trabalhos futuros com a finalidade de complementar os estudos realizados nesta dissertação são:

- Simulação da exposição de escórias a atmosferas mais complexas, compostas por outros gases além de vapor de água e argônio;
- Realizar as simulações de transferência de hidrogênio da escória para aços, em substituição à utilização de ferro puro utilizada neste trabalho;
- Analisar o comportamento de outras composições químicas de escórias na exposição à umidade e na transferência de hidrogênio ao ferro ou ao aço;
- Considerar a formação de frações sólidas (e consequente variação na composição da parte líquida) na simulação de outras composições de escórias, e analisar a capacidade de absorção de água das mesmas;
- Analisar a solubilidade da água nas escórias e hidrogênio no ferro ou no aço a temperaturas diferentes de 1600 °C;
- Simular a passagem de hidrogênio da escória para o aço proibindo a formação de vapor de água a partir da umidade da escória;
- Avaliar a precisão dos dados obtidos nas simulações deste trabalho e dos dados obtidos por Sosinsky, Maeda e Mclean (1985);
- Realizar experimentos que quantifiquem a influência da escória na quantidade de hidrogênio no ferro e comparar os resultados com os obtidos neste trabalho;
- Avaliar a estabilidade do hidrogênio quando ligado aos diferentes compostos formados na escória;
- Estudar o comportamento da escória durante a desgaseificação, e avaliar a perda de hidrogênio da escória para a atmosfera;

- Analisar as propriedades físico-químicas de diferentes composições de escórias e estudar a velocidade de transporte de hidrogênio destas escórias para o aço, a fim de verificar se essas propriedades influenciariam na velocidade de transporte de hidrogênio para o aço.

REFERÊNCIAS

ADAMIAN, Rupen. **Termoquímica Metalúrgica**. ABM, 1985.

BAN-YA, S.; HINO, M.; NAGASAKA, T. Estimation of Water Vapor Solubility in Molten Silicates by Quadratic Formalism Based on the Regular Solution Model. **ISIJ International**, v. 33, n. 1, p. 12-19, 1993.

CAMPOS, Vicente Falconi. **Tecnologia de Fabricação do Aço Líquido**. 3ª ed. Universidade Federal de Minas Gerais. v. 1, 1985.

CELIBERTO, A. M. **Desgaseificação a Vácuo e Práticas Operacionais Para Produção De Aços Especiais Numa Aciaria Elétrica**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalurgia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

CGEE. Website do **Centro de Gestão e Estudos Estratégicos**. 2010. Disponível em: <<http://www.cgee.org.br/busca/ConsultaProdutoNcomTopo.php?f=1&idProduto=6831>>. Acesso em: 11 out. 2011.

COUDURIER, L; HOPKINS, D. W.; WILKOMIRSKY, I. **Fundamentals of Metallurgical Processes**. Pergamon Press, 1978.

DAYA, Z. A. **The Thermodynamics of Water Vapour Dissolution In Tundish Fluxes**. 1997. Thesis (Master of Applied Science) - Graduate Department of Metallurgy and Materials Science, University of Toronto.

DEKKERS, R.; BLANPAIN, B.; PLESSERS, J.; WOLLANTS, P. Steel Cleanliness and Hydrogen in Liquid Steel. **VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts**, Cape Town, p. 753-762, Jan 2004.

DOR, Ph.; CARRIER, B.; NADIF, M.; GATELLIER, C. Influence Du Laitier Sur La Déshydrogénation De L'acier Sous Vide. **La Revue de Métallurgie**, v. 85, p. 307–316, 1988.

FACTSAGE. Website do **FactSage**. FactSage Database Documentation. Disponível em: <www.factsage.com>. Acesso em: 10 ago. 2012.

FOWLER, R.; GUGGENHEIM, E. A. **Statistical Thermodynamics**. Cambridge University Press, 1952. Cap. 13, p. 576-581. Primeira impressão do livro realizada em 1939.

FRUEHAN, R. J.; MISRA, S. **Hydrogen and Nitrogen Control in Ladle and Casting Operations**. Materials Science and Engineering Department, Carnegie Mellon University. 2005.

FUJII, T.; MANETTA, H. R.; FERREIRA NETO, O. A.; CASTRO, L. F. A. Estudo da Incorporação e Controle do Hidrogênio na Aciaria da V&M do Brasil. **XXXIV Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais – ABM**, p. 149–157, 2003.

FUKUSHIMA, T.; IGUCHI, Y.; BAN-YA, S.; FUWA, T. The Solubility of Water in Liquid Silicate. **Transactions ISIJ**, v. 6, p. 225-232, 1966.

FUNDAMENTALS of Metallurgy. Editado por Seshadri Seetharaman. Woodhead Publishing Limited, 2005.

FUWA, T; BAN-YA, S.; ISHII, F. Hydrogen and Nitrogen in liquid iron alloys. **International Conference on the Physical Chemistry of Iron and Steelmaking**. p. 186-193, 1978.

GASKELL, David R. **Introduction to Metallurgical Thermodynamics**. Scripta Publishing Company, 1940.

HENRIQUES, B. R. **Estudo da Incorporação de Hidrogênio no Aço Líquido**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2010.

HENRIQUES, B. R.; ARAÚJO, F. G. D. S.; DE OLIVEIRA, C. P. Caracterização da incorporação de hidrogênio na aciaria da ArcelorMittal Tubarão. **41º Seminário de Aciaria – Internacional, ABM**, p. 539-549, maio 2010.

HURST, C. R.; VERGAUWENS, M. Gas Analysis in Steel: Identifying, Quantifying, and Managing Hydrogen Pick Up in Steel. 2004. Disponível em: <www.aomevents.com/conferences/afi/papers/Hurst.pdf>. Acesso em: 28 ago. 2012.

IGUCHI, Y.; BAN-YA, S.; FUWA, T. The Solubility of Water in Liquid CaO-SiO₂ with Al₂O₃, TiO₂, and FeO at 1550°C. **Transactions ISIJ**, vol. 9, 1969.

IGUCHI, Y.; FUWA, T. The Solubility of Water in Liquid CaO-SiO₂-MgO with and without “FeO” at 1550°C. **Transactions ISIJ**, v. 10, n. 1, p. 29-35, 1970.

JIANG, Z.-H.; DONG, Y.-W.; LIANG, L.-K.; LI, Z.-B. Hydrogen Pick-Up During Electroslag Remelting Process. **Journal of Iron and Steel Research, International**. v. 18, n. 4, p. 19-23, 2011.

JO, S-K.; Kim, S-H. The Solubility of Water Vapour in CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO Slag System. **Steel Research**, v.71, n. 1-2, p. 15-21, 2000.

JUNG, I.-H.; DECTEROV, S. A.; PELTON, A. D. A Thermodynamic Model for Deoxidation Equilibria in Steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**. Vol. 35B, jun. 2004, p. 493-507.

JUNG, I-H. Thermodynamic Modeling of Gas Solubility In Molten Slags (II) - Water. **ISIJ International**, v. 46, n. 11, p. 1587-1593, Sep. 2006.

KAJITANI, T. ; KATO, Y.; HARADA, K.; SAITO, K.; HARASHIMA, K.; YAMADA, W. Mechanism of a Hydrogen-induced Sticker Breakout in Continuous Casting of Steel: Influence of Hydroxyl Ions in Mould Flux on Heat Transfer and Lubrication in the Continuous Casting Mould. **ISIJ International**, v. 48, n. 9, p. 1215-1224, 2008.

KANG, Y.-B.; PELTON, A. Thermodynamic Model and Database for Gaseous Species in Molten Oxide Slags. **VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes & Salts – MOLTEN**, Santiago, Jan. 2009.

KULIKOV, A. P.; IODKOVSKII, S. A. Investigation of Behaviour of Hydrogen in Atmosphere-Slag-Metal System [J]. **Steel in the USSR**, 1985, p. 378 (em russo).

KURKJIAN, C. R.; RUSSEL, L. E. Solubility of Water in Molten Alkali Silicates. **J. Soc. Glas Tech.**, Vol. 42J, p. 130T-144T, 1958.

LÚCIO, Álvaro. **Físico Química Metalúrgica**. Departamento de Metalurgia da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, v. 1, 1981.

MISRA, S.; LI, Y.; SOHN, I. Hydrogen and Nitrogen Control in Steelmaking at U. S. Steel. **AISTech**, v. 6, n. 11, p. 43-52, Nov. 2009.

MOURÃO, Marcelo B. **Introdução à Siderurgia**. São Paulo: ABM, 2007.

NASA. Website da **National Aeronautics and Space Administrations**. 2010. Disponível em: <<http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/earthfact.html>>. Acesso em: 10 ago. 2012.

OERTEL, L. C.; COSTA E SILVA, A. Application of Thermodynamic Modeling to Slag-Metal Equilibria in Steelmaking. **Calphad**. v. 23, n. 3-4, p. 379-391, 1999.

*PADFIELD, Tim. Website **Conservation Physics - Equations describing the physical properties of moist air**. Disponível em: <<http://www.conservationphysics.org/atmcalc/atmocl1.php>>. Acesso em: 16 out. 2012.*

PARK, J.-Y.; HAN, J.-S.; SOHN, I. Hydrogen Dissolution in the CaF₂-CaO-SiO₂ System. **ISIJ International**, v. 51, n. 11, p. 1788-1794, 2011.

PELTON, A. D.; BALE, C. W. A Modified Interaction Parameter Formalism for Non-Dilute Solutions. **Metallurgical Transactions A**, v. 17A, n. 7, p. 1211-1215, 1986.

PELTON, A. D.; BALE, C. W. The Unified Interaction Parameter Formalism: Thermodynamic Consistency and Applications. **Metallurgical Transactions A**, v. 21A, p. 1997-2002, 1990.

PELTON, A. D.; BLANDER, M. Thermodynamic analysis of ordered liquid solutions by a modified quasichemical approach — Application to silicate slags. **Metallurgical Transactions B**, v. 17B, n. 4, p. 805–815, 1986.

POLISSENI, A. E. **Estudo da Viabilidade Técnica da Utilização de Escória de Aciaria Elétrica Micronizada como Material Cimentício**. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

RICHARDSON, Frederick D. **Physical Chemistry of Melts in Metallurgy**. Academic Press. v. 1, 1974a.

RICHARDSON, Frederick D. **Physical Chemistry of Melts in Metallurgy**. Academic Press. v. 2, 1974b.

RIZZO, Ernandes M. S. **Introdução aos Processos Siderúrgicos**. São Paulo: ABM, 2005.

RIZZO, Ernandes M. S. **Introdução aos Processos de Refino Secundário dos Aços**. São Paulo: ABM, 2006.

SANO, N.; LU, W.-K.; RIBOUD, P. V. **Advanced physical chemistry for process metallurgy**. Academic Press, 1997. Cap. 5.

SERRA, J. G.; SCAL, M. W.; FERREIRA, F. Modelamento da Formação de Porosidades na Solidificação de Tarugos Através do Programa Thermo-Calc. **41º Seminário de Aciaria Internacional - ABM**. p. 308-324, maio 2010.

SLAG Atlas. Segunda Edição, Verlag Stahleisen GmbH, 1995.

SOMMERVILLE, I. D. The Measurement, Prediction and Use of Capacities of Metallurgical Slags. **Scaninject IV**, v. 1, p. 1-21, Jun. 1986.

SOSINSKY, D. J.; MAEDA, M.; MCLEAN, A. Determination and Prediction of Water Vapor Solubilities in CaO-MgO-SiO₂ Slags. **Metallurgical Transactions B**, v. 16, n. 1, p. 61-66, 1985.

The SGTE Casebook - **Thermodynamics at Work**. Second Edition, Woodhead Published Limited, 2008. Editado por K. Hack.

TURKDOGAN, E. T. **Physicochemical Properties of Molten Slags and Glasses**. London: The Metals Society, 1983.

TURKDOGAN, E. T. **Fundamentals of Steelmaking**. 1 ed. London: The Institute of Materials, 1996.

WALSH, J. H.; CHIPMAN, J.; KING, T. B.; GRANT, N. J. Hydrogen in Steelmaking Slags. **Transactions AIME**, p. 1568-1576, 1956.

WORLD STEEL ASSOCIATION. Website da **Steel University**. Disponível em: <<http://steeluniversity.org/content/html/eng/default.asp?catid=97&pageid=1016929460>>. Acesso em: 07 ago. 2012.