

## Modelagem estatística para a previsão do teor de fósforo em ligas de ferromanganês

Danilo Cuzzuol Pedrini (UFRGS) danilo\_cp1@yahoo.com.br  
Carla Schwenber ten Caten (UFRGS) tencaten@producao.ufrgs.br

*Resumo: Elevados teores de fósforo causam diversos efeitos danosos aos diversos tipos de aço, afetando diretamente a qualidade destes produtos. Uma das principais fontes de contaminação de fósforo no aço são as ligas de ferromanganês, que é uma matéria-prima indispensável para a conversão de ferro-gusa em aço. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo modelar o processo de produção de ferromanganês médio carbono (FeMnMC), produzido no conversor a oxigênio de uma empresa siderúrgica. Mediante a análise estatística dos bancos de dados dessa empresa, foram estimados modelos de regressão linear múltipla para o teor de fósforo ao fim do sopro de oxigênio, ou suas formas linearizadas, utilizando-se variáveis do processo como variáveis regressoras (composição química da escória e do FeMnAC, temperatura, massa de cargas sólidas adicionadas, índices de basicidade da escória). Com o uso do método proposto foram estimados sete modelos, sendo que o melhor deles apresentou um coeficiente de determinação de 98,4%.*

*Palavras-chave:* processo de refino; ferromanganês; modelos de regressão; desfosforação.

### 1. Introdução

Os diversos tipos de aço produzidos apresentam uma grande variedade de elementos deletérios em sua composição, sendo que o fósforo é uma das principais impurezas contidas influenciando fortemente sua qualidade, alterando as características específicas desejadas para esses produtos. Os principais efeitos do fósforo sobre o aço são: (i) aumento da dureza; (ii) diminuição da ductibilidade; (iii) fragilidade a frio; (iv) propicia o surgimento de ghost lines em aços com teores mais elevados de carbono; (v) em altas concentrações o fósforo aumenta a fragilidade a quente (CHIAVERINI, 1990; CRUZ et al., 1994; LIU et al., 1996; CHAUDHARY et al, 2001).

As ligas de ferromanganês são uma das principais fontes de contaminação de fósforo na fabricação de aço, fato que pode restringir o emprego dessas ligas na produção do aço. A maior parte do fósforo presente no ferromanganês são originadas dos minérios de manganês, logo, para viabilizar a extração de minérios que contenham altos teores de fósforo, faz-se necessário um aprimoramento das operações de refino (LIU et al., 1996; Chaudhary et al, 2001; ROY et al, 2001).

Dessa forma, Ma et al (1992), Watanabe et al. (1993), Liu (1993) e Guo e Dong (1997) realizaram experimentos de desfosforação de ligas de ferromanganês usando fluxos de BaO como agentes oxidantes. Liu (1993), Cruz et al. (1994), Chaudhary et al (2001) e Roy et al. (2001) realizaram estudos tendo fluxos baseados em BaCO<sub>3</sub> como agentes desfosforantes. Um ponto de conflito foi encontrado entre Tuset e Wærnes (1989) e Saridikmen et al. (2006), já que para o primeiro estudo o CaO não oferece condições suficientes para a desfosforação do ferromanganês. O segundo estudo estudou uma escória a base de CaO, obtendo índices de desfosforação de até 45,8%. Os principais resultados desses trabalhos sobre desfosforação oxidante serão confrontados com os resultados do presente trabalho.

O processo de refino adotado pela empresa utiliza o oxigênio de alta pureza para

realizar a descaburação do FeMnAC, produzindo o FeMnMC, que é mais valorizado pelo mercado. Durante o processo de refino, ocorre a alteração dos teores dos outros elementos, dentre estes o fósforo. Ressalta-se que existem poucos estudos práticos na literatura internacional e nacional sobre o processo de desfosforação oxidante com sopro oxigenado e utilizando cal como agente oxidante.

Dessa forma o presente trabalho tem como objetivo principal estimar modelos de regressão linear múltipla (MLRM) para prever o teor de fósforo do FeMnMC ao final do processo de refino em um convertedor a oxigênio de uma grande indústria metalúrgica brasileira. Como variáveis regressoras serão utilizadas variáveis do processo, como composição do FeMnAC e da escória, índices de basicidade, massa de cargas sólidas adicionadas e temperatura do processo.

Ressalta-se que os modelos de regressão gerados tem grande importância para o planejamento do processo, já que podem indicar quantidades e composições da matéria-prima a ser utilizada no processo, bem como definir os demais ajustes do processo para atingir o nível ideal de fósforo para a liga metálica.

## **2. Revisão Bibliográfica**

Nesta seção apresenta-se o referencial teórico do trabalho, dividido em duas partes: (i) processo de refino na empresa estudada, que fornece uma base teórica para o entendimento do processo e escolha das possíveis variáveis regressoras; (ii) modelos de regressão linear múltipla, que fornece a base teórica para a estimação, análise e validação dos modelos estimados.

### **2.1 O Processo de Refino na Empresa Estudada**

De acordo com Liu (1993), os estudos sobre desfosforação podem ser divididos em desfosforação redutora e desfosforação oxidante. A desfosforação redutora é a retirada do fósforo do metal através da formação de fosfetos, originados pela redução do fósforo. A desfosforação oxidante consiste na retirada do fósforo da liga metálica através de íons fosfatos, originados pela oxidação do fósforo metálico. Para Lee (1986) e Zaitsev e Mogutnov (1992) as fortes interações entre o manganês e o fósforo são um grande problema para a desfosforação oxidante de ligas de ferromanganês, pois causam grandes perdas de manganês na liga. Dessa forma, segundo com o Watanabe et al. (1993) e Cruz et al. (1994) a remoção do fósforo das ligas de manganês é possível em condições pouco oxidantes com o uso de escórias ultra-básicas.

Nas ligas de ferromanganês, o processo de refino consiste principalmente na reação de descaburação do metal líquido pela injeção de oxigênio no banho metálico. Dessa forma, ocorre a transformação de FeMnAC em FeMnMC, já que o teor de carbono da liga metálica é reduzida 6,5% para no máximo 1,5%, além de reduzir também as concentrações de fósforo, enxofre, silício e titânio na liga produzida (SILVEIRA e ALMEIDA, 1987; JINHUA e ZHIZHONG, 1992).

A empresa estudada utiliza o conversor com sopro combinado, onde se injeta oxigênio por uma lança localizada no topo e por duas ventaneiras no fundo através de refratários porosos. O conversor da empresa produtora de ligas de ferromanganês é revestido internamente por um refratário a base de MgO. O oxigênio é soprado por uma lança vertical (refrigerada a água), e por 2 ventaneiras consumíveis (refrigeradas a N<sub>2</sub>), localizadas na parte inferior da panela.

Na empresa estudada, o FeMnMC é fabricado através do refino do FeMnAC no

conversor a oxigênio, que, segundo Silveira e Almeida (1987), é bastante semelhante ao processo de produção de aço em convertedores básicos a oxigênio, mas apresenta algumas diferenças:

- a) temperatura final da escória de cerca de 1750 °C;
- b) maior desgaste dos refratários, devido aos teores mais elevados de silício no metal;
- c) dificuldade de lingotamento devido ao superaquecimento do metal, dificuldade de separação escória-metal e evolução de gases durante o lingotamento;
- d) elevada pressão de vapor de manganês;
- e) maior entalpia dos gases.

O teor médio de carbono da liga de FeMnAC processada no conversor da empresa é de 6,5%, esse alto teor de carbono, de acordo com Ma et al (1992), Cruz et al (1994) e Liu (1993), aumenta a eficiência da desfosforação oxidante. É interessante lembrar que a reação de descarburização determina a duração do refino e afeta a formação da escória e as perdas de manganês (LEE e KOLBEINSEN, 2005). Para maiores esclarecimentos sobre a termodinâmica das reações de descarburização, recomenda-se consultar Dressler (1989).

Para diminuir o consumo de refratário do conversor da empresa, que é a base de MgO, só são processadas ligas de FeMnAC que contenham teores de Si inferiores a 0,5%, além disso, baixos teores de Silício da liga favorecem a remoção do fósforo (MA et al,1992; CRUZ et al 1994; CHAUDHARY et al 2001).

A empresa aplica a adição de cal na desfosforação, o que acarreta em grandes perdas de manganês sem ocorrer a remoção de grande parte do fósforo, já que a pressão parcial de oxigênio necessária para a desfosforação excede o limite superior permitido para o tratamento de ferro-manganês (CHAUDHARY et al, 2001; LIU, 1993). De acordo com Jinhua e Zhizhong (1992), a dissolução de cal no banho metálico aumenta a basicidade da escória, o que ajuda a diminuir perdas de manganês para a escória.

Antes do início do sopro de oxigênio, ocorre a dissolução de cerca de 60 kg de CaO por tonelada de FeMnAC, esse processo pode ser dividido em 3 etapas. Na 1ª etapa têm-se o início do processo de desfosforação e descarburização, com grande perda de manganês para a escória, devido ao excesso de oxigênio, e por volatilização (LEE e KOLBEINSEN, 2005). As reações de remoção do fósforo são favorecidas por baixas temperaturas, alto potencial de oxigênio e altos teores de carbono (LIU, 1993).

Na 2ª etapa, chamada de fase descarburante, há um aumento da temperatura do banho, o que reduz a oxidação do manganês e aumenta a taxa de descarburização, acarretando também em um aumento da volatilização do Mn. Com esse aumento de temperatura ocorre a refosforação, já que o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é muito instável em altas temperaturas. Como a temperatura continua aumentando, o processo de refosforação só pode ser interrompido se a atividade do pentóxido de fósforo for diminuída, para isso deve-se dissolver o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na escória mediante a adição mais carga de cal.

Na 3ª Etapa, são adicionados uma carga desoxidante sólida composta de 110 Kg de FeMnAC ou FeMnMC, 150 kg de FeSiMn e 40 kg de CaO por tonelada de FeMnAC líquido inicial do banho, essa carga também age como refrigerante, reduzindo a volatilização do manganês. Nessa fase ocorre o sopro de gás inerte CO<sub>2</sub>, com vazão aproximada de 200 Nm<sup>3</sup>/h, somente para movimentar o banho.

Como referência à cinética das reações do processo de refino, sugere-se o trabalho de

Lee e Kolbensein (2005), como referência aos coeficientes de atividades do manganês e do carbono, sugere-se Katsnelson et al. (1993). Para a termodinâmica da desfosforação, recomenda-se Lee (1986).

## 2.2 Modelos de Regressão Linear Múltipla

O modelo de regressão linear simples múltipla (MRLM) com  $k$  variáveis controláveis é representado pela seguinte equação (MONTGOMERY et al., 2001):

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \dots + \beta_k x_{ik} + \varepsilon_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (1)$$

Os  $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_k$ , chamados de coeficiente de regressão, são usualmente interpretados da seguinte forma (GUJARATI, 2000; MONTGOMERY et al., 2001):

a)  $\beta_0$  é chamado de coeficiente de intercepto, sendo interpretado como a média de  $y$  quando todas as variáveis controláveis são iguais a zero;

b)  $\beta_1, \dots, \beta_k$  são chamados de coeficientes de inclinação e são a derivada parcial de  $y$  em relação a  $x_k$ , ou seja, é variação de  $y$  causada por uma variação unitária em  $x_k$  dado que as outras variáveis controláveis foram mantidas constantes.

É mais prático trabalhar com MRLM quando a equação (1) é expressa em notação matricial, já que essa notação permite uma apresentação mais compacta do modelo, dados e resultados para qualquer número de variáveis (GUJARATI, 2000; MONTGOMERY et al., 2001):

$$y = X\beta + \varepsilon \quad (2)$$

Quando o número de observações ( $n$ ) for maior que o número de variáveis controláveis ( $k$ ), o método utilizado para estimar a equação de regressão é o método de mínimos quadrados ordinários (MQO), que visa minimizar as somas quadráticas dos resíduos da regressão. O estimador de mínimos quadrados ordinários de  $\beta$  é obtido pela resolução da equação **Erro! Fonte de referência não encontrada.** (MONTGOMERY et al., 2001; NETER et al., 2005).

$$\hat{\beta} = (X'X)^{-1} X'y \quad (3)$$

Para utilizar o MQO, é necessário supor que os resíduos sejam independentemente distribuídos, com média igual a zero e com desvio-padrão constante. Essa suposição deve ser verificada posteriormente, para a validação do modelo estimado.

### 2.2.1 Testes de Hipóteses na Regressão

Em alguns casos é necessária a formulação de hipóteses e construção de intervalos de confiança para os coeficientes da regressão. Por exemplo, diante da hipótese de que um dos coeficientes de inclinação é igual a uma constante, a seguinte estrutura de hipóteses pode ser testada (MONTGOMERY e RUNGER, 2003):

$$H_0: \beta_j = \beta_{j,0} \quad (4)$$

$$H_1: \beta_j \neq \beta_{j,0}$$

Para esse teste, deve-se utilizar a seguinte estatística de teste:

$$t_0 = \frac{\hat{\beta}_j - \beta_{j,0}}{\sqrt{\hat{\sigma}^2 C_{jj}}} \quad (5)$$

De acordo com Montgomery et al. (2001), Neter et al. (2005) e Weisberg (2005), a estatística de teste da equação **Erro! Fonte de referência não encontrada.** segue uma distribuição t-student com  $n - p$  graus de liberdade se a hipótese nula  $H_0$  é verdadeira. Dessa forma, a hipótese nula é rejeitada se  $|t_0| > t_{\alpha/2, n-p}$ . Ressalta-se que para a validação destes testes de hipóteses é necessário verificar a normalidade dos resíduos.

### 2.2.2 Análise de Variância

A análise de variância (ANOVA) é utilizada para o teste da significância da regressão, ou seja, para verificar a existência de relação linear entre a variável resposta  $y$  e um subconjunto de variáveis controláveis (MONTGOMERY et al., 2001; NETER et al., 2005). O teste de significância da regressão pode ser representado pelas seguintes hipóteses:

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0 \tag{6}$$

$$H_1: \beta_j \neq 0 \text{ para no mínimo um } j$$

A rejeição da hipótese nula  $H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0$ , implica que pelo menos uma das variáveis controláveis é estatisticamente significativa para o modelo. A soma dos quadrados totais (SQT) pode ser decomposta da seguinte forma:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$$

$$SQT = SQReg + SQR$$

Onde:

$$SQT = S_{yy} = y' y - \frac{\left(\sum_{i=1}^n y_i\right)^2}{n} \tag{7}$$

$$SQReg = \hat{\beta}' X' y - \frac{\left(\sum_{i=1}^n y_i\right)^2}{n}$$

$$SQR = y' y - \hat{\beta}' X' y$$

Para testar as hipóteses de **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, ou seja, testar se existe relação linear entre a variável resposta e algumas variáveis de controle, define-se a seguinte estatística de testes (MONTGOMERY et al., 2001; NETER et al., 2005):

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0 \tag{8}$$

$$H_1: \beta_j \neq 0 \text{ para no mínimo um } j$$

Para testar as hipóteses de **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, ou seja, testar se existe relação linear entre a variável resposta e algumas variáveis de controle, define-se a seguinte estatística de testes (MONTGOMERY et al., 2001; NETER et al., 2005):

$$F_0 = \frac{SQReg / df_{Reg}}{SQR / df_R} = \frac{SQReg / k}{SQR / (n - p)} = \frac{QMReg}{QMR} \tag{9}$$

A estatística de teste da equação (9) apresenta uma distribuição F-Snedecor com  $k$  grau de liberdade no numerador e  $n - p$  graus de liberdade no denominador se a hipótese  $H_0$  for verdadeira. Dessa forma, rejeita-se a hipótese nula  $H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0$  se  $F_0 > F_{\alpha, k, n-p}$ .

### **3. Materiais e Métodos**

Essa seção será subdividida em duas partes: (i) uma contendo informações sobre o banco de dados coletado e (ii) apresentação do método utilizado para a modelagem estatística, que é baseado na etapa de modelagem do método proposto por Pedrini et al. (2009).

#### **3.1 Banco de Dados da Indústria de Ferromangânês**

O banco de dados utilizado para o presente estudo foi coletado do sistema de informação da empresa, que por caráter de sigilo terá o nome omitido. Esse banco de dados totaliza 274 corridas, referentes ao refino do FeMnAC no conversor da empresa.

Para o presente trabalho, a variável resposta estudada é o teor de fósforo no FeMnMC ao final do processo no conversor a oxigênio e as variáveis regressoras são: composição do FeMnAC utilizados como matéria-prima para o conversor, peso das cargas sólidas adicionadas (cal, FeMnAC ou FeMnMC e FeSiMn), volume total de O<sub>2</sub> utilizado, composição da escória produzidas no conversor, temperatura inicial e final da liga metálica e da escória. Também serão calculados os índices de basicidade binária, ternária, quartenária e ótica da escória.

#### **3.2 Método para a Modelagem Estatística**

Devido ao grande número de variáveis regressoras candidatas a entrar no modelo, o primeiro passo do método utilizado consiste na aplicação da rotina Stepwise, que é uma ferramenta utilizada para identificar as variáveis estatisticamente mais importantes para caracterizar a variável resposta (MONTGOMERY e RUNGER, 2003). Para esta ferramenta, adotou-se um nível de significância de 15% tanto para a entrada quanto para a saída de variáveis.

Após a escolha de um conjunto inicial de variáveis regressoras, utiliza-se o método de mínimos quadrados ordinários para estimar o modelo de regressão linear múltipla. A seguir, testa-se a significância do modelo de regressão estimado, utilizando a estatística F proveniente da análise de variância da regressão. Neste teste, se o valor-p for menor que o nível de significância adotado, a variável resposta é linearmente relacionada a pelo menos uma das variáveis de controle utilizadas para estimar o modelo, caso contrário, o modelo ajustado não é adequado para descrever a relação entre a característica de qualidade e as variáveis de controle. Para este teste adotou-se um nível de significância de 5%.

O próximo passo é o uso do fator de inflação da variância (FIV) para a verificação da presença de multicolinearidade no modelo. Para este trabalho, considera-se um FIV<sub>j</sub> maior que 5 como sendo um indício de multicolinearidade, conforme sugerido por Montgomery et al. (2005). Para correção do problema de multicolinearidade do modelo, poderão ser excluídas as variáveis não-significativas ou pode ser necessária a coleta de mais dados.

A seguir, testam-se os coeficientes individuais de regressão, de forma a verificar a significância da relação entre cada uma das variáveis de controle e a característica de qualidade. Neste passo, se o teste t para algum dos coeficientes de inclinação  $\beta_j$  apresentar um valor p maior que o nível de significância adotado (5%), a variável de controle  $x_j$  não é estatisticamente significativa para o modelo e, desta forma, o modelo de regressão deve ser



estimado novamente, com a retirada desta variável de controle.

Uma vez realizadas as etapas anteriores, deve-se analisar as suposições de que os resíduos são normalmente e independentemente distribuídos com média zero e desvio-padrão aproximadamente constante. Para a verificação de que os resíduos tenham desvio-padrão constante, é necessário a construir um gráfico dos resíduos versus os valores estimado, para maior detalhe dos padrões para este gráfico, recomenda-se Montgomery e Runger (2003). A verificação da normalidade dos resíduos, pode ser realizada de maneira subjetiva através do gráfico de probabilidade normal. Para uma análise objetiva, recomenda-se o teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov, adotando um nível de significância de 5%.

A seguir, caso a suposição seja verdadeira, é necessária a verificação da presença de *outliers*, que são os resíduos padronizados que estejam fora do intervalo  $[-3;+3]$ . Se existirem *outliers* com causas especiais detectadas que justifiquem o valor extremo, procede-se para a estimação de um novo modelo. Quando não houverem mais resíduos padronizados fora desse intervalo, o modelo é considerado válido.

Outro teste necessário para a validação do modelo de regressão estimado é o uso da estatística de Durbin-Watson para verificar a hipótese de que os resíduos são independentes. De acordo com Montgomery et al. (2001), este teste é composto por dois sub-testes: (i) teste de autocorrelação positiva e (ii) teste de autocorrelação negativa. Em ambos os testes, as decisões são feitas com base em duas constantes tabeladas, chamadas de  $d_l$  e  $d_u$ . No teste de Durbin-Watson podem haver três resultados diferentes:

- a) A autocorrelação dos resíduos é significativa – isto ocorre se a estatística de teste for menor que  $d_l$ ;
- b) Os resíduos não são autocorrelacionados: neste caso, a estatística de teste é maior que  $d_u$ ;
- c) O teste de Durbin-Watson é inconclusivo: isto ocorre se a estatística de teste ficar em um valor intermediário entre  $d_l$  e  $d_u$ .

No teste de Durbin-Watson, adotou-se um nível de significância de 2,5% para cada sub-teste, o que resulta em um nível de significância de 5% para o teste para a autocorrelação.

#### **4. Apresentação de Resultados**

O presente artigo tem como objetivo estimar modelos de regressão linear múltipla (MLRM) para prever o teor de fósforo do FeMnMC ao final do processo de refino em um convertedor a oxigênio de uma grande indústria metalúrgica brasileira. Para isso foram utilizadas transformações lineares da variável resposta, como o logaritmo natural do teor de fósforo ou a diferença entre o teor de fósforo inicial e final da liga.

Como variáveis regressoras utilizou-se parâmetros do processo, como: composição da escória (MnO, MgO,  $Al_2O_3$ , CaO,  $SiO_2$ , BaO,  $K_2O$ ,  $TiO_2$  e FeO), composição do FeMnAC (teores de Mn, Fe, C, Si, S e P), massa de cargas sólidas adicionadas ao processo, volume de oxigênio sobrado no banho metálico, com seus respectivos quadrados, cubos e logaritmos naturais, além dos índices de basicidade binária, ternária e ótica e o inverso da temperatura.

Devido ao grande número de variáveis regressoras e suas formas linearizadas, dividiu-se a estimação em 8 modelos diferentes, que se diferenciam quanto às formas linearizadas do teor de fósforo e às variáveis regressoras candidatas à modelagem e suas formas linearizadas. O modelo 1 tem o fósforo como variável resposta e todas variáveis regressoras em sua forma linear como candidatas à modelagem. Aos modelos 2, 3 e 4 adicionou-se, respectivamente, as variáveis regressoras ao quadrado, ao cubo e logaritmos dessas variáveis.

O modelo 5 tem o logaritmo natural do teor de fósforo como variável resposta, com variáveis regressoras em sua forma linear, quadráticas e cúbicas, o modelo 6 tem as mesmas variáveis do modelo 5, com a adição dos logaritmos naturais das variáveis regressoras. Para os modelos 7 e 8, adotou-se a sugestão de um engenheiro da empresa, sendo utilizados os logaritmos naturais da diferença entre os teores de fósforo do FeMnMC e FeMnAC. Esses modelos se diferenciam pela adição dos logaritmos naturais das variáveis regressoras ao modelo 8. Utilizando-se o método descrito na subseção 3.2, foi possível estimar 7 modelos válidos, que são apresentados na Tabela 1.

Em sua proposta, o Modelo 3 teria, em relação ao modelo 2, a adição de variáveis regressoras elevadas ao cubo. Como após a utilização da rotina *Stepwise* nenhuma variável cúbica foi selecionada o modelo 3 não foi estimado.

Como é possível observar na Tabela 1, de fato a sugestão do engenheiro da empresa foi bastante útil, já que o melhor modelo encontrado foi o modelo 8, que contém como variável resposta o logaritmo natural da diferença entre os teores de fósforo do FeMnMC, resultante do processo, e o teor de fósforo do FeMnAC, matéria-prima do processo de refino. Neste modelo, o teste t individual para o intercepto apresentou um valor p maior 0,05, sendo necessário utilizar um modelo sem intercepto para modelar o logaritmo natural da diferença entre. Este modelo apresentou apenas 3 variáveis regressoras como estatisticamente significativas, mas com um coeficiente de determinação de 98,4%.

Tabela 1 – Sumário de resultados da modelagem.

Modelo	Equação	R <sup>2</sup>	R <sub>aj</sub> <sup>2</sup>
1	$P = 0,112 + 0,748 P^* - 0,00211 Fe^* + 0,000015 (MnO)^2 - 0,0121 BaO$	60,4	59,9
2	$P = 0,103 + 0,752 P^* - 0,00212 Fe^* + 0,000017 (MnO)^2$	61,6	61,0
3	Nenhuma variável regressora elevada ao cubo foi significativa.	-	-
4	$P = 0,155 + 0,750 P^* - 0,0309 \ln (Fe^*) + 0,000017 (MnO)^2$	60,8	60,3
5	$\ln P = 0,0983 + 0,751 P^* + 0,00000026 (MnO)^3 - 0,000003 (Fe^*)^3 - 0,0128 BaO$	62,2	61,6
6	$\ln P = 0,501 + 0,163 \ln (P^*) + 0,0000003 (MnO)^3 - 0,000003 (Fe^*)^3 - 0,00381 \ln (BaO)$	62,0	61,4
7	$(P-P^*) = 0,0453 + 0,0000003 (MnO)^3 - 0,000004 (Fe^*)^3 - 0,017(BaO)^3$	31,3	30,5
8	$\ln (P-P^*) = - 0,804 \ln (Fe^*) + 0,371 \ln (MnO) - 0,656 \ln (CaO)$	98,4	98,4

## 5. Discussão dos Resultados

Os modelos estimados para a previsão do teor de fósforo do FeMnMC produzido no



conversor a oxigênio foram considerados válidos, já que atenderam à suposição que os resíduos apresentem distribuição normal, com variância constante. Analisou-se os efeitos de cada variável, tendo como base os coeficientes de regressão dos modelos estimados. Ressalta-se que a análise é restrita somente ao processo empregado na empresa e os resultados obtidos são válidos apenas para a faixa de investigação das variáveis regressoras. Dessa forma, extrapolações e generalizações devem ser feitas com ressalvas.

O primeiro resultado, é que altos teores de fósforo do FeMnAC acarretam em altos teores de fósforo do FeMnMC, devido principalmente à alta taxa de descarburização e perda de manganês via volatilização e oxidação, reações que ocorrem preferencialmente à desfosforação durante o refino do ferromanganês. A taxa de desfosforação é muito baixa, o que causa um aumento médio do teor de fósforo de 0,16% para 0,26% ao final do processo. Na verdade, ocorre uma diminuição da massa de fósforo no decorrer do processo, mas ocorre uma queda muito maior das massas de carbono, manganês e carbono, respectivamente. Este fenômeno causa uma falsa influência

Através da análise dos coeficientes de regressão dos modelos 1, 6 e 7, conclui-se que o aumento do teor de BaO da escória acarreta em uma diminuição do teor de fósforo do FeMnMC, o que está de acordo com, Ma et al. (1992), Liu (1993), Watanabe et al. (1993), Guo e Dong (1997) e Liu et al. (1995a; 1996; 1998). Esse resultado é bastante delicado, pois a concentração de BaO da escória é de apenas 0,53%, em média. Extrapolações dessa faixa de valores podem vir a apresentar resultados diferentes. Este resultado não é totalmente conclusivo, já que o teor de BaO não aparece no modelo 8.

Mediante a análise da equação 8 pode-se concluir que a dissolução de cal no banho metálico tem potencial em diminuir o teor de fósforo da liga. Isso confirmaria os resultados de Saridikmen et al. (2006), que apontou que o CaO é eficaz na desfosforação de ligas de manganês. Mas esse resultado é prejudicado pela grande perda de manganês da liga para a escória, que prejudica a desfosforação, já que o MnO dilui o CaO da escória, prejudicando a capacidade de desfosforação da mesma.

Um outro resultado que pode ser observado em todos os modelos é que um aumento do teor de ferro do FeMnAC acarreta em uma diminuição do teor de fósforo do FeMnMC. Isso possivelmente ocorre pelo fato de que as interações entre ferro e fósforo serem mais fracas que as interações entre manganês e fósforo, como defendido por Lee (1986) e Zaitsev e Mogutnov (1992).

Embora Ma et al (1992), Liu (1993), Cruz et al (1994), Chaudhary et al (2001) e Saridikmen et al. (2006) tenham defendido que altos teores de silício dificultam a desfosforação, não foi encontrada qualquer relação entre o silício e o fósforo nos modelos estimados. Isso pode ocorrer devido ao fato do teor de silício ser rigidamente controlado na empresa, pois este gera sílica que desgasta os refratários do conversor, que são feitos de MgO. Embora o teor de carbono do FeMnAC seja elevado, por volta de 6,5%, também não foi encontrada qualquer relação entre o teor de fósforo ao final do processo e o teor de carbono, como esperado por Ma et al (1992), Liu (1993), Cruz et al (1994) e Chaudhary et al (2001).

Em seus estudos, Ma et al (1992), Liu (1993), Cruz et al. (1994) e Chaudhary et al (2001).afirmaram que o aumento da temperatura acarreta na diminuição do grau de desfosforação e indicaram a temperatura de 1300-1350°C como ótima para a desfosforação oxidante. A temperatura média da temperatura foi de 1643°C, valor que prejudica a desfosforação. No presente trabalho não foi encontrada nenhuma relação entre temperatura final da escória e teor de fósforo do FeMnMC, mesmo utilizando-se a sugestão de Campos

(1985) de se utilizar o inverso da temperatura como variável regressora, talvez a principal razão para a não inclusão da temperatura do modelo seja o pequeno intervalo de investigação da temperatura.

Os índices de basicidade da escória sugeridas por Chaudhary et al (2003), Cruz et al (1994) e Liu (1993) não foram consideradas estatisticamente importantes para caracterizar o teor final de fósforo do FeMnMC, mas estão embutidas em outras variáveis do processo.

## 6. Conclusões

O presente trabalho tinha como objetivo estimar modelos de regressão linear múltipla para prever o teor de fósforo do FeMnMC ao final do processo de refino em um convertedor a oxigênio de uma grande indústria metalúrgica brasileira. Para isso analisou-se uma amostra composta por 274 corridas provenientes do processo da empresa, sendo que o banco de dados continha todas as informações referentes às variáveis regressoras. Para os modelos, utilizou-se também algumas transformações lineares da variável resposta e das variáveis regressoras e calculou-se os índices de basicidade binária, ternária, quaternária e ótica da escória.

Através do método foi possível selecionar as variáveis mais importantes do processo e, assim estimar 7 modelos diferentes, que foram validados quanto à normalidade dos resíduos. O melhor modelo apresentou um coeficiente de determinação de 98,4%, sendo que o restante dos modelos tiveram coeficientes de determinação variando entre 31,3% e 62,2%. Através da análise do melhor modelo, é possível chegar às seguintes conclusões:

- o aumento do teor de fósforo do FeMnAC causa necessariamente o aumento do teor de fósforo do FeMnMC;
- o aumento do teor de ferro do FeMnAC acarreta em uma diminuição do teor de fósforo do FeMnMC;
- a dissolução de cal no conversor diminui o teor final de fósforo do FeMnMC;
- um aumento do teor de MnO da escória do conversor causa um aumento do teor de fósforo do FeMnMC.

Os modelos estimados não apontaram relação entre o teor de carbono e o teor de silício do FeMnAC, da temperatura, dos teores de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da escória e os índices de basicidade da escória sobre o teor final de fósforo do FeMnAC, fatores que foram apontados como sendo importantes pela literatura consultada. Da análise de todos os modelos, conclui-se que o teor de fósforo é dependente de duas formas linearizada das variáveis regressoras (logaritmos e quadrados), mas que não há qualquer relação entre o teor de fósforo e variáveis elevadas ao cubo.

Notou-se um aumento de cerca de 0,10% entre o teor fósforo do FeMnAC processado e o teor de fósforo do FeMnMC produzido pelo refino, mostrando que as condições de operação do processo não são ótimas em relação à desfosforação. Na verdade, durante o processo de refino ocorre uma diminuição de massa de fósforo da liga, mas também ocorre grande perda de massa de manganês e ferro da liga para a escória, fazendo com que o teor de fósforo da liga seja maior após o processo de refino.

Embora a escória apresente baixo teor de BaO, quatro dos sete modelos estimados mostraram que o aumento do teor de BaO na escória tem potencial para diminuir o teor de fósforo da liga. Logo, sugere-se para trabalhos futuros o uso de projetos de experimentos para avaliar a possibilidade de adicionar maiores teores BaO à escória do processo de refino, com o objetivo de analisar os incrementos na desfosforação da empresa. Nesse experimento também poderiam ser analisadas a influência de alguns fatores que são apontados como

importantes pela bibliografia consultada, mas que não foram apontados pelos modelos estimados no presente trabalho, como por exemplo, teores de carbono e silício, temperatura e os índices de basicidade (binária, quaternária e ótica).

Outra sugestão pertinente é o uso de modelos de regressão beta para modelar o teor de fósforo, que é um tipo de modelagem própria para variáveis de resposta em porcentagens. Os resultados do uso do modelo de regressão beta para o teor de fósforo poderiam ser comparados com os resultados da aplicação do modelo de regressão linear múltipla. Também seria de grande relevância a proposta de gráficos de controle para monitorar o processo de refino, ferramenta que não é adotada pela empresa estudada.

## Referências

- CAMPOS, V.F. *Tecnologia de Fabricação do Aço Líquido*. Volume1: Fundamentos. 3ª Edição. Belo Horizonte: Editora Belo Horizonte, pág. 141-163, 1985.
- CHAUDHARY, P.N.; GOEL, R.P.; ROY, G.G. *Dephosphorization of high carbon ferromanganese using BaCO<sub>3</sub> based fluxes*. Ironmaking and Steelmaking, v. 28, n. 5, p. 396-403, 2001.
- CHIAVERINI, V. *Aços e Ferros Fundidos*. 6ª Edição. São Paulo: ABM, p. 159-187, 1990.
- CRUZ, E.B.; NETO, J.B.F.; YAMADA, M.; MONTEIRO, S.; SOUZA, J.O. *Desfosforação de Ferro Manganês*. São Paulo: 26º Seminário sobre Fusão, Refino e Solidificação dos aço, p. 513-529, 1994.
- DRESLER, W. *Oxygen Refining of High-Carbon Ferromanganese*. Canadian Metallurgical Quarterly, v. 28, n. 2, p. 109-115, 1989.
- GUO, S.; DONG, Y. *Experimental study on dephosphorization of ferromanganese alloys*. Iron and steel, v. 33, n. 1, p. 26-28, 1998.
- JINHUA, Z.; ZHIZHONG, L. *The Development of Technology for the Production of Refined Ferromanganese in China*. Johannesburg: Proceedings of 5<sup>th</sup> International Ferro Alloys Congress (INFACON), p. 145-147, 1992.
- LEE, Y. E. *Thermodynamics of the Mn-P System*. Metallurgical Transactions, v. 17B, p. 777-783, 1986.
- LEE, Y. E.; KOLBEINSEN, L. *Kinetics of Oxygen Refining Process for Ferromanganese Alloys*. ISIJ International, v. 45, n. 9, p. 1282-1290, 2005.
- LIU, X. *Dephosphorization of ferro-manganese under oxidizing conditions*. Tese de Ph.D., TRITA-PT-93-01, The Royal Institute of Technology (KTH), Estocolmo (Suécia), 1993.
- LIU, X.; WIJK, O.; SELIN, R.; EDSTRÖN, J.O. *Phosphorous equilibrium between BaO-BaF<sub>2</sub>-MnO fluxes and ferro-manganese melts*. Steel Research, v. 66, n. 3, p. 96-102, 1995.
- LIU, X.; WIJK, O.; SELIN, R.; EDSTRÖN, J.O. *Oxidizing Dephosphorization of Ferro-manganese*. Scandinavian Journal of Metallurgy, v. 25, n. 5, pág. 204-21, 1996.
- LIU, X.; WIJK, O.; SELIN, R.; EDSTRÖN, J.O. *Effects of Additives in BaO-BaF<sub>2</sub>-MnO Slag on Phosphate and Manganese Capacities*. ISIJ International, v. 38, n. 1, p. 36-45, 1998.
- MA, Z.; NI, R.; ZHENG, C.; WANG, J. *Dephosphorization of Mn-based Alloys*. Steel Research, v. 63, n. 3, p. 112-119, 1992.
- MONTGOMERY, D. C.; VINING, G. G.; PECK, E. A. *Introduction to linear regression analysis*. 3. Ed., New York: John Wiley & Sons, 2001, 641 p.
- MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. *Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros*. 2. Ed., Rio de Janeiro: Editora LTC, 2003, 463 p.
- NETER, J. ; KUTNER, M. H.; NACHTSHEIM, C. J.; LI, W. *Applied Linear Statistical Models*. 5. Ed. New York: Mc Graw-Hill/Irwin, 2005, 1396 p.

PEDRINI, D. C.; SANT'ANA, A. M. O.; CATEN, C. S. *Sistemática para a aplicação do gráfico de controle de regressão múltipla no monitoramento de processos*. Salvador: XXIX Encontro Nacional de Engenharia de Produção (ENEGEP), 2009.

ROY, G.G.; CHAUDHARY, P.N.; MINJ, R.K.; GOEL, R.P. *Dephosphorization of Ferromanganese using BaCO<sub>3</sub>-based Fluxes by Submerged Injection of Powders: A Preliminary Kinetic Study*. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 32B, p. 558-561, 2001.

SARIDIKMEN, H.; KUCUKKARAGOZ, C. S.; ERIC, R. H. *Phosphorous distribution between metal and slag phases pertinent to ferromanganese smelting*. San Diego: Annals of Sohn International Symposium (TMS2006), v. 1, p. 547-558, 2006.

TUSET, K.; WÆRNES, A.N. *Dephosphorization of Manganese Alloys*. New Orleans: Proceedings of 5<sup>th</sup> International Ferro Alloys Congress (INFACON), p. 7-15, 1989.

SILVEIRA, R.C.; ALMEIDA, A.M.M. *Projeto e operação dos fornos elétricos de redução*. São Paulo: editora Associação Brasileira de Metais, p. 335-340, 1987.

WATANABE, Y.; KITAMURA, K.; RACHEV, I. P.; TSUKIHASHI, F.; SANO, N. *Thermodynamics of Phosphorous and Sulfur in the BaO-MnO Flux System between 1573 and 1673K*. Metallurgical Transactions B; v. 24B, p. 339-347, 1993.

ZAITSEV, A.I.; MOGUTNOV, B.M. *Thermodynamics of Reducing Dephosphorization of Manganese and Manganese Ferroalloys*. ISIJ International, vol 32, n<sup>o</sup>.10, pág.1076-1080, 1992.