

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

JÚLIA MENDES SALES

APLICAÇÃO DO MODELO EFFECTIVE EQUILIBRIUM REACTION ZONE (EERZ)
PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO DE ADIÇÕES DURANTE O VAZAMENTO DE AÇOS
BAIXO CARBONO ACALMADOS AO ALUMÍNIO (LCAK) A PARTIR DO
CONVERSOR

Volta Redonda - RJ

2025

JÚLIA MENDES SALES

APLICAÇÃO DO MODELO EFFECTIVE EQUILIBRIUM REACTION ZONE (EERZ)
PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO DE ADIÇÕES DURANTE O VAZAMENTO DE AÇOS
BAIXO CARBONO ACALMADOS AO ALUMÍNIO (LCAK) A PARTIR DO
CONVERSOR

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a Obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Modelamento e simulação de processos e fenômenos.

Orientador: André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva

Volta Redonda - RJ

2025

JÚLIA MENDES SALES

APLICAÇÃO DO MODELO EFFECTIVE EQUILIBRIUM REACTION ZONE (EERZ)
PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO DE ADIÇÕES DURANTE O VAZAMENTO DE AÇOS
BAIXO CARBONO ACALMADOS AO ALUMÍNIO (LCAK) A PARTIR DO
CONVERSOR

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a Obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Modelamento e simulação de processos e fenômenos.

Volta Redonda - RJ, 17 de dezembro de 2025

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva (Orientador)

Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. -Ing. Celso Luiz Moraes Alves

Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. José Adilson de Castro

Universidade Federal Fluminense

Prof. Dr. Flávio Beneduce Neto

Universidade de São Paulo

Para minha avó, Edir Augusta de Oliveira Mendes. Quem torce e se preocupa comigo mais que eu mesma.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que me capacitou e sustentou. Por em todos os momentos me amparar.

À minha família, que me deram condições de chegar a esse momento, sempre me incentivando.

Sem Edir, Ildo, Andréia, Alexander, Marcos e Ester eu não estaria aqui.

Ao professor André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva, que com zelo me orientou com maestria. Pela dedicação em me ensinar sobre independência.

Aos professores Celso Luiz Moraes Alves, Letícia Vitorazi, José Adilson de Castro e Ulisses Oliveira Costa, por me darem suporte e conselhos que vou levar para a vida.

Aos amigos Letícia Bandeira, Luan Bezerra, Paulo Vinícius Toledo e Ana Giulia Mirabet, por toda ajuda e por me ouvirem, me consolarem e me animarem nos momentos difíceis.

À RHI Magnesita, e aos colegas Rafaela Batista, Rafaela Pacheco, Mariana Nascimento, Mariana Uehara, Danyelle Rios, Erica Peixoto e Dickson Alves, que com suas competências prestaram total assistência, possibilitando que esse trabalho fosse possível.

Por fim, à CAPES, que proporcionou auxílio financeiro.

“A persistência é o caminho do êxito.” (Charles Chaplin)

RESUMO

O vazamento do aço do conversor para a panela causa grande agitação no metal. Ao longo dos anos, essa energia tem sido aproveitada para tornar a produção de aço mais rápida e eficiente, e para possibilitar a produção de aços com melhor desoxidação e limpeza interna. Em várias rotas de elaboração, as etapas entre o início do vazamento e a chegada à primeira estação de refino secundário representam parte significativa do tempo do refino secundário e importante oportunidade para o controle metalúrgico das características do aço líquido. Conhecer e prever o que se passa desde o vazamento até a chegada a esta primeira etapa do refino secundário é, portanto, importante para a eficiência da aciaria. No presente trabalho, foi desenvolvido e ajustado um modelo do tipo EERZ (*Effective Equilibrium Reaction Zone*) empregando o software de termodinâmica computacional Thermo-Calc®, para simular a termodinâmica e a cinética do processo de vazamento de aços baixo carbono acalmados ao alumínio a partir de um conversor, e os minutos subsequentes ao vazamento, antes da liberação da panela para as etapas seguintes de processamento. Essa é uma primeira etapa de um modelo mais abrangente, que se ajuste até a chegada ao refino secundário. O ajuste do modelo foi realizado empregando dados de sete corridas. Após o ajuste das variáveis relacionadas ao transporte de massa e transmissão de calor do modelo, a qualidade do ajuste foi testada com dados de outras dezenove corridas. Obteve-se um ajuste bastante razoável entre as previsões do modelo e as medidas das corridas de teste, considerando que são corridas reais de uma aciaria em produção e que todas as variáveis do modelo e seus ajustes têm fundamentos metalúrgicos. A capacidade de previsão do modelo foi verificada para as seguintes variáveis: temperatura do aço, composição química do aço e composição química da escória. Para reduzir o número de parâmetros ajustáveis, adotou-se uma relação entre os coeficientes de transporte de massa na escória e no metal de $k_s/k_m = 1/5$ e relações constantes entre os coeficientes de transporte de massa em cada fase, nas diferentes etapas modeladas. Nessas condições, os coeficientes de transporte de massa do metal (k_m) ajustados foram: $1,12 \times 10^{-2}$ m/s (durante o vazamento), $5,6 \times 10^{-3}$ m/s (após o vazamento, para as corridas com rinsagem) e $2,8 \times 10^{-3}$ m/s (após o vazamento, para corridas sem rinsagem e/ou após a rinsagem). As perdas térmicas e a quantidade de oxigênio absorvido foram descritas como funções do tempo de vazamento e foram ajustadas na etapa inicial do trabalho. Foram também avaliadas a evolução da massa das fases presentes, das temperaturas do aço e da escória, dos teores de Mn, Al, O e Si dissolvidos no aço, e dos óxidos presentes nas diferentes regiões do modelo (“metal” e “escória”). O modelo, após esse ajuste, pode ser usado para avaliar o efeito das variações das adições praticadas no processo de vazamento sobre as variáveis: temperatura do aço, teores de C, Mn, Si e Al dissolvidos no metal e sobre a composição e concentração dos vários óxidos na escória até o momento da liberação da corrida para a próxima etapa do refino secundário e serve como base para o desenvolvimento de um modelo mais completo, até a chegada do aço a tal etapa.

Palavras-chave: EERZ, termodinâmica computacional, cinética, aço baixo carbono acalmado ao alumínio, desoxidação.

ABSTRACT

Tapping steel from the converter to the ladle causes strong agitation of the metal. For many years, this energy has been used in different ways to make steelmaking faster and more efficient, and to make possible the production of steels with higher levels of deoxidation and internal cleanliness. In several production routes, the stages between the beginning of tapping and arrival at the first secondary refining station represent a significant portion of the secondary refining time and an important opportunity for metallurgical control of the liquid steel characteristics. Understanding and predicting what occurs from tapping until the beginning of secondary refining is therefore important for the efficiency of the steel plant. In the present work, an EERZ (Effective Equilibrium Reaction Zone)-type model coupled with Thermo-Calc®, a computational thermodynamics software, was developed and calibrated to simulate the thermodynamics and kinetics of the tapping process of low-carbon aluminum-killed steels from a converter, as well as the subsequent minutes, before the ladle is released for the next processing stages. This is the first stage of a broader model that will extend to the arrival at secondary refining. The model was fitted using data from seven heats. After adjusting the variables related to mass transport and heat transfer, the quality of the fit was evaluated using data from nineteen additional heats. A reasonable agreement was obtained between the model predictions and the measurements from the test heats, considering that they are real industrial heats and that all model variables and adjustments have metallurgical justification. The predictive capability of the model was assessed for the following variables: steel temperature, steel chemical composition, and slag chemical composition. To reduce the number of adjustable parameters, a relation of $k_s/k_m = 1/5$ between the mass-transfer coefficients in slag and metal was adopted, along with constant relations between the mass-transfer coefficients in each phase across the modeled steps. Under these conditions, the adjusted mass transfer coefficients in the metal phase (k_m) were 1.12×10^{-2} m/s (during tapping), 5.6×10^{-3} m/s (after tapping, for heats with rinsing), and 2.8×10^{-3} m/s (after tapping, for heats without rinsing and/or after rinsing). Heat losses and the amount of absorbed oxygen were described as functions of tapping time and were adjusted in the initial stage of the work. The evolution of the mass of the present phases, steel and slag temperatures, dissolved Mn, Al, O, and Si contents in the steel, and the oxides present in the different regions of the model (“metal” and “slag”) were also evaluated. After this adjustment, the model can be used to evaluate the effects of variations in additions made during tapping on the following variables: steel temperature; dissolved C, Mn, Si, and Al contents; and the composition and concentration of the various oxides in the slag up to the moment the heat is released to the next stage of secondary refining. It also serves as a basis for the development of a more comprehensive model up to the arrival of the steel at that stage.

Keywords: EERZ, computational thermodynamics, kinetics, LCAK steel, deoxidation.

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Figura 1 – Fluxo de produção do aço em usinas integradas.....	26
Figura 2 – Ilustração do vazamento do aço.	28
Tabela 1 – Composições químicas e temperaturas médias típicas dos produtos à base de ferro ao longo da elaboração de aço LCAK.	29
Tabela 2 – Composições químicas e temperaturas médias típicas de escórias resultantes do processo de elaboração do aço LCAK em conversor LD.....	29
Figura 3 – Diagrama ternário idealizado (os vértices são a soma das concentrações de óxidos de comportamento similar na escória) com uma trajetória estimada para a formação de escória e os resultados experimentais de CICUTTI <i>et al.</i> (2007). A figura apresenta uma mistura líquida com elevada concentração de FeO e SiO ₂ (ponto 1) formada. Entre os pontos 1 e 2 a escória dissolve a cal aumentando lentamente a basicidade. O período próximo ao ponto 3 corresponde à saturação em C ₂ S e a queda na taxa de dissolução da cal.....	31
Figura 4 – Exemplo das mudanças típicas da composição química do metal líquido em um conversor LD durante o sopro.	32
Figura 5 – Taxa de descarburização (linha contínua; eixo esquerdo) e teor de oxigênio dissolvido no aço (linha tracejada; eixo direito) em função do teor de carbono do banho. O teor de oxigênio dissolvido no banho é estimado por meio de equilíbrio aparente com o teor de carbono do banho e uma pressão “efetiva” de 1,2 atm de CO, usando a reação [C] + [O] = CO.	32
Figura 6 – Comparação entre os potenciais de oxigênio na escória e no metal líquido em função do teor de carbono medidos durante corridas em conversor LD. Os círculos mostram o potencial de oxigênio no metal. Os triângulos invertidos, o potencial de oxigênio na escória. Nos estágios iniciais e intermediários das corridas não foi possível medir o potencial de oxigênio das escórias. Adaptado de NAGATA <i>et al.</i> (1982).	33
Figura 7 – Relação entre os teores de óxido de ferro e carbono no fim de sopro dos processos BOP (<i>Basic Oxygen Process</i>), similar ao processo LD, e Q-BOP (<i>Quick Basic Oxygen Process</i>), similares ao processo LD, e o equilíbrio termodinâmico.	34
Figura 8 – Relação entre os teores de oxigênio e carbono no final do sopro em processo LD.	35
Figura 9 – Diagrama de equilíbrio Fe-O. (a) Solubilidade do oxigênio no ferro líquido e os diversos óxidos formados. (b) Detalhe da região rica em ferro, entre 0 e 0,01% (100 ppm) de oxigênio, evidenciando a reduzida solubilidade do oxigênio nas fases sólidas do ferro.....	36
Figura 10 – Ilustração do processo de vazamento do aço.	37
Figura 11 – Vazamento do aço.	38
Figura 12 – Fluxo de produção de uma aciaria LD.	39
Tabela 3 – Etapas de refino e seus objetivos.	39
Figura 13 – Diagrama de Richardson-Ellingham para alguns óxidos selecionados.....	43
Figura 14 – Lei de Henry (cumprida estritamente apenas em soluções diluídas), para uma solução líquida, Fe-Ni e uma solução líquida Fe-Sn (esquemático). A primeira apresenta desvio negativo da idealidade, a segunda, desvio positivo. Percebe-se que há um desvio importante da Lei de Henry quando as soluções não são muito diluídas.	45

Figura 15 – Lei de Sieverts para o oxigênio dissolvido no Ferro e no Níquel a diferentes temperaturas.....	46
Figura 16 – Fluxograma para cálculo de fases em equilíbrio.....	49
Tabela 4 – Nomenclatura adotada pelo TCOX11 para os óxidos sólidos do sistema de escórias considerado.....	50
Figura 17 – Esquema de modelo estrutural análogo a uma estrutura CFC. As posições mais escuras “Na, K” são ocupadas pelo sódio ou pelo potássio, e as posições mais claras “Cl, F” são os sítios octaédricos, ocupados pelo cloro ou flúor.....	52
Figura 18 – Energia Livre de um composto (A,B) _a (C,D) _c . Cada extremo do diagrama representa um dos “ <i>end-members</i> ” ou “compostos” A _a C _c , B _a C _c , A _a D _c , B _a D _c e sua Energia Livre de Gibbs de formação.....	53
Tabela 5 – Produtos de solubilidade dos óxidos de diferentes desoxidantes.....	56
Figura 19 – Comparação da solubilidade dos óxidos puros de vários elementos de liga no aço.....	57
Figura 20 – Estrutura esquemática da sílica polimerizada (círculos pretos: átomos de silício; círculos brancos, átomos de oxigênio).....	59
Figura 21 – Quebra das cadeias de tetraedros de sílica pela adição de óxido básico. Círculos em cinza: Ca ⁺²	60
Figura 22 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema pseudobinário CaO-SiO ₂ a 1 atm. Depressão significativa no ponto de fusão das misturas próximo à composição equimolar, e, vários compostos entre os dois óxidos são formados, indicando a forte interação entre eles. Calculado com Thermo-Calc® e banco de dados TCOX10.....	61
Figura 23 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema pseudobinário CaO-Al ₂ O ₃ a 1 atm. Depressão significativa no ponto de fusão das misturas próximo à composição equimolar, e, vários compostos entre os dois óxidos são formados, indicando a forte interação entre eles. Calculado com Thermo-Calc® e banco de dados TCOX10.....	62
Figura 24 – Atividades da CaO e da Al ₂ O ₃ referidas aos óxidos puros, sólidos a 1600 °C. A região em que existe líquido é indicada no topo da figura. Calculado com Thermo-Calc® e banco de dados TCOX10.....	63
Figura 25 – Concentrações de Mn, Si e O no ferro líquido em equilíbrio com silicatos de ferromangânês saturados em SiO ₂ a 1600±10°C.....	64
Figura 26 – Desoxidação com alumínio em equilíbrio com Al ₂ O ₃ ou aluminato de cálcio com CaO/Al ₂ O ₃ = 1:1.....	65
Figura 27 – Representação esquemática das etapas envolvidas no processo de uma reação entre [M] (metal dissolvido no aço) e [O] (oxigênio dissolvido no aço) na interface metal escória, formando o óxido M _x O _y . (1) - Transporte dos reagentes do interior do metal até a interface, (2) - Reação química, na interfacial (3) – Possíveis fenômenos interfaciais, (4) - Transporte dos produtos para longe da interface.....	66
Figura 28 – Potencial químico das fases no instante inicial do processo de desgaseificação. Eixo x representando a distância no metal até a interface e no gás depois da interface.....	68
Figura 29 – Etapas do processo de desgaseificação, representadas por meio de resistências em série de acordo com SZEKELY, EVANS e SOHN (1976), com transporte de nitrogênio no metal muito mais lento do que as demais etapas.....	68

Figura 30 – Potencial químico das fases em um processo de desgaseificação onde o transporte de nitrogênio no metal é muito mais lento do que as demais etapas. Eixo x representando a distância no metal até a interface e no gás depois da interface.	69
Figura 31 – Concentração de nitrogênio em cada fase. Eixo x representando a distância no metal até a interface e no gás depois da interface.	69
Figura 32 – Potencial químico da espécie (N, no caso) nas fases em um processo de desgaseificação onde a reação química é muito mais rápida do que o transporte do nitrogênio nas duas fases, mas o transporte nas duas fases tem resistências comparáveis. Eixo x representando a distância no metal até a interface e no gás depois da interface.	70
Figura 33 – Perfil de concentrações das espécies da reação envolvendo Mn, Al e O no aço em contato com a escória, proposto por PLUSCHHELL <i>et al.</i> (1981).	72
Figura 34 – Uma visualização da teoria da camada estacionária.	74
Figura 35 – Elementos de volume (<i>eddies</i>) trazidos à superfície pela convecção.	75
Figura 36 – Ilustração do fluxo de Argônio em uma panela.	78
Figura 37 – Taxa de dissipação de energia por unidade de massa em função do fluxo de gás por unidade de massa calculada de acordo com a Equação 32. As indicações em cm se referem às profundidades de metal líquido na panela. Temperatura do banho de 1600°C.	79
Figura 38 – Relação entre tempo de homogeneização e a taxa de dissipação de energia devido à agitação em processos metalúrgicos de refino secundário.	80
Figura 39 – Ilustração da formação do olho na escória (modelada por óleo) através da injeção de gás no aço (modelado por água).	82
Figura 40 – Simulação da formação de “olho” com emulsificação quando a pluma de gás rompe a camada de escória (esquema de modelo físico para o sistema óleo/água).	83
Figura 41 – Representação de um modelo de circulação	85
Figura 42 – Representação esquemática do fluxo de uma espécie <i>sp</i> da fase metal para a fase escória quando o processo é controlado pelo transporte no metal.	85
Figura 43 – Adaptação do resumo esquemático do modelo EERZ. À esquerda o modelo clássico de fluxos nas fases. À direita três etapas, em sequência, no modelo EERZ, para simular o transporte de massa através do equilíbrio de volumes parciais das duas fases. Ver texto para discussão.	87
Figura 44 – Fluxograma da implementação do modelo EERZ no <i>Process Metallurgy Module</i> do software Thermo-Calc®.	88
Figura 45 – (a) e (b) Defeitos, em produtos laminadas a frio, causados por inclusões de alumina (sem e com perfuração, respectivamente). (c) Seção transversal da região com defeito examinada por MEV (elétrons retroespalhados). (d) Espectro de EDS de inclusão grande de alumina PT2 na imagem (c). Todas as inclusões observadas na figura têm espectros semelhantes, segundo os autores.	91
Figura 46 – Redução do teor de oxigênio dissolvido e do teor de oxigênio total no aço após a adição de desoxidante. A queda brusca do teor de oxigênio dissolvido indica a rápida nucleação das partículas de óxido. A queda lenta do teor de oxigênio total indica a dificuldade na remoção das partículas.	93
Figura 47 – Remoção de inclusões por meio da absorção pela escória. As figuras ilustram: (a) transporte até a interface, (b) e (c) ruptura do filme e passagem para a escória, e (d) dissolução na escória.	93

Figura 48 – Relação entre a constante volumétrica de remoção de oxigênio do banho e a energia de agitação, para diversos processos. As linhas “sólidas” são envelopes propostos por ZHANG e THOMAS (2003).....	95
Figura 49 – Relação entre coeficiente volumétrico de transporte de massa e a agitação, conforme Equação 43.	98
Figura 50 – Esquema do modelo de cálculo.....	99
Figura 51 – Comparação entre o teor de alumínio dissolvido calculado pelo modelo em cada uma das regiões (ver texto para discussão) durante o tratamento da panela e o valor medido no início e no fim de uma corrida industrial.....	103
Figura 52 – Comparação entre a atividade de oxigênio calculada e a medição industrial durante o tratamento da panela.....	104
Figura 53 – Comparação entre a composição química calculada da escória e as composições analisadas industrialmente durante o tratamento da panela.....	104
Tabela 6 – Principais características e contribuições dos artigos mencionados, com abordagens similares utilizando modelos que integram transferência de massa, termodinâmica e cinética, no contexto do refino em panela.....	105
Figura 54 – Comparação entre valores previstos e medidos antes do refino em LF: (a) [C], [Si], [Mn], e [Al], (b) [O], [S], e [P] no aço (valores dissolvidos indicados por “[]”); (c) CaO e Al ₂ O ₃ , e, (d) FeO, MnO, SiO ₂ e MgO na escória, respectivamente.....	108
Figura 55 – Evolução das composições durante o vazamento e o transporte: (a) [C], [Si] e [Mn], (b) [Al] e oxigênio total no aço (valores dissolvidos indicados por “[]”); (c) Al ₂ O ₃ , CaO e MgO, (d) FeO e SiO ₂ na escória, respectivamente.	109
Figura 56 – Resultados de ajuste do modelo.	111
Figura 57 – Resultados de validação do modelo.	112
Figura 58 – Resultados dos dados de temperatura de GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023) comparando valores medidos e calculados em três etapas de cada corrida: chegada ao FP, meio de processo e saída do FP.	113
Figura 59 – Zonas EERZ consideradas na panela.	115
Figura 60 – Comparação entre a previsão e as medidas de (a) Carbono e (b) Silício, dissolvidos no aço.....	116
Figura 61 – Comparação entre a previsão e as medidas de (a) Carbono e (b) Silício, dissolvidos no aço.....	117
Figura 62 – Perfis de temperatura do aço e da escória ao longo do tempo de tratamento. Medidas se referem à temperatura do aço.	118
Figura 63 – Composição química do aço ao longo do tempo de tratamento.....	119
Figura 64 – Composição química da escória ao longo do tempo de tratamento.	120
Figura 65 – Zonas de reação consideradas pelo modelo.	121
Figura 66 – Concentração de enxofre ao longo do tempo de tratamento.	122
Tabela 7 – Comparação dos modelos EERZ.....	125
Tabela 8 – Composição média das corridas amostradas, no momento do vazamento.....	126
Tabela 9 – Dados de entrada e comentários sobre o método de aquisição e introdução no modelo.	127
Tabela 10 – Composição média das ligas a granel (% em massa) adicionadas durante o vazamento das corridas selecionadas (valores informados pelo fornecedor).....	130

Tabela 11 – Composição média de formadores de escória adicionados durante o vazamento das corridas selecionadas (valores informados pelo fornecedor).	130
Tabela 12 – Composição média das ligas em arame adicionadas após o vazamento das corridas selecionadas (valores informados pelo fornecedor).	131
Figura 67 – Tela do módulo <i>Process Metallurgy</i> do Thermo-Calc®, na opção <i>Process Simulation</i> que corresponde ao uso do modelo EERZ, mostrando banco de dados utilizado e unidades de medida de temperatura e tempo.	132
Figura 68 – Tela do Thermo-Calc®, <i>Process Metallurgy Module</i> , mostrando exemplos de definição de materiais adicionados a cada zona. Exemplo da entrada da composição química do aço vazado e da escória passante, nas zonas “aço” (<i>STEEL</i>) e "escória" (<i>SLAG</i>), respectivamente.	133
Figura 69 – Tela do Thermo-Calc®, <i>Process Schedule</i> , onde é introduzida a cronologia de cada corrida, incluindo as quantidades iniciais de metal e escória. Condição inicial ($t = 0$): A fim de atender à condição de existência de material no sistema no instante inicial, foi considerado, o valor de 1 tonelada de aço e 100 kg de escória presentes na panela em $t=0$	134
Tabela 13 – Variáveis de entrada para o modelamento cinético.	134
Figura 70 – Tela do Thermo-Calc®, <i>Table Input</i> , onde são introduzidas as densidades do aço e da escória e programadas alterações de inclusão no <i>Process Metallurgy Module</i>	135
Tabela 14 – Variáveis para o modelamento cinético.	136
Figura 71 – Cronologia de simulação.	137
Tabela 15 – Cronologia da Corrida 3579.	138
Tabela 16 – Cronologia da Corrida 3541.	140
Figura 72 – Gráfico ilustrativo da definição de perdas térmicas, destacando a Corrida 1208.	144
Figura 73 – Primeiro cálculo do <i>pick-up</i> considerando, para o grupo das corridas de ajuste, o: (a) Teor de alumínio dissolvido no aço medido após o vazamento <i>versus</i> tempo de vazamento, e, (b) Teor de alumínio dissolvido no aço calculado após o vazamento <i>versus</i> tempo de vazamento.	145
Figura 74 – Relação de correção para o cálculo do <i>pick-up</i>	146
Figura 75 – Efeito da alteração do coeficiente de transporte de massa sobre: (a) os teores de MnO medido e calculados, e (b) os teores de Mn medido e calculados, no momento da liberação das corridas de ajuste.	148
Figura 76 – Efeito da alteração do coeficiente de transporte de massa sobre: (a) os teores de SiO ₂ medido e calculados, e (b) os teores de Si medido e calculados, no momento da liberação das corridas de ajuste.	149
Tabela 17 – Variáveis para o modelamento cinético.	150
Figura 77 – Evolução do peso de metal líquido na região <i>STELL</i> , e do peso dos grupos das fases (metal líquido, óxidos sólidos e óxidos líquidos) na região <i>SLAG</i> ao longo da simulação completa da Corrida 3579, destacando as adições realizadas.	152
Figura 78 – Evolução da temperatura do aço e da escória ao longo da simulação completa da Corrida 3579, destacando as adições realizadas. Ponto experimental referente à medição da temperatura do aço.	153
Figura 79 – Evolução da temperatura do aço, da escória e da “região interface” aço/escória (volume hipotético contendo porção das duas fases e equilibrado pelo modelo conforme Figura	

77) no intervalo de tempo da simulação em torno do momento da passagem de escória e adição de alumínio granulado.	155
Figura 80 – (a) Evolução dos teores de alumínio e oxigênio dissolvido no aço no decorrer do tempo simulado da Corrida 3579; (b) Escala expandida da evolução dos teores de alumínio e oxigênio dissolvidos no aço no decorrer do tempo simulado da Corrida 3579. Concentrações expressas em percentual em massa. Os pontos experimentais representam o teor de Al (%Al).	157
Figura 81 – Oxigênio total no aço e oxigênio dissolvido no aço no decorrer de uma simulação completa da Corrida 3579.....	158
Figura 82 – Evolução do teor de manganês dissolvido no aço no decorrer do tempo simulado da Corrida 3579. Concentrações expressas em percentual em massa. O ponto experimental se refere ao teor de manganês dissolvido no aço (%Mn) medido.....	159
Figura 83 – (a) Evolução das quantidades de óxidos na região <i>SLAG</i> ; e, (b) Composição de óxidos líquidos na região <i>SLAG</i> , ao longo da simulação completa da Corrida 3579. Concentrações expressas em percentual em massa.	160
Figura 84 – (a) Evolução das quantidades de óxidos sólidos na região <i>STEEL</i> ; (b) Composição de óxidos sólidos na região <i>STEEL</i> ; e, (c) Evolução das quantidades das fases presentes na região <i>STEEL</i> , ao longo da simulação completa da Corrida 3579. Concentrações expressas em percentual em massa.	162
Figura 85 – Comparação entre as temperaturas do aço medidas e as temperaturas calculadas no momento da liberação das corridas de ajuste. Linhas de indicação de igualdade (em vermelho) e erro de +/-10° e +/-20°C (em preto).	164
Figura 86 – Comparação entre os teores de silício medidos e os teores de silício calculados no momento da liberação das corridas de ajuste. Linhas de indicação de igualdade (em vermelho) e variação de +/-10 e +/-20% (em preto).....	165
Figura 87 – Comparação entre os teores de carbono medidos e os teores de carbono calculados no momento da liberação das corridas de ajuste. Linhas de indicação de igualdade (em vermelho) e variação de +/-10 e +/-20% (em preto).	166
Figura 88 – Comparação entre os teores de manganês medidos e os teores de manganês calculados no momento da liberação das corridas de ajuste. Linhas de indicação de igualdade (em vermelho) e variação de +/-10 e +20% (em preto).....	167
Figura 89 – Comparação entre os teores de alumínio medidos e os teores de alumínio calculados no momento da liberação das corridas de ajuste. Linhas de indicação de igualdade (em vermelho) e variação de +/-10 e +/-20% (em preto).	168
Figura 90 – Comparação entre os teores de Al ₂ O ₃ e CaO (considerando a composição global da escória, ou seja, a composição do sistema composto pela fase líquida e da porção composta por fases sólidas) medidos e calculados. Linha identidade em vermelho.....	170
Figura 91 – Comparação entre os teores de FeO, MgO, MnO e SiO ₂ (considerando a composição global da escória, ou seja, a composição do sistema composto pela fase líquida e da porção composta por fases sólidas) medidos e calculados. Linha identidade em vermelho.	171
Figura 92 – Comparação entre o teor de Al ₂ O ₃ e CaO medidos e calculados. Linha identidade em vermelho. (a) Considerando apenas o sistema composto pela fase líquida da escória. (b) Sobreposição dos resultados considerando apenas a fase líquida da escória (indicados pelos	

símbolos preenchidos) e considerando a composição global da escória (sistema composto pela fase líquida e pela porção de fases sólidas) (indicados pelos símbolos vazados).	173
Figura 93 – Comparação entre o teor de FeO, MgO, MnO e SiO ₂ medidos e calculados. Linha identidade em vermelho. (a) Considerando apenas o sistema composto pela fase líquida da escória. (b) Sobreposição dos resultados considerando apenas a fase líquida da escória (indicados pelos símbolos preenchidos) e considerando a composição global da escória (sistema composto pela fase líquida e pela porção de fases sólidas) (indicados pelos símbolos vazados).	174
Figura 94 – Fração de óxidos líquidos no interior da escória no momento de liberação das corridas do grupo de ajuste.....	175
Figura 95 – Comparação entre as temperaturas do aço medidas e as temperaturas calculadas no momento da liberação das corridas de validação. Linhas de indicação de igualdade (em vermelho) e erro de +/-10° e +/-20°C (em preto).....	178
Figura 96 – Comparação entre os teores de silício medidos e os teores de silício calculados no momento da liberação das corridas de ajuste. Linhas de indicação de igualdade (em vermelho) e variação de +/-10 e +/-20% (em preto).....	179
Figura 97 – Comparação entre os teores de carbono medidos e os teores de carbono calculados no momento da liberação das corridas de validação. Linhas de indicação de igualdade (em vermelho) e variação de +/-10 e +/-20% (em preto).	180
Figura 98 – Comparação entre os teores de manganês medidos e os teores de manganês calculados no momento da liberação das corridas de validação. Linhas de indicação de igualdade (em vermelho) e variação de +/-10 e +/-20% (em preto).....	182
Figura 99 – Comparação entre os teores de alumínio medidos e os teores de alumínio calculados no momento da liberação das corridas de validação. Linhas de indicação de igualdade (em vermelho) e variação de +/-10 e +/-20% (em preto).	183
Figura 100 – Comparação entre o teor de Al ₂ O ₃ e CaO (considerando a composição global da escória, ou seja, a composição do sistema composto pela fase líquida e da porção composta por fases sólidas) medidos e calculados. Linha identidade em vermelho.....	184
Figura 101 – Comparação entre o teor de FeO, MgO, MnO e SiO ₂ (considerando a composição global da escória, ou seja, a composição do sistema composto pela fase líquida e da porção composta por fases sólidas) medidos e calculados. Linha identidade em vermelho.	185
Figura 102 – Comparação entre o teor de Al ₂ O ₃ e CaO medidos e calculados. Linha identidade em vermelho. (a) Considerando apenas o sistema composto pela fase líquida da escória. (b) Sobreposição dos resultados considerando apenas a fase líquida da escória e considerando a composição global da escória (sistema composto pela fase líquida e pela porção de fases sólidas).....	187
Figura 103 – Comparação entre o teor de FeO, MgO, MnO e SiO ₂ medidos e calculados. Linha identidade em vermelho. (a) Considerando apenas o sistema composto pela fase líquida da escória. (b) Sobreposição dos resultados considerando apenas a fase líquida da escória e considerando a composição global da escória (sistema composto pela fase líquida e pela porção de fases sólidas).....	188
Figura 104 – Fração de óxidos líquidos no interior da escória no momento de liberação das corridas do grupo de validação.	189

Figura 105 – Evolução da temperatura do aço e da escória no decorrer do tempo simulado da Corrida 3090. O ponto experimental (triângulo) se refere à temperatura do aço medida.	191
Figura 106 – Evolução dos teores de alumínio e oxigênio dissolvidos no aço no decorrer do tempo simulado da Corrida 3090. Concentrações expressas em percentual em massa. O ponto experimental (indicado pelo triângulo) representa o teor de Al (%Al).	192
Figura 107 – Evolução do teor de manganês dissolvido no aço no decorrer do tempo simulado da Corrida 3090. Concentrações expressas em percentual em massa. O ponto experimental (triângulo) representa o teor de Mn (%Mn).....	193
Figura 108 – Evolução do teor de silício dissolvido no aço no decorrer do tempo simulado da Corrida 3090. Concentrações expressas em percentual em massa. O ponto experimental (triângulo) representa o teor de Si (%Si).	194
Figura 109 – Evolução da temperatura do aço e da escória no decorrer do tempo simulado da Corrida 3673. O ponto experimental (triângulo) se refere à temperatura do aço medida.	195
Figura 110 – Evolução dos teores de alumínio e oxigênio dissolvidos no aço no decorrer do tempo simulado da Corrida 3673. Concentrações expressas em percentual em massa. O ponto experimental (triângulo) representa o teor de Al (%Al).	196
Figura 111 – Evolução do teor de manganês dissolvido no aço no decorrer do tempo simulado da Corrida 3673. Concentrações expressas em percentual em massa. O ponto experimental (triângulo) representa o teor de Mn (%Mn).....	197
Figura 112 – Evolução do teor de silício dissolvido no aço no decorrer do tempo simulado da Corrida 3673. Concentrações expressas em percentual em massa. O ponto experimental (triângulo) representa o teor de Si (%Si).	198
Figura 113 – Evolução, no decorrer do tempo simulado da Corrida 3090, (a) das temperaturas do aço e da escória; (b) teor de alumínio e oxigênio dissolvido no aço; (c) teor de manganês dissolvido no aço; (d) teor de silício dissolvido no aço. Concentrações expressas em percentual em massa. Os pontos experimentais (triângulos) indicam: (a) a temperatura do aço medida; (b) teor de alumínio dissolvido no aço medido; (c) teor de manganês dissolvido no aço medido; (d) teor de silício dissolvido no aço medido.	199
Figura 114 – Evolução, no decorrer do tempo simulado da Corrida 3673, (a) das temperaturas do aço e da escória; (b) teor de alumínio e oxigênio dissolvido no aço; (c) teor de manganês dissolvido no aço; (d) teor de silício dissolvido no aço. Concentrações expressas em percentual em massa. Os pontos experimentais (triângulos) indicam: (a) a temperatura do aço medida; (b) teor de alumínio dissolvido no aço medido; (c) teor de manganês dissolvido no aço medido; (d) teor de silício dissolvido no aço medido.	200

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a	Atividade
A	Área interfacial
Ak	Coefficiente volumétrico de transporte de massa (m^3/s)
AMEPA GmbH (Empresa alemã)	Angewandte Messtechnik und Prozessautomatisierung GmbH
ASTM	American Society for Testing and Materials
BOF	Basic Oxygen Furnace
CALPHAD	CALculation of PHase Diagrams ou Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry
CFD	Dinâmica dos Fluidos Computacional
EERZ	"Effective Equilibrium Reaction Zone"
FP	Forno Panela
G	Energia Livre de Gibbs
K	Constante de Equilíbrio
k	Coefficiente de transporte de massa (m/s)
kg	Kilograma
Ko	Constante volumétrica de remoção de oxigênio (min^{-1})
LCAK	Low-carbon Aluminum Killed
LD	Linz-Donawitz
LF	Ladle Furnace
ln	Logaritmo Natural
m	Metro
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
min	Minuto
P	Pressão
ppm	Partes por milhão (em massa)
q	Taxa de circulação (m^3/s)
R	Constante dos Gases
s	Segundo
T	Temperatura
t	Tempo
t	Tonelada

W
W

Massa
Watt

LISTA DE SÍMBOLOS

[]	Teor de um elemento dissolvido na fase metálica
()	Teor de um elemento dissolvido na escória
∞	Infinito
Δ	Variação
$\dot{\epsilon}$	Taxa de dissipação de energia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	22
2	REVISÃO BIBLOGRÁFICA	25
2.1	FLUXO DE PRODUÇÃO DO AÇO EM UMA USINA INTEGRADA	25
2.2	FLUXO DE PRODUÇÃO DE UMA ACIARIA COM CONVERTOR A OXIGÊNIO.....	30
2.2.1	Refino primário - Conversor	30
2.2.2	Vazamento	36
2.2.3	Refino secundário	38
2.3	TERMODINÂMICA.....	41
2.3.1	Equilíbrio Termodinâmico	41
2.3.2	A variação de Energia Livre nas reações químicas	41
2.3.3	Termodinâmica das soluções diluídas	44
2.3.4	Termodinâmica computacional	46
2.3.4.1	Modelos físico-químicos para as diferentes fases	51
2.4	DESOXIDAÇÃO	55
2.4.1	Termodinâmica da desoxidação	55
2.4.2	Escórias e seu efeito na desoxidação	57
2.4.2.1	Aspectos estruturais	58
2.5	CINÉTICA DAS REAÇÕES HETEROGÊNEAS METAL-ESCÓRIA.....	65
2.5.1	Etapas do processo heterogêneo	66
2.5.2	Caso simples de controle pelo transporte de massa de uma fase	67
2.5.3	Caso em que o transporte de massa em duas fases é relevante	70
2.5.4	Teorias para o coeficiente de transporte de massa	73
2.5.4.1	Teoria do filme estacionário	73
2.5.4.2	Teoria da renovação de superfície	75
2.5.5	Coeficiente volumétrico de transporte de massa	76
2.5.6	Agitação, transporte de massa e tempo de homogeneização	77
2.5.6.1	A potência de agitação	78
2.5.6.2	Injeção de gás	79
2.5.6.3	Agitação por indução.....	81
2.5.6.4	Correlações entre potência de agitação, tempo de homogeneização e transporte de massa	81
2.5.6.5	Efeitos do processo de borbulhamento	82
2.5.6.6	Estimativas via absorção de ar e modelos de vazamento	83
2.5.6.7	Parâmetro alternativo: número de Froude modificado para a pluma	84
2.5.7	O modelo EERZ como uma representação alternativa da cinética de transporte clássica	84
2.6	INCLUSÕES NÃO METÁLICAS.....	89
2.6.1	Classificação das inclusões não metálicas	89
2.6.1.1	Classificação por composição química.....	89
2.6.1.2	Classificação por estágio de formação (em relação à solidificação)	89

2.6.1.3	Classificação pela origem	90
2.6.1.4	Classificação pelo tamanho	90
2.6.2	Efeitos das inclusões sobre as propriedades	90
2.7	CINÉTICA DA DESOXIDAÇÃO	92
2.7.1	Cinética da nucleação	92
2.7.2	Cinética da eliminação das inclusões	93
2.8	MODELOS PARA O REFINO SECUNDÁRIO	96
2.8.1	Modelos de cinética clássica para o refino secundário	96
2.8.1.1	Modelo de fluxos acoplados de ROBERTSON, DEO e OHGUCHI (1984)	96
2.8.1.2	Modelo de GRAHAM e IRONS (2009)	96
2.8.1.3	Modelo de HARADA e colaboradores (2013)	98
2.8.1.4	Modelo de SCHELLER E SHU (2014)	102
2.8.2	Modelos EERZ para o refino secundário	105
2.8.2.1	Modelos de simulação que englobam o vazamento	105
2.8.2.1.1	<i>Modelo proposto por Dali You e colaboradores</i>	105
2.8.2.1.2	<i>Modelo proposto por Livia Goulart, José Adilson Castro e André Costa e Silva</i>	110
2.8.2.1.3	<i>Modelo proposto por Daniel Kávic e colaboradores</i>	114
2.8.2.2	Modelos de simulação do processo em forno panela	116
2.8.2.2.1	<i>Modelo proposto por Marie-Aline Van Ende e In-ho Jung</i>	116
2.8.2.2.2	<i>Modelo proposto por Tongsheng Zhang e colaboradores</i>	120
2.8.2.2.3	<i>Modelo proposto por Paulo Toledo</i>	123
2.8.2.2.4	<i>Síntese comparativa dos modelos EERZ para refino secundário</i>	124
3	MATERIAIS E MÉTODOS	126
3.1	LEVANTAMENTO DE DADOS	126
3.1.1	Taxa de vazamento	130
3.1.2	Composição química das adições	130
3.1.3	Estimativa de peso da escória passante	131
3.2	VARIÁVEIS DO MODELO	131
3.2.1.1	Taxa de transferência de óxidos do metal para a escória e da escória para o banho	136
3.2.1.2	Coeficiente de transmissão de calor entre o metal para a escória	136
3.3	CRONOLOGIA DE SIMULAÇÃO	137
3.3.1	Cronologia das corridas de ajuste	138
3.3.2	Cronologia das corridas de validação	140
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	142
4.1	RESULTADOS DO AJUSTE	142
4.1.1	Variáveis ajustadas	142
4.1.1.1	Perdas térmicas	142
4.1.1.2	Absorção de oxigênio	144
4.1.1.3	Coeficientes de transporte de massa	146
4.1.1.3.1	<i>Relação entre os coeficientes de transporte de massa</i>	147
4.1.1.3.2	<i>Efeito da alteração do coeficiente de transporte de massa</i>	147
4.1.1.3.3	<i>Ajuste do coeficiente de transporte de massa</i>	150

4.1.2	Resultados das corridas de ajuste	151
4.1.2.1	Evolução das massas das diferentes fases e regiões e evolução da temperatura no modelo	151
4.1.2.2	Evolução da composição química do aço no modelo	156
4.1.2.3	Evolução dos óxidos nas diferentes fases e regiões no modelo.....	159
4.1.3	Comparação entre os valores calculados e medidos	163
4.1.3.1	Temperatura do aço	163
4.1.3.2	Silício dissolvido no aço	165
4.1.3.3	Carbono dissolvido no aço.....	166
4.1.3.4	Manganês dissolvido no aço	167
4.1.3.5	Alumínio dissolvido no aço	168
4.1.3.6	Teores de óxidos na escória.....	169
4.2	RESULTADOS DA VALIDAÇÃO	176
4.2.1	Comparação entre os valores calculados e medidos	177
4.2.1.1	Temperatura do aço	177
4.2.1.2	Silício dissolvido no aço	179
4.2.1.3	Carbono dissolvido no aço.....	180
4.2.1.4	Manganês dissolvido no aço	181
4.2.1.5	Alumínio dissolvido no aço	183
4.2.1.6	Teores de óxidos na escória.....	184
4.2.2	Evolução temporal das corridas com comportamento distinto	190
4.2.2.1	Corrida 3090	190
4.2.2.2	Corrida 3673	195
4.2.2.3	Especulação sobre a adição do alumínio	198
5	CONCLUSÃO	201
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	202
	REFERÊNCIAS	203
	GLOSSÁRIO	217
	APÊNDICE A — <i>Process Schedule</i> das corridas simuladas	218
	APÊNDICE B — Evolução dos resultados das corridas de ajuste e validação em função do tempo de simulação	228

1 INTRODUÇÃO

A crescente concorrência de outros materiais com os aços, somada à competição entre as próprias siderúrgicas, têm pressionado o setor a buscar maior competitividade por meio do desenvolvimento de novos aços e de melhorias nos processos produtivos. A evolução das aplicações tornou as exigências sobre as propriedades dos aços ainda mais rígidas. Além disso, a busca por uma melhor relação entre o custo de processo e a qualidade do produto final, tornou indispensáveis o controle rigoroso da composição química e a redução da variabilidade do processo, a fim de aprimorar a qualidade e a uniformidade do aço produzido (COSTA E SILVA, 2023).

Aços destinados à indústria automobilística, aços para embalagens usadas pela indústria de alimentos, que passam por significativas reduções de espessura durante os processos de laminação, e aços para a indústria petroquímica, por exemplo, exigem um controle rigoroso da quantidade e do tipo das inclusões não metálicas. Isso porque as inclusões, influem fortemente em várias propriedades dos aços, em especial as propriedades mecânicas relacionadas à ductilidade e tenacidade (ZHANG; THOMAS, 2003), e podem, também, comprometer a qualidade superficial dos produtos finais (BATISTA; MARTINS; COSTA E SILVA, 2017). Portanto, o ajuste cuidadoso da composição química do aço e o controle rigoroso do tipo e da quantidade de inclusões é necessário, na maioria dos aços, para garantir desempenho e confiabilidade (COSTA E SILVA, 2019).

Entre as características mais relevantes controladas na aciaria durante o processamento do aço líquido, destaca-se a composição química tanto do aço quanto da escória, pois esta influencia diretamente na composição química do aço e na formação e remoção de inclusões não metálicas. Nos processos primários de refino do aço, prevalecem condições oxidantes, que promovem a formação de FeO na escória e a dissolução de oxigênio no aço. Diante disso, torna-se necessária uma etapa eficiente de desoxidação. A crescente demanda por aços com maior limpidez tem impulsionado o aprimoramento contínuo das técnicas de refino, sendo os processos que ocorrem no momento do vazamento e início da próxima etapa da aciaria, críticos, especialmente em rotas de processamento que não empregam refino secundário, como estações de mistura e adições (COSTA E SILVA, 2023).

Quando o aço é vazado de um conversor ou de um forno elétrico a arco (FEA) para uma panela (após o refino primário), a energia potencial associada à diferença de altura em relação ao piso da aciaria, entre o metal no conversor ou FEA, e, posteriormente na panela, é convertida,

em grande parte, em energia cinética, que causa o escoamento do metal e promove intensa agitação do banho. Esse fenômeno pode ser explorado positivamente para promover a dissolução e a fusão das adições, modificando tanto a escória quanto a composição do aço. As adições realizadas durante o vazamento podem influenciar significativamente nas condições do sistema metal-escória e sua realização, neste momento, pode ser muito vantajosa na busca por processos de refino mais rápidos (TURKDOGAN, 1988; FRUEHAN, 1998; BERG *et al.*, 1999).

Nesse contexto, o conhecimento técnico e o controle dos processos tornam-se essenciais. O uso de modelamento matemático contribui para o aprimoramento do conhecimento e controle dos processos, fornecendo maior entendimento dos fenômenos envolvidos e possibilitando um controle mais eficiente, com consequente redução das variabilidades nos produtos finais (COSTA E SILVA, 2023).

O potencial técnico do uso do vazamento como etapa ativa de refino é conhecido há décadas (PORTEVIN, 1949; LARSEN, 1951; BELDING, 1964), mas os desafios relacionados à interação do aço com a atmosfera e à retenção inadequada da escória oxidante no interior do conversor ou do FEA, ainda impõem limitações importantes (BROWER; BAIN, 1950; ASAI; MUCHI, 1967; CHOH; IWATA; INOUE, 1983; ZHANG; THOMAS, 2003). As limitações vêm sendo progressivamente superadas por meio da implementação de medidas de controle, como, por exemplo, o aprimoramento da qualidade do canal de vazamento nos conversores, a utilização de válvulas nos FEA e a utilização de sistemas de detecção de passagem de escória (FUCHS *et al.*, 1999; AMEPA GmbH, 2021; AMEPA GmbH, 2023). Além disso, a aplicação de modelos matemáticos capazes de incorporar com maior precisão as reações ocorridas desde o início do vazamento até a próxima etapa do processamento na aciaria, têm contribuído para o avanço do conhecimento técnico e o melhor controle dessas operações (YOU *et al.*, 2021; GOULART; CASTRO; COSTA E SILVA, 2023; KÁVIC *et al.*, 2024).

A eficiência do refino subsequente ao vazamento (que pode envolver desde simples estações de agitação até etapas mais complexas como fornos panela ou estações de tratamento sob vácuo) depende, de maior ou menor maneira, da desoxidação e da escória formada durante o vazamento e transferência da panela de aço para a próxima etapa do processamento na aciaria, normalmente uma estação de refino secundário. Além disso, a limpidez do aço e sua adequação às exigências de etapas posteriores, como o lingotamento, dependem também, em maior ou menor escala, do quão bem controlada for a etapa do vazamento e a transferência da

panela (BATISTA; COSTA E SILVA; MARTINS, 2014; BATISTA; MARTINS; COSTA E SILVA, 2017; COSTA E SILVA, 2023).

Produtos cujo processamento no refino secundário se restringe essencialmente às etapas de vazamento e estação de agitação (como boa parte dos aços de baixo carbono acalmados ao alumínio (LCAK) com boa conformabilidade), representam um desafio importante no que se refere ao controle da limpidez do aço em função do tempo de processamento relativamente curto (ABE, 1996; LLEWELLYN; HUDD, 1998; FRUEHAN, 1998; COSTA E SILVA, 2023).

O vazamento e o tempo até a chegada na primeira estação de refino secundário, se corretamente projetados e aproveitados, podem viabilizar os ajustes necessários na composição química destes aços assim como uma desoxidação eficiente com formação de inclusões em um momento mais favorável à sua posterior remoção. Ademais, podem favorecer a formação de escória adequada para a próxima etapa de refino. Em alguns tipos de aço, a eficiência do vazamento pode permitir a redução do número ou da duração das etapas subsequentes de refino secundário.

O presente trabalho propõe o desenvolvimento preliminar de um modelo para descrever as mudanças que ocorrem durante o vazamento do aço LCAK, abrangendo desde a saída do aço do conversor até a liberação da panela para transporte à etapa seguinte da aciaria. O foco do modelamento são os efeitos dos fenômenos que ocorrem nesse intervalo sobre as condições do metal e da escória no momento da liberação, desconsiderando intervenções posteriores e o tempo de deslocamento até a próxima estação. Para isso, adota-se uma estratégia de modelagem semelhante, em parte, à empregada por GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023).

Assim, o modelo descreve os fenômenos de transporte de massa e de calor durante o vazamento e nos minutos subsequentes, quando o banho metálico normalmente ainda permanece em agitação devido à injeção de argônio no fundo da panela. O resultado do modelo será útil para, em etapas futuras, compor um modelo mais completo, voltado a prever o estado do aço e da escória na chegada à próxima operação de tratamento. A abordagem emprega uma formulação clássica (e, portanto, simplificada) para o transporte de massa e utiliza dados termodinâmicos provenientes de bancos de termodinâmica computacional, geralmente mais robustos do que descrições físico-químicas simplificadas para a escória e modelos de solução diluída para o aço, como o formalismo de WAGNER (1952).

2 REVISÃO BIBLOGRÁFICA

Nessa seção inicialmente se apresenta uma descrição simplificada da rota de produção do aço em uma usina integrada voltada para a produção de aços planos. A seguir é apresentada uma análise mais detalhada dos processos que ocorrem na aciaria. Em particular são discutidos processos que ocorrem no intervalo de tempo compreendido entre o início do vazamento do aço líquido do processo primário de aciaria e a liberação da corrida para transporte até a estação de refino secundário, uma vez que nesse período existe elevada energia de agitação (OKOHIRA; SATO; MORI, 1974), o que contribui para a fusão e dissolução de adições, para a desoxidação, com formação de óxidos e o início da remoção das inclusões não metálicas provenientes da desoxidação.

Em sequência, abordam-se aspectos da termodinâmica clássica e computacional necessários para o desenvolvimento do trabalho. Discute-se ainda, de forma breve, a metodologia CALPHAD (CALculation of PHAse Diagrams ou Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry), - desenvolvida por Kaufman (KAUFMAN; BERNSTEIN, 1970) -, e seu uso em simulações relacionadas ao aço líquido empregando o software Thermo-Calc®. Adicionalmente, faz-se uma breve revisão acerca de cinética das reações heterogêneas, apresentando-se as equações fundamentais de transporte de massa relevantes para a etapa de vazamento e homogeneização na panela.

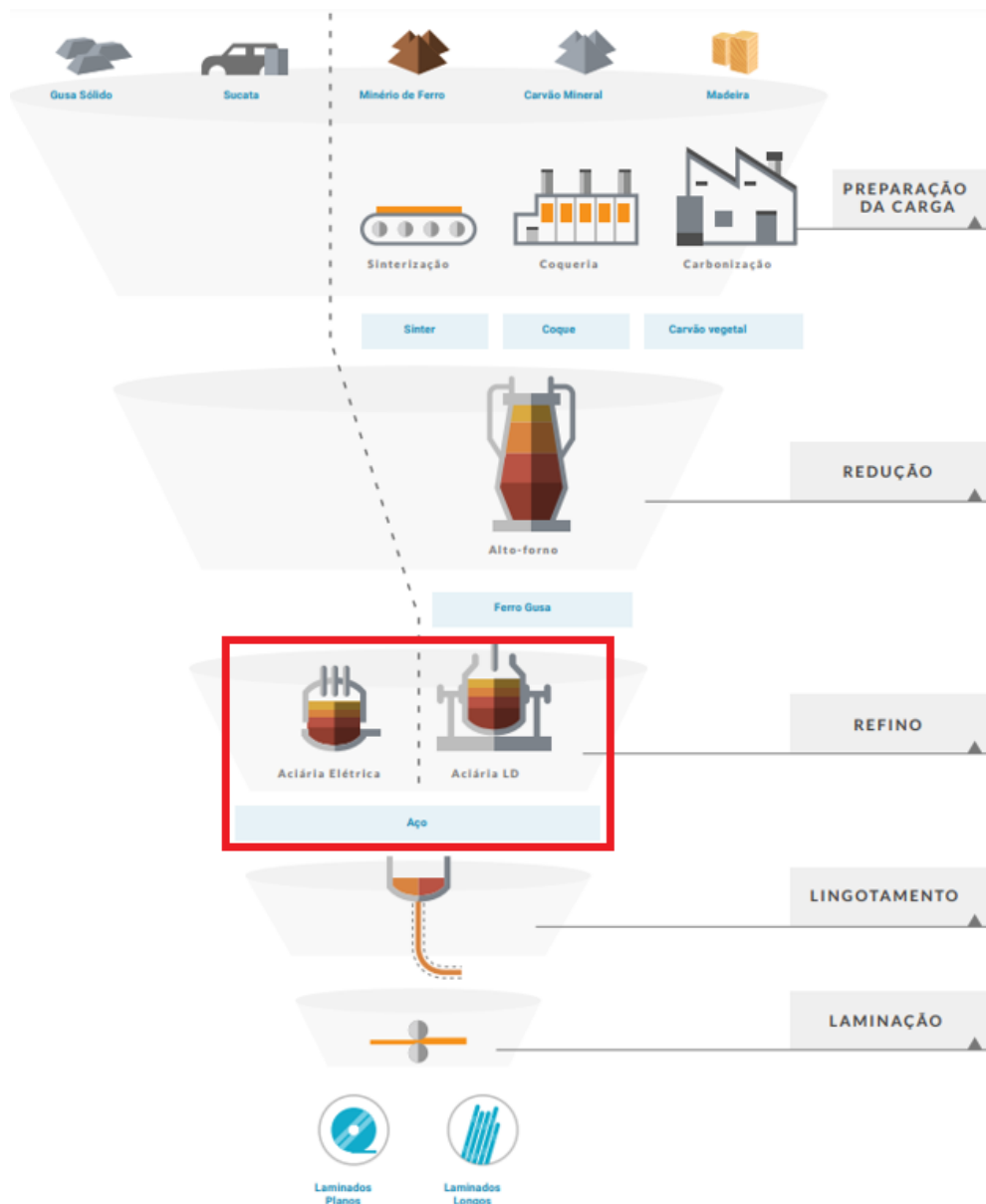
Por fim, são discutidos os modelos cinéticos aplicados ao vazamento e as operações de refino em panela, com ênfase no Modelo de Zona de Equilíbrio Efetivo (EERZ). Esse modelo permite simular o transporte de massa em um sistema através de sucessivos cálculos de equilíbrio de porções das fases envolvidas, destacando-se por sua facilidade de integração com programas de cálculo de equilíbrio por termodinâmica computacional. Essa combinação permite a previsão mais precisa das fases presentes em sistemas complexos, o que o torna adequado para a modelagem dos fenômenos tratados nesse trabalho.

2.1 FLUXO DE PRODUÇÃO DO AÇO EM UMA USINA INTEGRADA

O aço é uma liga a base de ferro, com teores de carbono até aproximadamente 2%. Sendo um dos materiais industriais mais amplamente empregados, encontra diversas aplicações, incluindo estruturas (como por exemplo de automóveis, prédios, pontes), e embalagens metálicas (CHIAVERINI, 1996; CALLISTER; RETHWISCH, 2021).

Na natureza, o ferro é encontrado predominantemente sob a forma de óxidos, como a hematita (Fe_2O_3) (CALLISTER; RETHWISCH, 2020). Para a obtenção do aço, o minério é inicialmente reduzido a ferro metálico. Quando essa operação se passa em um Alto-forno, o produto é o ferro-gusa, que ainda precisa ser refinado para a produção do aço. A Figura 1 apresenta um esquema do fluxo de processos em uma usina siderúrgica integrada típica, produzindo aços planos.

Figura 1 – Fluxo de produção do aço em usinas integradas.



Fonte: Adaptado de AÇO BRASIL (2024).

Embora o forno elétrico a arco (FEA, mostrado na Figura 1) seja um importante processo primário de refino do aço, ele não será discutido neste trabalho.

O fluxo de produção via Alto-forno (AF) e conversor a oxigênio LD (também conhecido como BOF), representado na Figura 1, constitui um dos roteiros siderúrgicos mais consolidados e amplamente utilizados. Esse roteiro é responsável por uma fração significativa da produção global de aço, mais de 65%, em 2023 (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2025).

Entretanto, em função das crescentes exigências regulatórias associadas às emissões de carbono e das preocupações com as mudanças climáticas, há um movimento consistente na indústria no sentido de desenvolver e implementar rotas alternativas com menor pegada de carbono (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2025), como, por exemplo, a redução direta, que, como o FEA, não será discutida neste trabalho.

O Alto-forno é um equipamento que trabalha em condições fortemente redutoras, reduzindo não apenas os óxidos de ferro carregados, mas também a maior parte dos óxidos de fósforo e manganês e grande parte do óxido de silício, presentes como impurezas nos minérios carregados. O uso intensivo de carbono neste equipamento satura o metal em carbono, permitindo a formação de gusa líquido, com baixo ponto de fusão. O metal produzido, entretanto, é excessivamente frágil para as aplicações atuais da engenharia (COSTA E SILVA, 2023) e precisa ser refinado para se transformar em aço.

Os processos primários de refino são processos em que ocorre a oxidação controlada do carbono e das impurezas contidas no gusa. Como os carvões minerais disponíveis para a coqueificação tem, cada vez mais, elevado teor de enxofre, o enxofre que, eventualmente não seja removido na escória do Alto-forno, pode ser removido em estações de pré-tratamento do gusa, antes de seu refino em condições oxidantes (COSTA E SILVA, 2023).

Nos modernos processos primários, a oxidação é feita por meio do sopro de oxigênio. Os conversores LD empregam o sopro de oxigênio por lança, que entra pela boca, por cima, do conversor. A percepção das vantagens cinéticas, produzidas pela agitação do banho e nucleação de bolhas no interior do banho do conversor de sopro por baixo (Q-BOP), levou ao desenvolvimento dos processos de sopro combinado (COSTA E SILVA, 2023) em que alguma quantidade de gás (em geral nitrogênio ou argônio) é soprada pelo fundo do conversor, para promover agitação. A introdução de oxigênio no conversor promove reações de oxidação de elementos como silício, manganês e fósforo, que são posteriormente incorporados à escória (FRUEHAN, 1998) e a formação de CO e, em menor quantidade, CO₂, que deixam o conversor.

O conversor é carregado com sucata, aproximadamente 15% da carga metálica, e ferro gusa líquido, a aproximadamente 1300-1400°C. A sucata carregada além de ser benéfica em relação ao controle da composição química, também é essencial para o controle de temperatura, uma vez que as principais reações que ocorrem no conversor são, reações de oxidação, exotérmicas (GHOSH; CHATTERJEE, 2008).

Após o refino (vide Seção 2.2), o banho metálico é vazado, a aproximadamente 1630-1730°C, em uma panela, conforme ilustra a Figura 2.

Figura 2 – Ilustração do vazamento do aço.



Fonte: Adaptado de SMS GROUP (2025).

Além do refino primário, existem etapas de refino secundário. As operações de refino secundário foram inicialmente desenvolvidas para melhorar a eficiência dos processos primários, removendo algumas operações para reatores mais adequados (TURKDOGAN, 1996; COSTA E SILVA, 2023). Logo observou-se que os processos de refino secundário também permitiam estabelecer condições que não podem ser obtidas no processo primário (como, por

exemplo, condições desoxidantes ou vácuo) (TURKDOGAN, 1996), o que se mostrou muito útil no desenvolvimento da elaboração dos aços de qualidade (COSTA E SILVA, 2023).

O refino secundário é empregado, principalmente, para promover homogeneização de temperatura e de composição química, o acerto de composição química, desoxidação, dessulfuração, e controle da limpidez do aço (TURKDOGAN, 1996).

Os equipamentos usados no refino secundário são variados, como será discutido na Seção 2.2.

As atividades realizadas no vazamento foram, possivelmente, as precursoras da metalurgia de panela (PORTEVIN, 1949). Durante o vazamento, são realizadas adições ao aço para a formação da escória. Nessa etapa, é comum o uso de rinsagem com argônio durante e/ou após o vazamento, visando homogeneização do banho e adições e o início da remoção das inclusões formadas durante o vazamento.

Composições químicas do aço, gusa e escória da aciaria, assim como temperaturas típicas das várias etapas no processo de elaboração de aços baixo carbono acalmados ao alumínio (LCAK) são apresentadas pelas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Composições químicas e temperaturas médias típicas dos produtos à base de ferro ao longo da elaboração de aço LCAK.

	%C	%Mn	%S	%P	%Si	%O	%Al	T (°C)
Gusa líquido	≈ 4,5	0,5 - 0,3	0,02	0,09	0,4			1300 -1400
Sucata de aço baixo carbono	≈ 0,06	0,4 - 0,3	0,02	0,02	-			25 - 30
Aço ao final do sopro	0,04 - 0,07	0,3 - 0,5	<0,025	<0,025	-	0,06 - 0,08		1650 -1750
Aço na panela após vazamento	0,04 - 0,07	0,3 - 0,5	<0,025	<0,025	0,05 - 0,2		0,02 - 0,06	1600 -1700

Fonte: O autor (2025).

Tabela 2 – Composições químicas e temperaturas médias típicas de escórias resultantes do processo de elaboração do aço LCAK em conversor LD.

	%CaO	%FeO	%MnO	%MgO	%SiO ₂	T (°C)
Escória ao final do sopro	40 - 50	25 - 32	2 - 6	10 - 12	9 - 15	1680 - 1710
Escória após vazamento	25 - 35	5 - 12	3 - 7	5 - 8	4 - 10	1600 - 1700

Fonte: O autor (2025).

Após o processo de refino, em uma usina de aços planos, o aço líquido é lingotado em placas. As placas podem seguir para o processo de laminação a quente, onde são transformadas em chapas grossas ou de menor espessura, fornecidas em bobinas. As bobinas produzidas na laminação a quente podem ser vendidas como produto final ou decapadas, para remoção do óxido de ferro superficial formado durante o processo de laminação a quente e processamento ou comercialização posterior.

Bobinas decapadas podem ser comercializadas ou seguir para o processo de laminação a frio para redução de espessura, controle de planicidade e ajuste de rugosidade. Por sua vez, bobinas laminadas a frio são direcionadas para clientes e/ou processos de acabamento e tratamento térmico, ajustando microestrutura e aplicando revestimento.

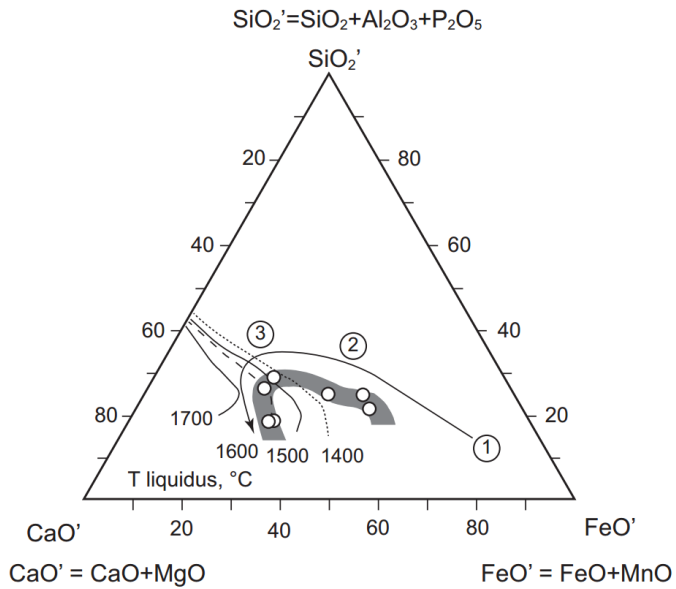
2.2 FLUXO DE PRODUÇÃO DE UMA ACIARIA COM CONVERTOR A OXIGÊNIO

Os processos de refino em uma aciaria LD, são organizados a partir do conversor, onde ocorre o refino primário. Adições são realizadas durante o vazamento, para desoxidação inicial, acertos de composição química e formação de uma escória mais favorável ao refino do aço. Normalmente, o vazamento é seguido por outra etapa de processamento. Idealmente, um processo composto apenas por refino primário e acerto no vazamento é o primeiro roteiro contemplado para a produção de qualquer aço, em vista de seu baixo custo (COSTA E SILVA, 2023).

2.2.1 Refino primário - Conversor

A elevada taxa de descarburização nos conversores com sopro por baixo (conversores Q-BOP) é de fácil compreensão pela grande interface metal-gás. A descarburização nos conversores com sopro por cima é mais complexa e depende diretamente da formação de uma escória líquida o mais cedo possível (OETERS, 1989; TURKDOGAN, 1996; COSTA E SILVA, 2023). Para que o fósforo seja removido eficientemente é necessário que a escória no conversor seja básica. Para isso, cal é adicionada. Apenas a sílica formada na oxidação do silício do gusa não é suficiente para se obter rapidamente uma escória líquida. O sopro com a lança alta, permite oxidar a superfície do banho e gerar FeO para formar uma escória líquida rapidamente e passar a etapa de emulsão e descarburização rápida (OETERS, 1989; TURKDOGAN, 1996; COSTA E SILVA, 2023). Assim, a escória é formada como esquematizado na Figura 3.

Figura 3 – Diagrama ternário idealizado (os vértices são a soma das concentrações de óxidos de comportamento similar na escória) com uma trajetória estimada para a formação de escória e os resultados experimentais de CICUTTI *et al.* (2007). A figura apresenta uma mistura líquida com elevada concentração de FeO e SiO₂ (ponto 1) formada. Entre os pontos 1 e 2 a escória dissolve a cal aumentando lentamente a basicidade. O período próximo ao ponto 3 corresponde à saturação em C₂S e a queda na taxa de dissolução da cal.

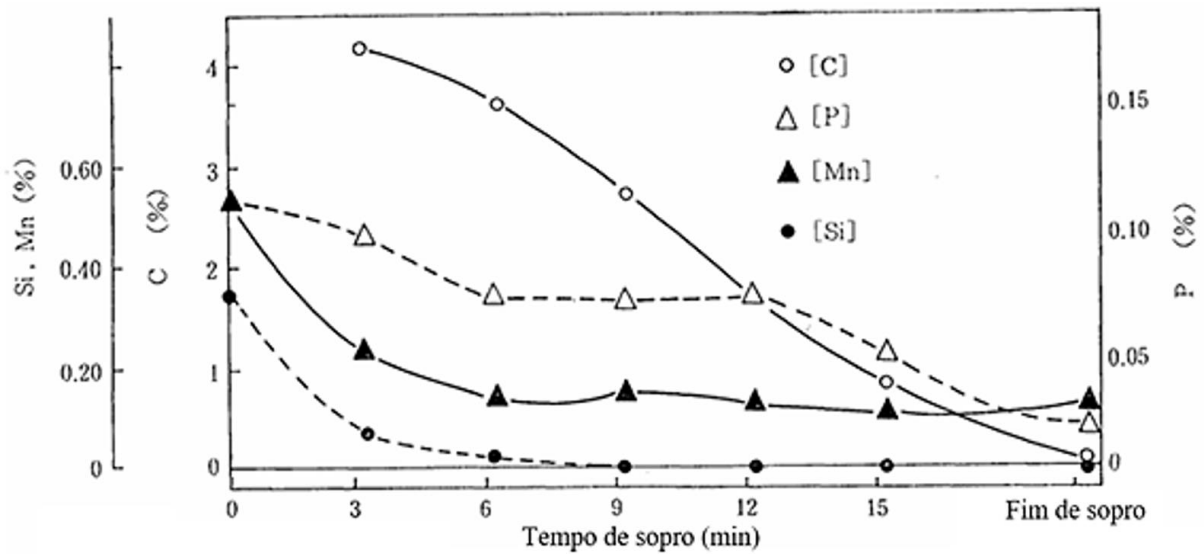


Fonte: COSTA E SILVA (2023).

A figura 3 mostra que durante todo o processo, o teor de FeO na escória líquida é elevado.

A evolução da composição química do metal é mostrada esquematicamente na Figura 4.

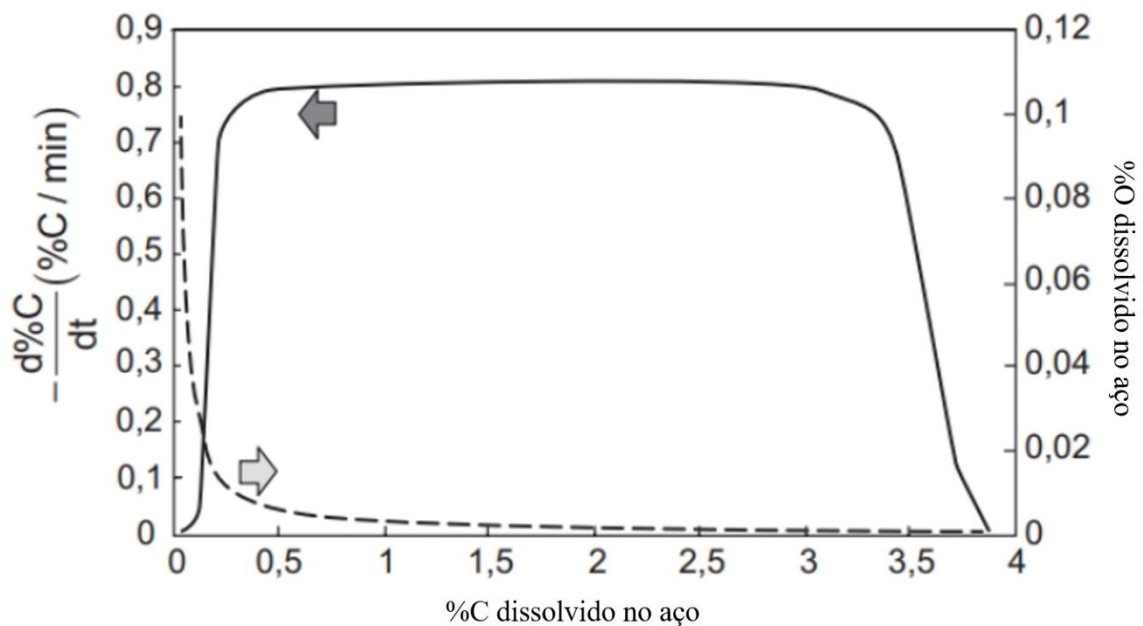
Figura 4 – Exemplo das mudanças típicas da composição química do metal líquido em um conversor LD durante o sopro.



Fonte: Adaptado de ISO *et al.* (1987).

Nas etapas finais da descarbonação do banho o teor de oxigênio dissolvido se eleva, como mostra a Figura 5.

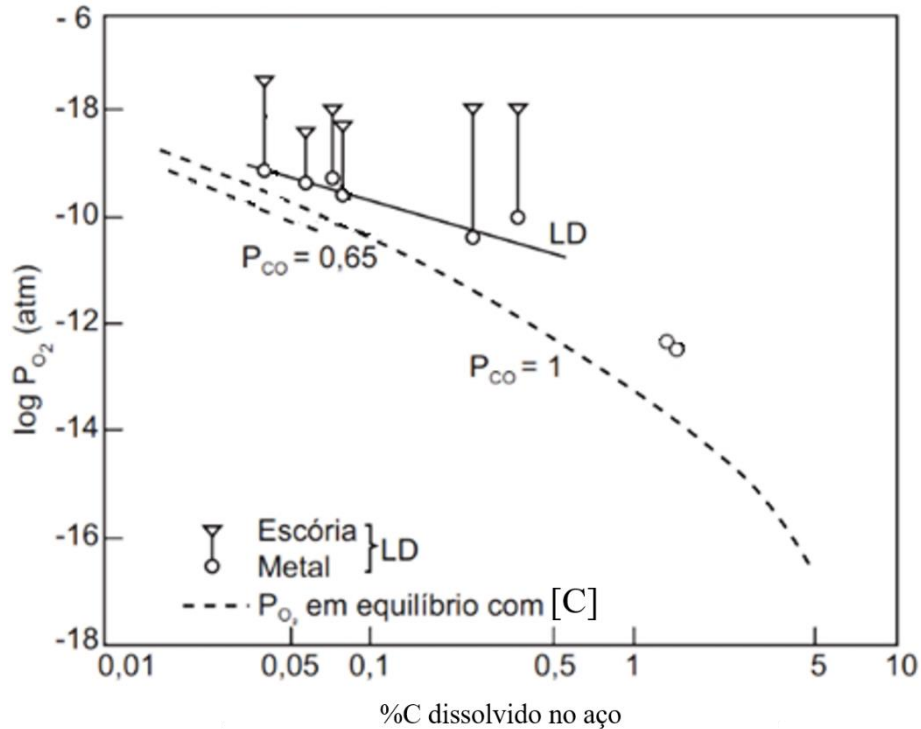
Figura 5 – Taxa de descarbonação (linha contínua; eixo esquerdo) e teor de oxigênio dissolvido no aço (linha tracejada; eixo direito) em função do teor de carbono do banho. O teor de oxigênio dissolvido no banho é estimado por meio de equilíbrio aparente com o teor de carbono do banho e uma pressão “efetiva” de 1,2 atm de CO, usando a reação $[C] + [O] = CO$.



Fonte: Adaptado de KOCH, FIX e VALENTIN (1978).

Embora o oxigênio no banho não esteja em equilíbrio com a escória, ambos caminham no sentido da oxidação crescente como mostra a Figura 6.

Figura 6 – Comparação entre os potenciais de oxigênio na escória e no metal líquido em função do teor de carbono medidos durante corridas em conversor LD. Os círculos mostram o potencial de oxigênio no metal. Os triângulos invertidos, o potencial de oxigênio na escória. Nos estágios iniciais e intermediários das corridas não foi possível medir o potencial de oxigênio das escórias. Adaptado de NAGATA *et al.* (1982).

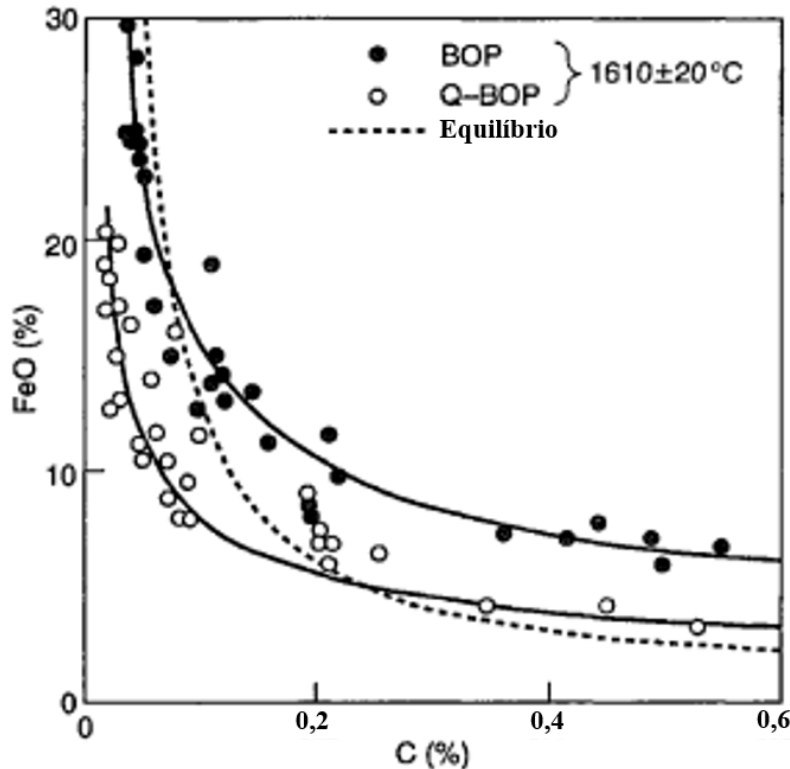


Fonte: Adaptado de COSTA E SILVA (2023).

O controle do final de sopro no conversor é crítico para evitar a perda excessiva de Fe como FeO na escória, e a oxidação excessiva do aço (COSTA E SILVA, 2023).

A Figura 7 apresenta resultados do teor de carbono e teor de “FeO” da escória em conversor de sopro por baixo, comparado com os valores previstos pelo equilíbrio termodinâmico e os valores obtidos em conversor de sopro por cima no final do sopro. A diferença na quantidade de FeO formado e, portanto, no rendimento metálico entre os dois processos é clara e é bastante significativa (TURKDOGAN, 1996).

Figura 7 – Relação entre os teores de óxido de ferro e carbono no fim de sopro dos processos BOP (*Basic Oxygen Process*), similar ao processo LD, e Q-BOP (*Quick Basic Oxygen Process*), similares ao processo LD, e o equilíbrio termodinâmico.



Fonte: Adaptado de TURKDOGAN (1996).

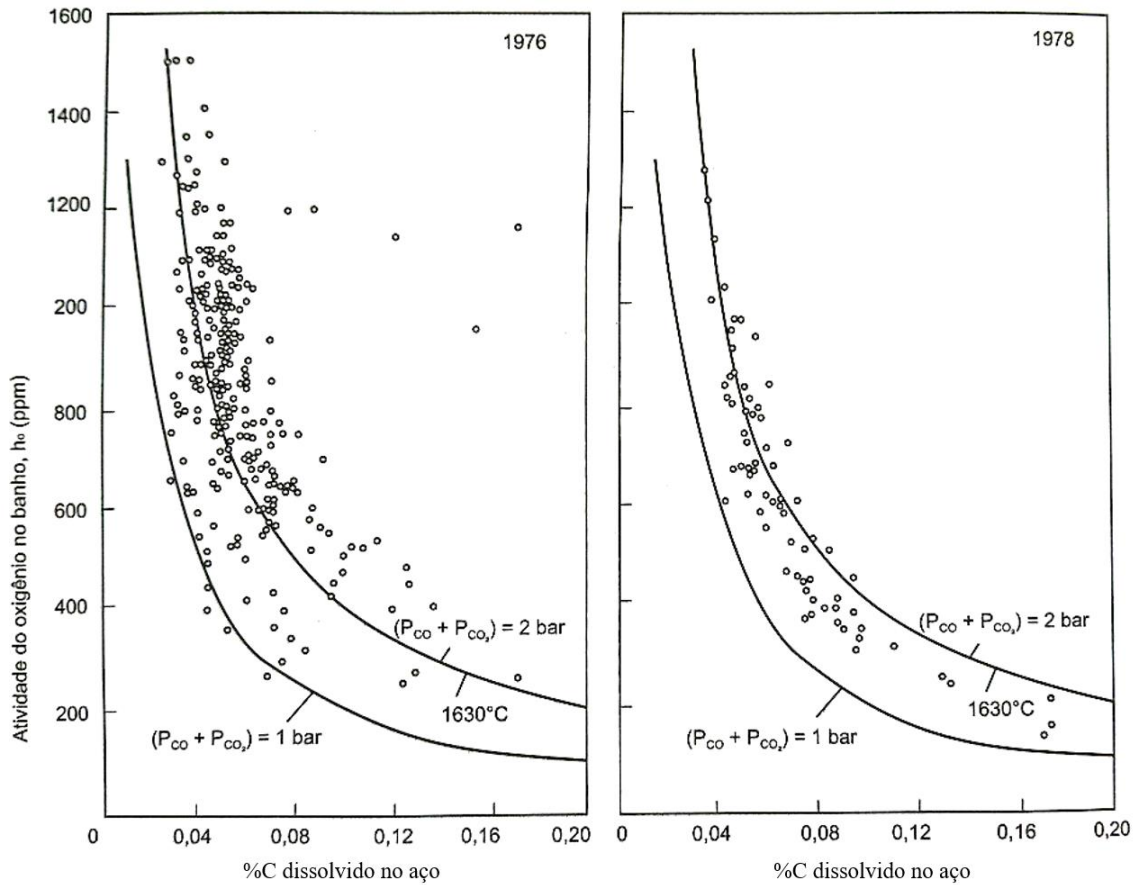
As hipérbolas da Figura 7 apresentam o equilíbrio teórico e o equilíbrio aparente da reação apresentada pela Equação 1 nos dois tipos de conversores.



A dependência da pressão aparente de CO nos diversos tipos de conversor é a principal causa das diferenças entre os resultados mostrados na Figura 7 (TURKDOGAN, 1996). O sopro por baixo permite a nucleação fácil de CO enquanto o sopro por cima conduz a maior desequilíbrio metal-escória-gás. O sopro combinado, ao favorecer a nucleação de CO e aumentar a agitação do banho e da escória, tende a reduzir o desequilíbrio em relação a conversores em que só há sopro por cima.

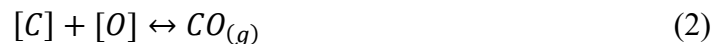
A Figura 8 mostra o equilíbrio aparente entre os teores de carbono e oxigênio no metal no fim do sopro comparado com os resultados reais de conversores.

Figura 8 – Relação entre os teores de oxigênio e carbono no final do sopro em processo LD.



Fonte: COSTA E SILVA (2023).

Neste caso, o equilíbrio aparente é dado pela Equação 2.

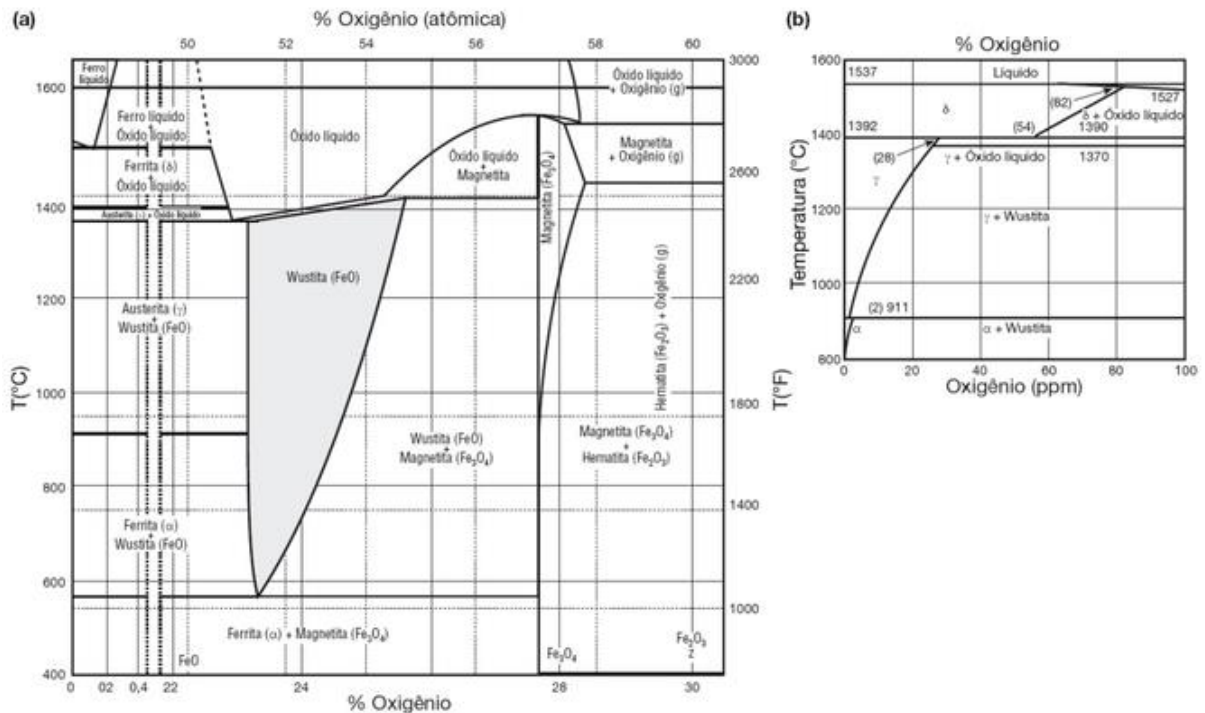


A etapa final do sopro também é controlada pela pressão aparente de CO nos diversos tipos de conversor (COSTA E SILVA, 2023).

Tanto o teor de FeO presente na escória como o teor de oxigênio dissolvido no aço são resultados de como o processo de conversão é conduzido e do fato que, em geral, o sopro é conduzido até teores de C baixos, da ordem de 0,03 - 0,05%, independente do aço a produzir (COSTA E SILVA, 2023).

O aumento excessivo do teor de FeO na escória causa perda de rendimento metálico do processo. Quando há passagem de escória do processo primário para a panela, no vazamento, o FeO contido na escória é uma importante fonte potencial de reoxidação do aço. O oxigênio tem baixíssima solubilidade no ferro sólido, como mostra a Figura 9.

Figura 9 – Diagrama de equilíbrio Fe-O. (a) Solubilidade do oxigênio no ferro líquido e os diversos óxidos formados. (b) Detalhe da região rica em ferro, entre 0 e 0,01% (100 ppm) de oxigênio, evidenciando a reduzida solubilidade do oxigênio nas fases sólidas do ferro.



Fonte: Adaptado de TURKDOGAN (1996).

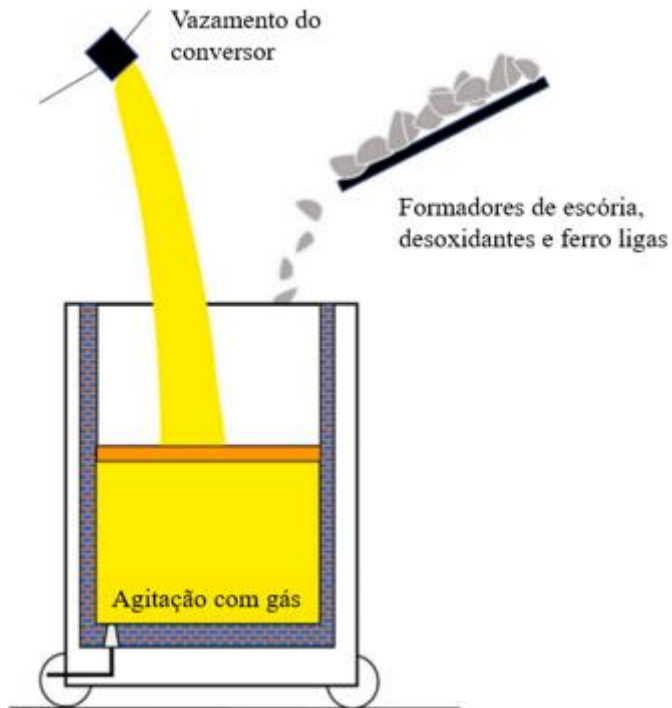
A baixa solubilidade do oxigênio no ferro sólido levaria a formação de inclusões de FeO (*wustita*) de baixo ponto de fusão que inviabilizariam a conformação a quente do aço. Alternativamente, na presença de carbono, pode ocorrer formação de CO com efervescência, formação de bolhas, pin-holes, etc. (COSTA E SILVA, 2023). Assim, o teor de oxigênio dissolvido no aço, no final do sopro, não é adequado para a produção de produtos de aço de qualidade. Esse oxigênio precisa ser removido através da desoxidação. Quanto mais alto o teor de oxigênio dissolvido no aço no vazamento, maior será o consumo de desoxidantes e maior a quantidade de inclusões não-metálicas a serem removidas (GEVECI; KESKINKILIC; TOPKAYA, 2006; COSTA E SILVA, 2023).

2.2.2 Vazamento

É comum que o aço seja desoxidado durante o vazamento (Figuras 10 e 11), aproveitando-se a energia cinética do vazamento do aço para promoção de agitação. Essa agitação pode favorecer o transporte do desoxidante até o oxigênio dissolvido no aço e a

formação do produto de desoxidação, sob a forma de inclusões. Quanto mais precocemente os produtos de desoxidação se formarem, maiores serão as chances de que coalesçam e sejam eficientemente removidas para a escória ao longo do processo (BATISTA; MARTINS; COSTA E SILVA, 2017).

Figura 10 – Ilustração do processo de vazamento do aço.



Fonte: Adaptado de GOULART, CASTRO E COSTA E SILVA (2023).

Figura 11 – Vazamento do aço.



Fonte: SMS GROUP (2025).

Durante o vazamento do aço líquido do conversor para a panela, é comum que uma fração da escória seja arrastada, especialmente em condições operacionais que favorecem a formação de vórtices no final da corrida (GHOSH; CHATTERJEE, 2008). Para evitar a passagem excessiva, várias medidas podem ser adotadas (FRUEHAN, 1998). Entre os recursos mais utilizados destacam-se o uso de esferas ou dardos de escória, que atuam como barreiras físicas no orifício de vazamento (MELO; MARTINS, 2024); sistemas de detecção automática por sensores, como os da AMEPA GmbH (AMEPA GmbH, 2021; AMEPA GmbH, 2023), que monitoram em tempo real as características do fluxo metálico; além de práticas operacionais como o controle do ângulo de inclinação do conversor e o uso de câmeras ou sensores visuais para monitorar a interface metal-escória (LINDEN; REICHEL, 2016).

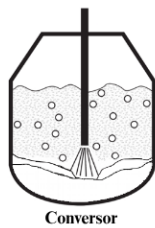
2.2.3 Refino secundário

Há algumas décadas observou-se que é possível aumentar a eficiência e mesmo a variedade de aços produzidos em uma aciaria, se algumas operações de refino forem realizadas fora do processo de refino primário (conversor ou FEA). Essas são as chamadas operações de refino secundário. O refino secundário pode ser realizado em diferentes processos. Esses processos, por um lado, contribuem diretamente para a qualidade final do aço e, por outro, ao mesmo tempo que impactam o custo de produção. Cada um desses processos, possui objetivos específicos. Alguns dos processos mais comuns são ilustrados na Figura 12. Por vezes, o mesmo

objetivo pode ser atingido com diferentes processos secundários. Os objetivos dos processos secundários apresentados na Figura 12 estão apresentados na Tabela 3 (COSTA E SILVA, 2023).

Figura 12 – Fluxo de produção de uma aciaria LD.

REFINO PRIMÁRIO



Conversor



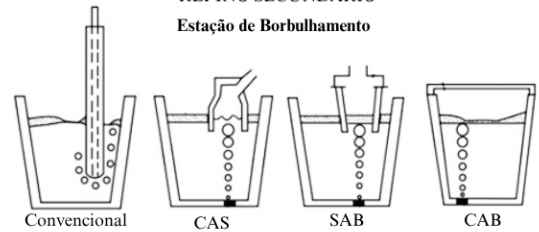
Vazamento



Rinsagem

REFINO SECUNDÁRIO

Estação de Borbulhamento



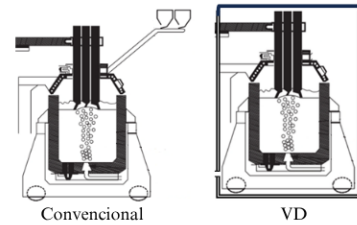
Convencional

CAS

SAB

CAB

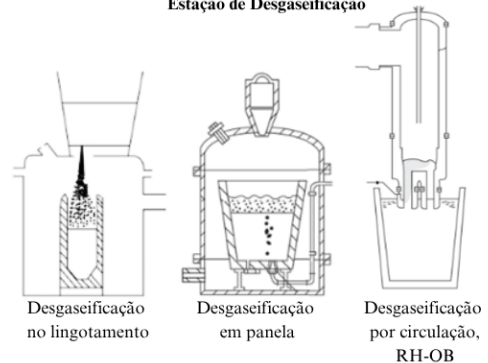
Forno Panela



Convencional

VD

Estação de Desgaseificação



Desgaseificação
no lingotamento

Desgaseificação
em panela

Desgaseificação
por circulação,
RH-OB

Fonte: O autor (2025).

Tabela 3 – Etapas de refino e seus objetivos.

Etapa	Objetivo
Vazamento	Acerto de composição química Desoxidação Formação e ajuste da escória
Estação de Borbulhamento	Homogeneização da composição química e da temperatura do banho Acerto de composição química Desoxidação Eliminação das inclusões não metálicas

Etapa	Objetivo
	Resfriamento da corrida, quando necessário
Forno Panela	Acerto da composição química Dessulfuração Desoxidação Remoção e engenharia de inclusões Aquecimento do banho
Estação de Desgaseificação à Vácuo	Acerto da composição química Remoção de gases dissolvidos Descarburação Remoção e engenharia de inclusões Desoxidação pelo carbono sob vácuo

Fonte: O autor (2025).

A Estação de Borbulhamento é uma das rotas mais simples e baratas de refino secundário. Nesta etapa, é promovida, através da injeção de argônio e consequente borbulhamento, a homogeneização térmica e química do aço líquido. Também é possível, através da injeção de fios metálicos ou adição de ferroligas, fazer ajustes na composição química da corrida. A principal variável deste processo é a vazão de gás injetado através de lanças revestidas com refratário e/ou do plug poroso. Há variações dessa etapa em que, aquecimento por aluminotermia ou proteção da região em que o aço pode ser exposto ao ar, estão presentes, como o processo CAS-OB (SEMURA; MATSUURA, 2014).

O Forno Panela, emprega aquecimento através de um arco elétrico e agitação por argônio ou por indução (ASEA-SKF) (CHUNG; SHIN; YOON, 1992). Pode-se ajustar então, tanto a temperatura da corrida como a composição química através da adição de ligas e desoxidantes.

Desgaseificadores à Vácuo, com ou sem circulação, são empregados para expor o aço ao vácuo e promover reações influenciadas pela pressão. Para corridas grandes, maiores que cerca de 200 toneladas (t), é preferida a desgaseificação com circulação. Para corridas menores, emprega-se a desgaseificação à vácuo convencional, VD (*Vacuum Degasser*). Durante a desgaseificação, ocorre a remoção de hidrogênio, podendo haver remoção do nitrogênio e do monóxido de carbono (CO) (quando associado a processos de descarburação ou desoxidação por carbono sob vácuo) (COSTA E SILVA, 2023).

Para compreender o processo de desoxidação e os fundamentos da cinética metalúrgica, importantes na formulação e uso do modelo proposto nesse trabalho, serão brevemente abordadas as bases conceituais de termodinâmica e cinética.

2.3 TERMODINÂMICA

Na indústria siderúrgica, compreender a termodinâmica envolvida nos processos é essencial para prever seu estado de equilíbrio e, com essa previsão, e selecionar condições operacionais ideais (como temperatura, pressão e composição) específicas para cada caso (COSTA E SILVA, 2023).

2.3.1 Equilíbrio Termodinâmico

Um sistema estará em equilíbrio termodinâmico quando, mantidas as condições termodinâmicas externas a ele, cessarem todas as alterações possíveis no sistema (COSTA E SILVA, 2023).

Na siderurgia, normalmente os processos se passam em condições de pressão e temperatura constantes. Nestas condições, o equilíbrio ocorre quando a Energia Livre de Gibbs (G) atinge seu valor mínimo (DARKEN; GURRY, 1953).

Calcular variações de Energia Livre de Gibbs para reações de interesse é mais simples do que descrever matematicamente a Energia Livre de todas as fases envolvidas, e, a partir dessas funções, determinar o valor mínimo da Energia Livre de Gibbs. Por essa razão, utiliza-se frequentemente a variação da Energia Livre de Gibbs de uma reação para o cálculo manual do equilíbrio termodinâmico (KUBASCHEWSKI; ALCOCK; SPENCER, 1993). Por conveniência, essas variações de Energia Livre de Gibbs das reações, obtidas experimentalmente, são tabeladas para as substâncias puras, facilitando a aplicação nos cálculos (KUBASCHEWSKI; ALCOCK; SPENCER, 1993).

2.3.2 A variação de Energia Livre nas reações químicas

A Energia Livre de Gibbs é definida pela Equação 3 (DARKEN; GURRY, 1953).

$$G = H - TS \quad (3)$$

A uma temperatura e pressão constante, a variação da Energia Livre de Gibbs de um processo ou reação, pode ser expressa através da Equação 4 (DARKEN; GURRY, 1953).

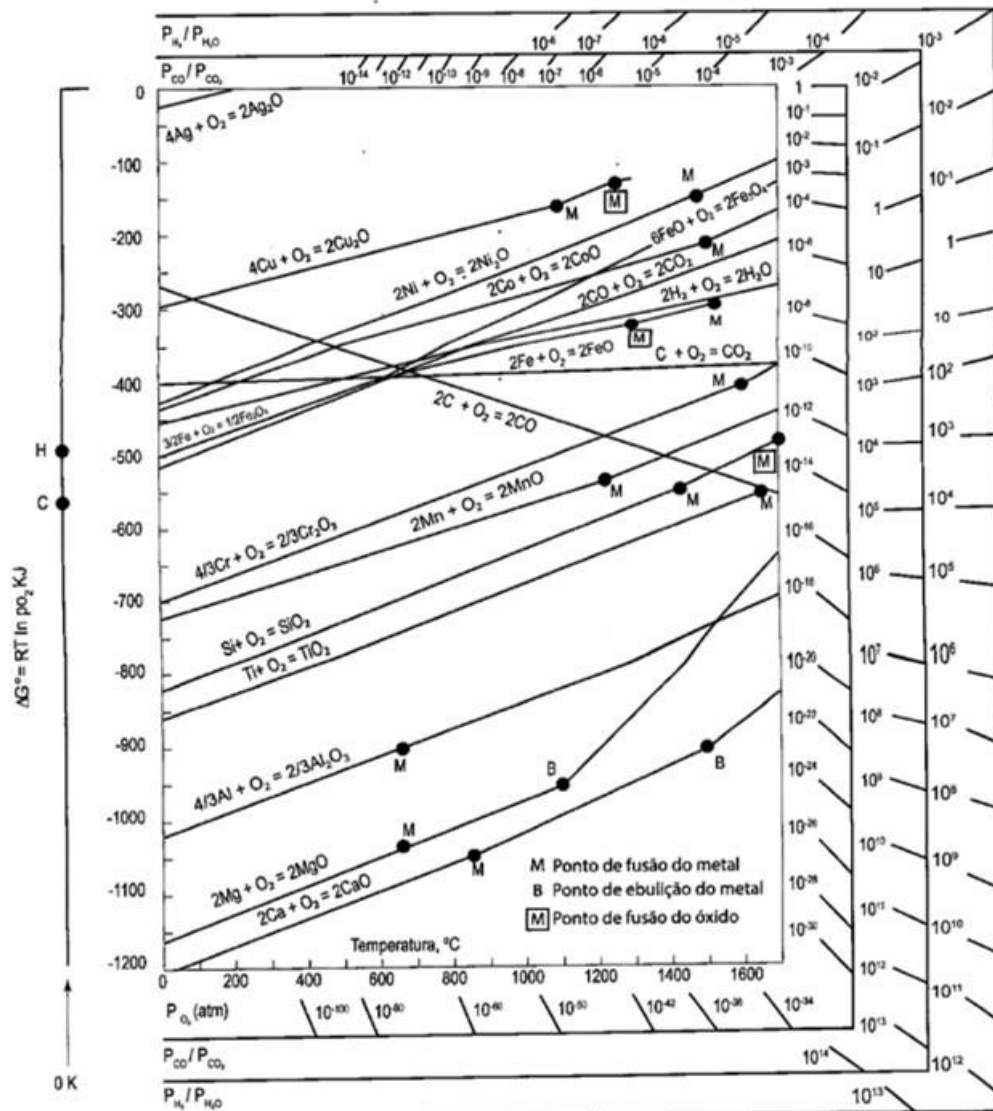
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4)$$

Considerando que a variação do calor específico, a pressão constante, entre reagentes e produtos é relativamente pequena ($\Delta C_p \approx 0$) (DARKEN; GURRY, 1953), é possível aproximar a equação anterior obtendo-se a Equação 5.

$$\Delta G(T) = \Delta H(298K) - T\Delta S(298K) \quad (5)$$

Com base nessa aproximação, as variações de Energia Livre de Gibbs de formação de compostos são frequentemente tabeladas na forma de uma função linear do tipo $A+BT$ e/ou apresentadas em diagramas como o diagrama de Ellingham, Figura 13.

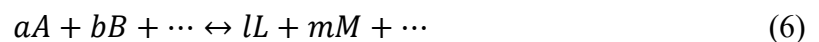
Figura 13 – Diagrama de Richardson-Ellingham para alguns óxidos selecionados.



Fonte: COSTA E SILVA (2023).

Quando os reagentes ou produtos não estão em estado puro, o que é comum em siderurgia, a variação da Energia Livre total da reação deve considerar a contribuição associada à entrada ou à saída dos elementos em solução.

O tratamento apresentado por DARKEN e GURRY (1953), por exemplo, considera as variações do potencial químico dos reagentes e produtos, e introduz a definição de atividade. Assim, é possível calcular a variação de Energia Livre de Gibbs de uma reação geral, onde reagentes e produtos podem estar em solução, representada pela Equação 6.



Definindo-se a atividade de um constituinte “*i*”, a partir dos potenciais químicos através da Equação 7, e comparando a variação da Energia Livre de Gibbs quando reagentes e/ou produtos estão em solução com a mesma variação quando os reagentes e/ou produtos estão no estado padrão, é possível obter a Equação 8.

$$a_i = e^{\frac{\mu_i - G_i^0}{RT}} \quad (7)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_L^l a_M^m}{a_A^a a_B^b} \quad (8)$$

Ou, de forma equivalente, a Equação 9.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad (9)$$

Onde *Q* é o chamado “quociente de atividades”.

Como o equilíbrio corresponde ao mínimo de Energia Livre, nessa situação $\Delta G = 0$. Dessa forma, no equilíbrio, o valor do quociente de atividades, *Q*, é igual à constante de equilíbrio, conforme a Equação 10 (DARKEN; GURRY, 1953).

$$Q = K = \frac{a_L^l a_M^m \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \quad (10)$$

Assim, têm-se a Equação 11.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (11)$$

Onde *K* é denominada constante de equilíbrio.

Além disso, por meio da Equação 9, é possível determinar se uma reação é termodinamicamente viável ou não, sob determinadas condições, pois a espontaneidade de um processo é determinada pelo decréscimo de Energia Livre. Assim, quando uma situação resulta em ΔG negativo, a reação é espontânea. Quando o valor é positivo, a reação não é viável termodinamicamente (DARKEN; GURRY, 1953).

2.3.3 Termodinâmica das soluções diluídas

Como visto acima, para o emprego da termodinâmica em situações reais, é importante encontrar formas de calcular ou estimar as atividades das substâncias envolvidas em função de suas concentrações nas diferentes fases, uma vez que a concentração é a informação mais viável de ser obtida, com medidas, em siderurgia (COSTA E SILVA, 2023).

A maneira mais direta de fazer isso é através do uso das leis experimentais das soluções (COSTA E SILVA, 2023).

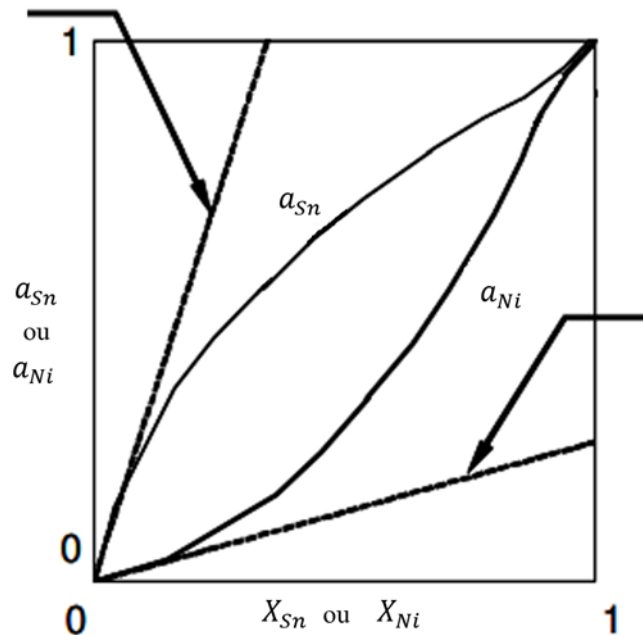
As leis estabelecidas por HENRY (1803) e por SIEVERTS (1929) são exemplos importantes.

HENRY (1803) observou que em soluções muito diluídas, há uma proporcionalidade entre a atividade “ a ” e a concentração “ X ”, conforme a Equação 12, e mostrado esquematicamente na Figura 14. Em soluções diluídas, que seguem a Lei de Henry, a atividade apresenta comportamento aproximadamente linear em relação à concentração expressa como fração molar ou fração atômica (DARKEN; GURRY, 1953).

$$a_i \cong \gamma_i^0 X_i \quad (12)$$

Figura 14 – Lei de Henry (cumprida estritamente apenas em soluções diluídas), para uma solução líquida, Fe-Ni e uma solução líquida Fe-Sn (esquemático). A primeira apresenta desvio negativo da idealidade, a segunda, desvio positivo. Percebe-se que há um desvio importante da Lei de Henry quando as soluções não são muito diluídas.

Lei de Henry
para o Sn no Fe
 $a_{Sn} \cong \gamma_{Sn}^0 X_{Sn}$



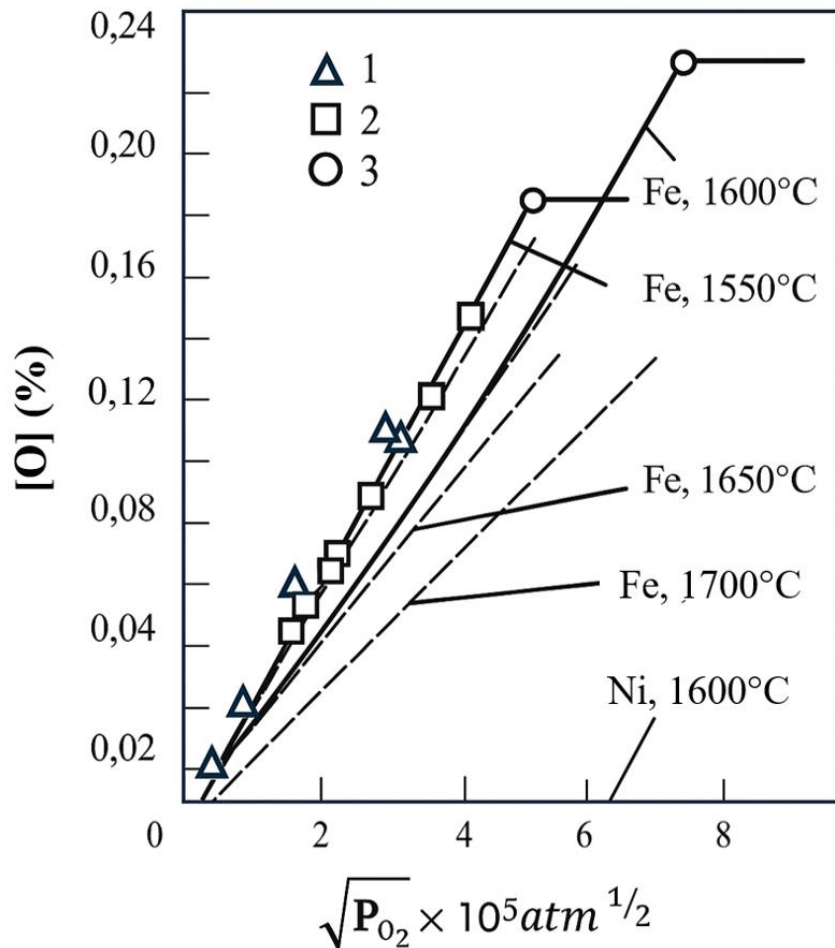
Lei de Henry
para o Ni no Fe
 $a_{Ni} \cong \gamma_{Ni}^0 X_{Ni}$

Fonte: Adaptado de COSTA E SILVA (2011).

SIEVERTS (1929) investigou a dissolução de gases em metais, concluindo que essa dissolução ocorre de forma atômica e determinou uma relação entre a concentração na solução e a pressão parcial do gás (COSTA E SILVA, 2023). Assim, a relação entre a quantidade do gás dissolvido no metal (representado através do elemento entre colchetes) e a raiz quadrada da pressão de um gás diatômico é linear, segundo SIEVERTS (1929). A Figura 15 apresenta o

exemplo do oxigênio dissolvido no ferro em função da pressão do gás, a diferentes temperaturas.

Figura 15 – Lei de Sieverts para o oxigênio dissolvido no Ferro e no Níquel a diferentes temperaturas.



Fonte: Adaptado de GRIGORYAN; BELYANCHILOV e STOMAKHIN (1983).

2.3.4 Termodinâmica computacional

O desenvolvimento dos processos siderúrgicos, especialmente os de aciaria, teve início de forma empírica. A partir, pelo menos, da década de 1940, começaram os esforços para criar metodologias que lidassem com os problemas de equilíbrio entre ligas metálicas, gases e escórias, em siderurgia. Já no final da década de 1960, foram introduzidos modelos físicos e matemáticos, com o objetivo de entender os principais fenômenos envolvidos nos processos de aciaria. Entretanto, os sistemas multicomponentes, comuns nessa área, são extremamente complexos, dificultando em muito o emprego dos métodos simplificados desenvolvidos na época (COSTA E SILVA, 2006).

A alta temperatura dos processos e a dificuldade em estudar fases metaestáveis, onde não é possível obter dados experimentais diretamente, representaram grandes desafios no desenvolvimento de metodologias para lidar com problemas na aciaria (COSTA E SILVA, 2023).

Kaufman desenvolveu, no final da década de 1960, a termodinâmica computacional, criando o método "CALculation of PHase Diagrams", conhecido como CALPHAD (KAUFMAN; BERNSTEIN, 1970).

O método requer a obtenção de expressões matemáticas que descrevam a Energia Livre de Gibbs das diferentes fases dos vários sistemas. Para isso, a escolha de um modelo físico-químico adequado para a fase em estudo é essencial para garantir um bom ajuste entre o modelo e os dados experimentais. A Energia Livre de Gibbs para uma fase Φ a uma determinada temperatura, T , é expressa pela Equação 13.

$$G^{\Phi,T} = G^{\Phi,T}_{ref} + G^{\Phi}_{m,conf} + G^{\Phi}_{m,xs} \quad (13)$$

O termo com subscrito “*ref*” representa a contribuição de referência para a Energia Livre da fase Φ , correspondente aos elementos não misturados, em seus estados padrão. Já o subscrito “*conf*” indica a contribuição configuracional, associada à entropia de mistura resultante da distribuição estatística dos constituintes na fase, sendo determinada diretamente a partir do modelo físico-químico adotado. O termo com subscrito “*xs*” (excesso) expressa o desvio entre o comportamento real do sistema e o previsto pelo modelo escolhido, sendo denominado Energia Livre de excesso. A escolha adequada do modelo físico-químico minimiza esse desvio (COSTA E SILVA, 2007).

A Energia Livre de excesso é comumente representada por meio de expressões polinomiais. A utilização de polinômios facilita a manipulação computacional e a capacidade de extrapolação para sistemas multicomponentes de ordem superior (COSTA E SILVA, 2023).

A partir da escolha de um modelo físico-químico para expressar a Energia Livre de Gibbs, os dados termodinâmicos experimentais de determinado sistema são usados para ajustar os vários coeficientes das expressões matemáticas escolhidas para descrever cada um dos termos do lado direito da Equação 13 (LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2007; SAUNDERS; MIODOWNIK, 1998). Estes ajustes são realizados nos sistemas binários e ternários (LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2007; SAUNDERS; MIODOWNIK, 1998). A partir daí, extrapolações são empregadas (ANSARA, 1979).

Como todas as propriedades termodinâmicas, como, por exemplo, entropia, entalpia, C_p e Energia Livre de Gibbs, são relacionadas matematicamente entre si, todas podem ser usadas

no ajuste da descrição da Energia Livre das fases. Por fim, o banco de dados criado dessa forma só precisa conter as expressões de Energia Livre para que as demais propriedades possam ser calculadas, usando as relações entre variáveis (MIODOWNNIK, 1989; DEHOFF, 2006; GASKELL, 2017).

Uma das principais vantagens do método CALPHAD é a possibilidade de prever propriedades de sistemas multicomponentes a partir do conhecimento das propriedades termodinâmicas de sistemas de menor ordem, binários e ternários, no máximo (COSTA E SILVA, 2007).

A metodologia geral para calcular o equilíbrio por meio da minimização da Energia Livre pode ser resumida nos seguintes passos, conforme COSTA E SILVA (2023):

Passo 1: Definir os elementos químicos do sistema e suas quantidades iniciais.

Passo 2: Identificar as fases possíveis do sistema.

Passo 3: Obter a descrição da Energia Livre de Gibbs de cada fase possível no sistema, considerando sua dependência da pressão, temperatura e composição química.

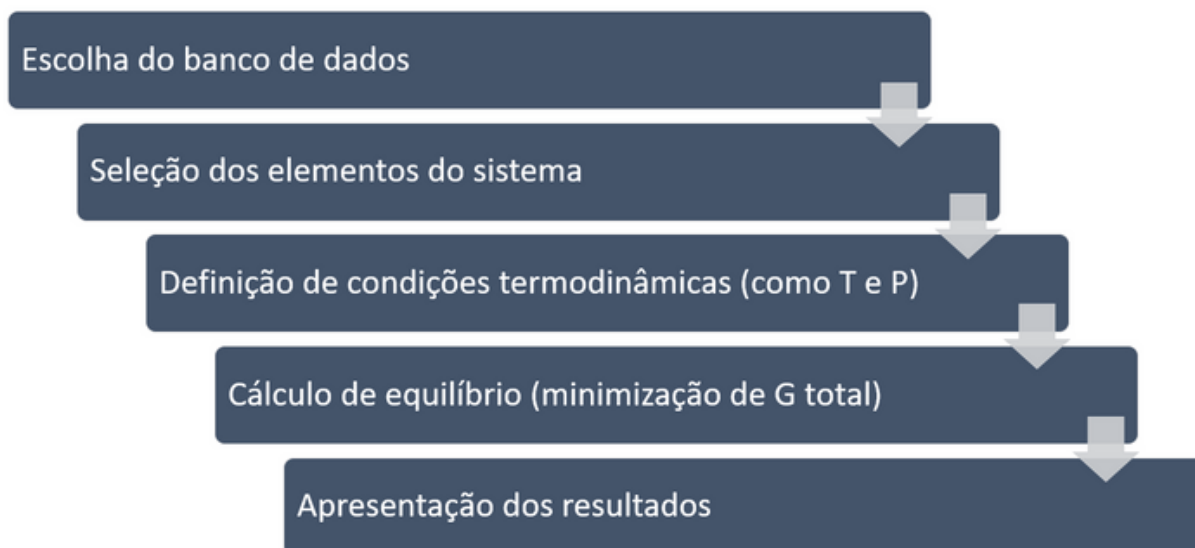
Passo 4: Calcular a Energia Livre de Gibbs total do sistema através da Equação 14, pelo somatório ponderado da Energia Livre de Gibbs de todas as fases.

$$G_{total} = \sum n_{fases} G^{fase} \quad (14)$$

Passo 5: Minimizar a Energia Livre de Gibbs total do sistema, considerando as restrições: o somatório da composição química de todos os elementos em cada fase deve ser sempre 100%, os elementos químicos devem ser conservados no sistema e a regra das fases de Gibbs precisa ser obedecida, limitando o número de fases que podem participar do equilíbrio.

Com base nessa metodologia, os programas de termodinâmica computacional realizam a minimização da Energia Livre de Gibbs total do sistema para determinar o equilíbrio (SAUNDERS; MIODOWNNIK, 1998). A Figura 16 apresenta um fluxograma que ilustra o processo de cálculo, do ponto de vista do usuário de um equilíbrio no programa Thermo-Calc®.

Figura 16 – Fluxograma para cálculo de fases em equilíbrio.



Fonte: O autor (2025).

As descrições matemáticas da Energia Livre de Gibbs para diferentes fases de determinados sistemas, em função de T, P e composição química são armazenadas em bancos de dados, que são usados pelos programas de termodinâmica computacional, como o TCOX, usado neste trabalho.

O banco de dados TCOX11, foi criado pela TCAB, e é utilizado no software de termodinâmica computacional Thermo-Calc® (THERMO-CALC SOFTWARE AB, 2025). Este banco de dados foi desenvolvido com base em dados de metais, materiais cerâmicos e geológicos, e escórias metalúrgicas, visando aplicações em equilíbrios do tipo metal-escória, metal-escória-inclusões, bem como no estudo de processos de oxidação e de materiais cerâmicos.

O programa Thermo-Calc® tem um módulo chamado *Process Metallurgy*. Esse módulo tanto realiza cálculos de equilíbrio, como cálculos cinéticos usando um modelo EERZ (que será discutido adiante, no item 2.5.7) especialmente em sistemas metal-escória, contendo ou não fase gasosa. Nesse módulo é implementada uma forma conveniente de entrada para a composição química: o módulo aceita a composição dos metais em função dos elementos químicos e das escórias, refratários, inclusões, em função das fórmulas convencionais dos óxidos, sulfetos e fluoretos sólidos.

Os líquidos iônicos são modelados conforme o modelo iônico (HILLERT *et al.*, 1985; HILLERT; SAFFANSSON, 1970; SUNDMAN, 1991) e os óxidos sólidos são modelados segundo o modelo das sub-redes (HILLERT, 2001), detalhados na Seção 2.3.4.1.

A modelagem no Thermo-Calc® adota nomenclaturas e estruturas padronizadas. Nesse sentido, o software utiliza nomes de minerais, como *HALITE* e *CORUNDUM*, para representar famílias de óxidos de mesma estrutura cristalina, independentemente de sua composição química específica. Esses nomes não indicam a presença direta dos minerais naturais, como CaO (*HALITE*) ou Al₂O₃ (*CORUNDUM*), mas sim referem-se à estrutura cristalina que também pode ser assumida por outros compostos ou soluções desses compostos.

A Tabela 4 apresenta a nomenclatura utilizada no banco de dados TCOX11 para diversos óxidos sólidos relevantes nesse trabalho, considerando o sistema CaO-Al₂O₃-FeO-SiO₂-MgO-MnO.

Tabela 4 – Nomenclatura adotada pelo TCOX11 para os óxidos sólidos do sistema de escórias considerado.

Nomenclatura no TCOX11	Nomenclatura e descrição: Exemplos das fases em nomenclatura usual e fórmula química
<i>CORUNDUM</i>	Corundum (Al ₂ O ₃), Hematita (Fe ₂ O ₃)
<i>HALITE</i>	Cal (CaO), Wustita (FeO), Periclásio (MgO), Manganosita (MnO), Magnesiowustita (MgO.FeO)
<i>ALABANDITE</i>	Alabandita (MnS), Oldhamita (CaS), MgS
<i>GARNET</i>	Grossularia (Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃), Uvarovita (Ca ₃ Cr ₂ (SiO ₄) ₃), Espessartita (Mn ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃)
<i>MELILITE</i>	Gehlenita (Ca ₂ Al ₂ SiO ₇), Fe-Gehlenita (Ca ₂ Fe ₂ SiO ₇), Åkermanita (Ca ₂ MgSi ₂ O ₇), Fe-Åkermanita (Ca ₂ FeSi ₂ O ₇)
<i>OLIVINE</i>	Calcio-olivina (Ca ₂ SiO ₄), Fayalita (Fe ₂ SiO ₄), Forsterita (Mg ₂ SiO ₄), Tefroíta (Mn ₂ SiO ₄), Kirschsteinita (CaFeSiO ₄), Monticellita (CaMgSiO ₄), Glaucocroíta (CaMnSiO ₄)
<i>LOWCLINO_PYROXENE</i>	Low clino-enstatita (MgSiO ₃), low clino-diopsídio (CaMgSi ₂ O ₆)
<i>CLINO_PYROXENE</i>	Clino-enstatita (MgSiO ₃), clino-ferrosilite (FeSiO ₃), diopsídio (CaMgSi ₂ O ₆), Pigeonita ((Mg,Fe,Ca)Si ₂ O ₆), Hedenberguita (CaFeSi ₂ O ₆)
<i>ORTHO_PYROXENE</i>	Enstatita (MgSiO ₃), ortho-Diopsídio (CaMgSi ₂ O ₆)
<i>PROTO_PYROXENE</i>	Proto-enstatita (MgSiO ₃), proto-diopsídio (CaMgSi ₂ O ₆)
<i>PYRRHOTITE</i>	Pirrotita (FeS), NbS
<i>RUTILE</i>	Pirolusita (MnO ₂)
<i>ALPHA_SPINEL</i>	Tetragonal Hausmannita (Mn ₃ O ₄)

Nomenclatura no TCOX11	Nomenclatura e descrição: Exemplos das fases em nomenclatura usual e fórmula química
<i>SPINEL</i>	Magnetita (Fe ₃ O ₄), cubic Hausmannita (Mn ₃ O ₄), Espinélio (MgAl ₂ O ₄), Hercynita (FeAl ₂ O ₄), Galaxita (MnAl ₂ O ₄), Jacobsite (MnFe ₂ O ₄), Magnésiocromita (MgCr ₂ O ₄), Magnésioferrita (MgFe ₂ O ₄)

Fonte: Adaptado de THERMO-CALC SOFTWARE AB (2025).

2.3.4.1 Modelos físico-químicos para as diferentes fases

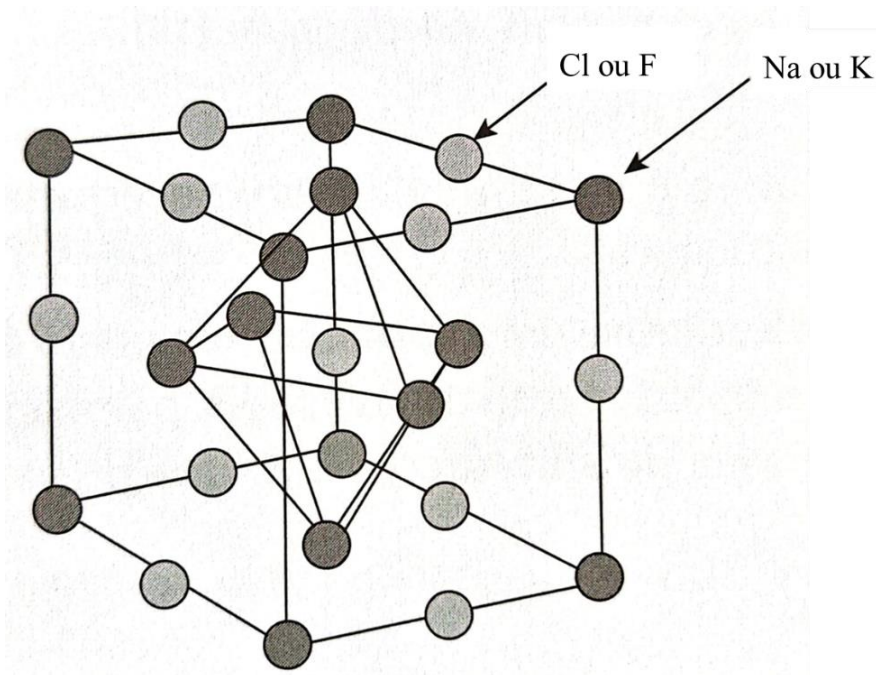
Neste item, serão discutidos exclusivamente os modelos utilizados no banco de dados TCOX, empregado neste trabalho: o modelo iônico de sub-redes, que descreve os óxidos e outros compostos sólidos, desenvolvido por Hillert e colaboradores (HILLERT *et al.*, 1985; HILLERT; SAFFANSSON, 1970; SUNDMAN, 1991), e o modelo do líquido iônico (HILLERT, 2001).

Os modelos foram desenvolvidos com o objetivo de incorporar adequadamente os aspectos estruturais (físico-químicos) da escória, do metal e das demais fases. Isso permite descrever o comportamento termodinâmico dessas fases e viabiliza o emprego em condições industriais, contribuindo significativamente para o aprimoramento dos processos metalúrgicos (COSTA E SILVA, 2023).

O modelo das sub-redes é um modelo que assume que determinadas espécies (átomos ou íons, por exemplo) ocupam somente sítios de redes específicas na estrutura da fase (COSTA E SILVA, 2011). Esse modelo foi desenvolvido, a partir do modelo de compostos iônicos, para compostos estequiométricos, por HILLERT e STAFFANSSON (1970).

Nesse modelo, os autores propuseram que um composto (A,B)_a(C,D)_c poderia ser descrito como tendo duas sub-redes na proporção de sítios a/c. Na sub-rede com “a” sítios, somente as espécies A e B se dissolvem. Na outra sub-rede, somente C e D se dissolvem. A similaridade com um composto iônico em que a rede “a” contivesse os cátions e a sub-rede “c” os ânions, como no caso simples (Na,K)₁ (Cl,F)₁ é evidente (COSTA E SILVA, 2023), como ilustra a Figura 17.

Figura 17 – Esquema de modelo estrutural análogo a uma estrutura CFC. As posições mais escuras “Na, K” são ocupadas pelo sódio ou pelo potássio, e as posições mais claras “Cl, F” são os sítios octaédricos, ocupados pelo cloro ou flúor.

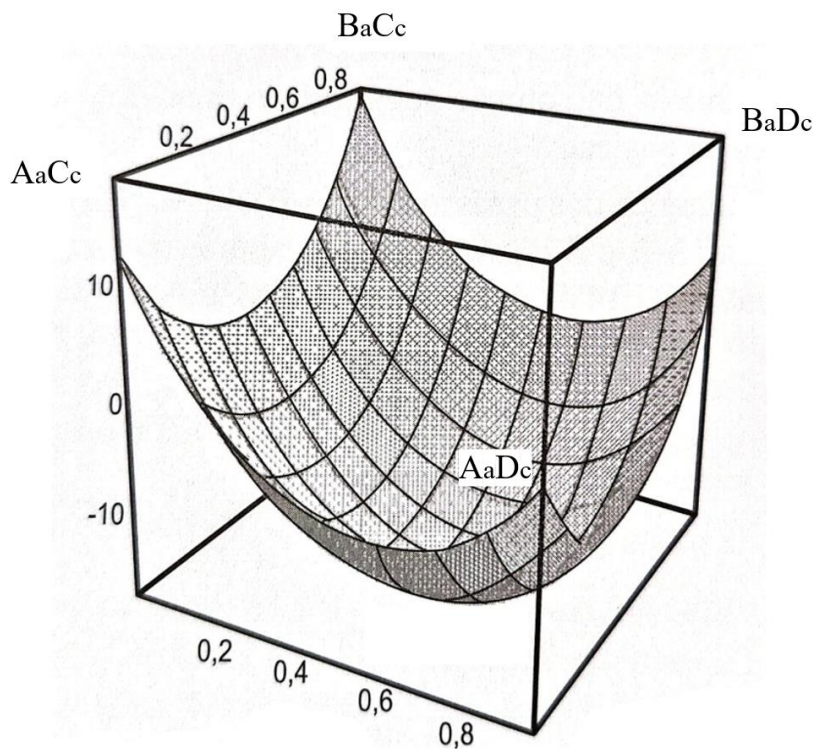


Fonte: Adaptado de COSTA E SILVA, p. 106 (2023).

Nesse modelo, a entropia configuracional é proveniente, portanto, apenas da mistura das espécies em sua sub-rede (COSTA E SILVA, 2011).

Como pode-se imaginar que existam quatro compostos “extremos” (Figura 18) no caso simples A_aC_c , B_aC_c , A_aD_c , B_aD_c e que as propriedades termodinâmicas sejam o resultado da “mistura” desses compostos, o modelo é, frequentemente, chamado de Modelo da Energia dos Compostos (*Compound Energy Formalism*) (HILLERT, 2001; COSTA E SILVA, 2011).

Figura 18 – Energia Livre de um composto $(A,B)_a(C,D)_c$. Cada extremo do diagrama representa um dos “end-members” ou “compostos” A_aC_c , B_aC_c , A_aD_c , B_aD_c e sua Energia Livre de Gibbs de formação.



Fonte: Adaptado de COSTA E SILVA, p. 106 (2023).

SUNDMAN e AGREN (1981) estenderam o modelo para várias sub-redes. Com essa extensão, o modelo tem sido aplicado para descrever vários tipos de fases como CFC - $(Fe,Mn)_1(Va,C,N)_1$ -, e CCC - $(Fe,Mn)_1(Va,C,N)_3$ - (no sistema Fe-Mn-C-N), e, por exemplo a fase *SPINEL* - o espinélio, com fórmula usual $MgO.Al_2O_3$, descrita como $(Al^{+3},Mg^{+2})_1(Va,Al^{+3},Mg^{+2})_2(Va,Mg^{+2})_2(O^{-2})_4$ -, assim como compostos intermetálicos e iônicos.

Como existem limitações adicionais, estequiométricas ou de carga, por exemplo, as propriedades dos compostos extremos nem sempre são independentes ou podem ser definidas arbitrariamente (HILLERT *et al.*, 2009).

É importante observar que a definição das sub-redes, solutos em cada rede etc. deve ser vinculada, tanto quanto possível, no caso de fases sólidas, às informações cristalográficas da fase (LUKAS; FRIES; SUNDMAN, 2007). Caso contrário, o modelo perde seu significado físico.

A entropia configuracional ideal é estimada com base nas frações de sítios ocupados por cada componente em sua respectiva sub-rede (COSTA E SILVA, 2011). Existem vários

modelos “geométricos” para a extrapolação de sistemas de mais alta ordem (ANSARA, 1971; PELTON, 1997), sendo o modelo de Muggianu (ANSARA, 1971) o mais comum.

Já o modelo do líquido iônico é a base para o modelamento da fase líquida metálica e da escória, denominada, no software Thermo-Calc®, “*IONIC_LIQ*” (HILLERT *et al.*, 1985; SUNDMAN, 1991).

No sistema Fe-S, observa-se a existência de apenas um líquido, desde o metal até as soluções ricas em enxofre (FERNANDEZ GUILLERMET *et al.*, 1981). Já o campo bifásico entre o ferro líquido e os óxidos líquidos corresponde a uma fresta de miscibilidade (WRIEDT, 1991; SELLEBY, 1997). Esses aspectos justificam a escolha de um único modelo para a descrição do líquido.

Quando há uma fresta de miscibilidade (ou “*miscibility gap*”) entre duas fases, o software Thermo-Calc® indica as composições em equilíbrio com o símbolo “#”, viabilizando o cálculo de dois (ou mais) “*composition sets*” da mesma fase (como *IONIC_LIQ*#1, #2, etc.).

A complexidade do modelo, entretanto, é evidente, mesmo no caso de um sistema relativamente simples, como o sistema Fe-Al-O (LINDWALL *et al.*, 2015), onde o líquido iônico é descrito como $(Al^{+3}, Fe^{+2})_P(O^{-2}, VA^{-Q}, AlO_{1.5}, FeO_{1.5})_Q$ onde “P” e “Q” são o número de sítios em cada uma das duas sub-redes e variam de modo a manter a neutralidade elétrica. Além das espécies iônicas, o líquido incorpora lacunas (ou vacâncias, Va) e “associados”, como $AlO_{1.5}$, $FeO_{1.5}$, de modo a obter uma boa descrição do comportamento do líquido. Além disso, a complexidade está ligada, também, à necessidade de descrever situações em que não existe ionização e, por outro lado, misturas onde existem íons, até mesmo com valências diferentes (HILLERT *et al.*, 1985; SUNDMAN, 1991).

A justificativa mais clara, possivelmente, para a formulação do modelo do líquido iônico, é a apresentada por Hillert:

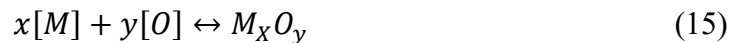
Admittedly such a model may not always be physically realistic, for instance as the amount of real ions on one of the sublattices approaches zero. [...] However, the model may still be useful provided that it yields a satisfactory mathematical description of the thermodynamic properties in such cases. (HILLERT, 1985, p. 261).

2.4 DESOXIDAÇÃO

2.4.1 Termodinâmica da desoxidação

A desoxidação é essencial para produção de aços com menor quantidade de oxigênio dissolvido.

As reações de desoxidação simples são descritas, de forma geral, pela Equação 15, onde “*M*” é um desoxidante, frequentemente um metal, “*O*” o oxigênio, ambos dissolvidos no aço (e, por isso, entre colchetes), e M_xO_y é o produto de desoxidação, com “*x*” e “*y*” sendo os coeficientes estequiométricos da reação (FRUEHAN, 1998).



Usando a Equação 15, assim como a Lei de Henry, para o desoxidante dissolvido no aço, e a Lei de Sievert, para o oxigênio dissolvido no aço, é possível obter e mostrar que a Equação 15 se converte na Equação 16 (COSTA E SILVA, 2023).

$$\Delta G = \Delta G^{0'} + RT \ln \frac{a_{M_xO_y}}{\%[M]^x \%[O]^y} \quad (16)$$

Onde o termo $\Delta G^{0'}$ incorpora tanto a variação de Energia Livre da reação entre os elementos puros ΔG^0 , como a parcela dos efeitos associados à formação de soluções diluídas que independem da composição química.

No equilíbrio, portanto, a constante de equilíbrio pode ser expressa como a Equação 17.

$$K(T) = \frac{a_{M_xO_y}}{\%[M]^x \%[O]^y} \quad (17)$$

É comum isolar-se parte dessa constante como o chamado produto de solubilidade do óxido M_xO_y , conforme a Equação 18.

$$\%[M]^x \%[O]^y = \frac{1}{K(T)} \quad (18)$$

A desoxidação por alumínio é o processo empregado nos aços foco desse trabalho. A reação química que representa a desoxidação por alumínio é dada pela Equação 19 (COSTA E SILVA, 2023).



A quantidade mínima necessária de alumínio, para uma desoxidação efetiva, envolve três parcelas. A primeira leva em consideração quanto alumínio será consumido pelo oxigênio que se espera retirar do aço, e é calculada por estequiometria. A segunda parcela depende de critérios estabelecidos pelo que se espera em relação ao percentual de oxigênio no aço após desoxidação. A terceira parcela, levaria em conta o consumo extra de alumínio decorrente da

desoxidação de óxidos menos estáveis presentes na escória passante (COSTA E SILVA, 2023), e não é facilmente calculada.

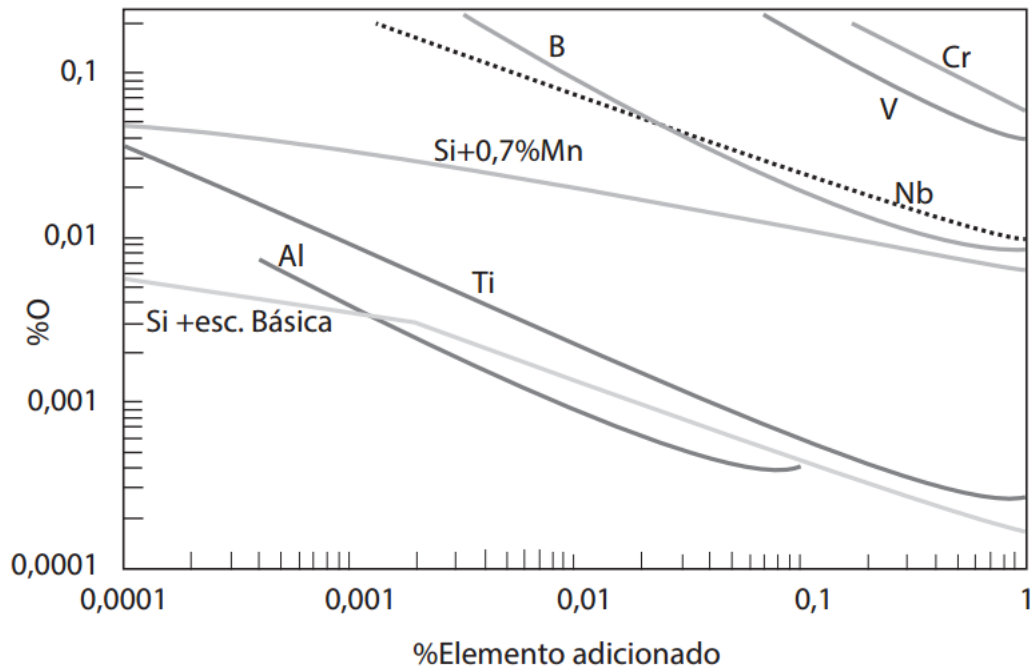
De forma geral, os elementos que formam óxidos mais estáveis (Diagrama de Ellingham, Figura 13) tendem a ser os desoxidantes mais eficazes. A Tabela 5 apresenta os produtos de solubilidade de óxidos de vários desoxidantes no aço. A Figura 19 mostra esse produto de solubilidade, para alguns óxidos selecionados. Nos cálculos da Figura 19, foram considerados os coeficientes de interação entre solutos (WAGNER, 1952), não discutidos nessa revisão.

Tabela 5 – Produtos de solubilidade dos óxidos de diferentes desoxidantes.

Elemento	Óxido	$\text{Log}_{10}K$ (T em K)	K_{1600} [°C]
Al	FeAl_2O_4	$-70320/T+23,38$	$6,9 \times 10^{-15}$
	Al_2O_3	$-62680T+20,54$	$1,2 \times 10^{-13}$
C	CO (gás)	$-1168/T-2,07$	$2,05 \times 10^{-3}$
Ce	Ce_2O_3	$-68500/T+19,6$	10^{-17}
Cr	FeCr_2O_4	$-50700/T+21,7$	4×10^{-6}
	Cr_2O_3	$-40740/T+17,78$	$1,1 \times 10^{-4}$
Mg	MgO		3×10^{-7}
Mn	$(\text{Fe-Mn})\text{O}_{\text{liq}}$	$-12760/T+5,57$	$5,8 \times 10^{-2}$
	$(\text{Fe-Mn})\text{O}_{\text{sól}}$	$-15050/T+6,7$	$4,7 \times 10^{-2}$
Si	SiO_2	$-31040/T+12,0$	$2,7 \times 10^{-5}$
Ti	TiO_2		5×10^{-7}
	Ti_3O_6		$3,5 \times 10^{-18}$
	Ti_2O_3		$2,7 \times 10^{-11}$
Zr	ZrO_2	$-40750/T+11,8$	$1,1 \times 10^{-10}$

Fonte: Adaptado de GAYE (2003).

Figura 19 – Comparação da solubilidade dos óxidos puros de vários elementos de liga no aço.



Fonte: COSTA E SILVA (2023).

Elementos como o cálcio e o magnésio, embora formem óxidos muito estáveis e sejam, potencialmente, excelentes desoxidantes, tem baixa solubilidade no ferro, o que dificulta o seu emprego, do ponto de vista tecnológico (COSTA E SILVA, 1998; LEE, 1999; COSTA E SILVA, 2023).

Dentre os desoxidantes mais usuais, silício, manganês, e combinações de silício, manganês e alumínio são as soluções mais frequentemente adotadas em siderurgia (COSTA E SILVA, 2023). A adição desses elementos, geralmente é realizada sob forma de ligas (FeSi e/ou FeMn) enquanto o alumínio é adicionado sob a forma de metal, seja em pequenos lingotes, lingotes em forma de estrela, arames ou até granulado, quando se deseja maior interação com a escória.

2.4.2 Escórias e seu efeito na desoxidação

Segundo PRETORIUS e CARLISE (1999), escórias são soluções iônicas compostas por óxidos, sulfetos e fluoretos, que se mantêm total ou parcialmente líquidas e flutuam sobre a superfície do aço líquido.

A escória exerce várias funções importantes na elaboração do aço, tanto no refino primário, como no refino secundário. Algumas funções importantes são: a) a retenção de óxidos

e outros elementos indesejáveis transferidos através de reações durante o refino; b) a atuação como isolante térmico na superfície do banho metálico; e, c) a limitação do contato do aço com a atmosfera, minimizando processos de reoxidação (COSTA E SILVA, 2023).

Em um processo metalúrgico, a escória não deve ser encarada como um subproduto. Pelo contrário, para assegurar a eficiência nas funções citadas acima, é fundamental o controle de propriedades como composição química, viscosidade, ponto de fusão e tensão superficial. Para isso, a adição de formadores de escória (muitas vezes chamados de “fundentes”) é uma prática essencial em praticamente todos os processos metalúrgicos (COSTA E SILVA, 2023).

Existe um antigo ditado na metalurgia que afirma: “Cuide da escória e o metal cuidará de si mesmo” (BAN-YA, 1993). Essa expressão sintetiza a relevância, particularmente nas operações de refino, do controle da composição e das propriedades da escória.

A escolha dos materiais refratários utilizados nas etapas de refino é diretamente condicionada pelas características da escória adotada. Isso se deve ao fato de que, na siderurgia, o revestimento refratário do reator interage química e fisicamente com a escória, sofrendo desgaste contínuo ao longo do processo, e sendo gradualmente consumido (COSTA E SILVA, 2023). A Tabela 2, da Seção 2.1, ilustra composições típicas de escórias empregadas em diferentes etapas de refino nesse trabalho.

2.4.2.1 Aspectos estruturais

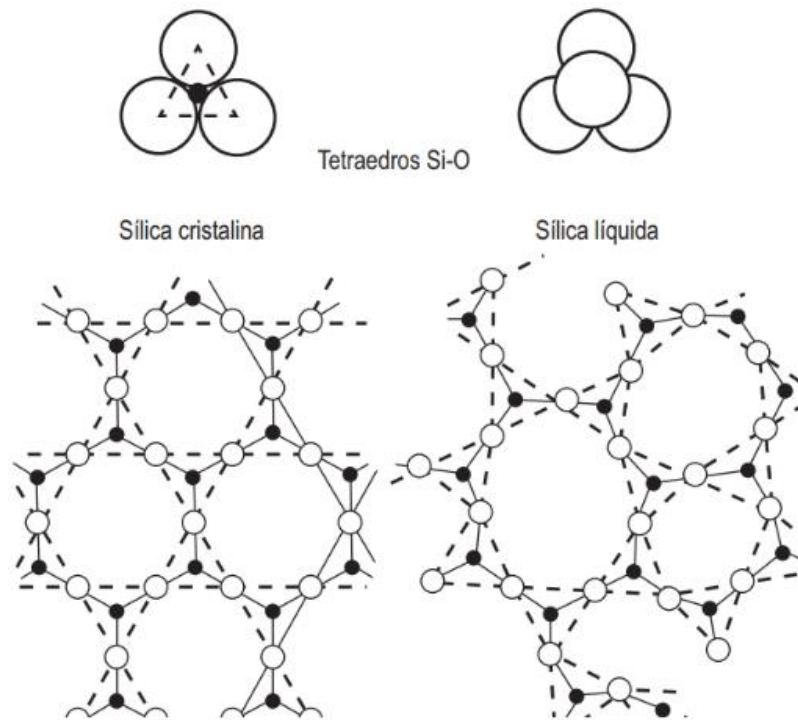
A estrutura das escórias líquidas está diretamente relacionada ao comportamento químico dos elementos que as compõem. Entre os fatores determinantes, destaca-se a eletronegatividade, ou seja, a maior ou menor tendência dos elementos à ionização, que influencia fortemente a natureza das interações químicas no sistema. A clássica distinção entre ligações covalentes e iônicas, embora não represente com exatidão todas as nuances dessas interações, constitui uma simplificação útil e será adotada nesta discussão.

As escórias líquidas apresentam, de modo geral, condutividade elétrica, mesmo quando diversos de seus constituintes não conduzem eletricidade no estado sólido. Esse comportamento é indicativo da presença de íons com alguma mobilidade no meio líquido, como cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{2+} , bem como ânions, como O^{-2} , PO_4^{-3} e SiO_4^{-4} .

No caso do silício, assume-se, por analogia com as estruturas cristalinas da sílica sólida (SiO_2), que este elemento se encontra coordenado a quatro átomos de oxigênio, formando tetraedros, com vértices compartilhados, SiO_4^{-4} , no líquido (ver Figura 20). Esse

compartilhamento tende a criar cadeias “poliméricas” que dificultam o movimento relativo dos tetraedros e contribui para a baixa reatividade da sílica. Os átomos e grupos estruturais podem se mover uns em relação aos outros, fenômeno que se manifesta macroscopicamente nos processos como o escoamento viscoso e a difusão.

Figura 20 – Estrutura esquemática da sílica polimerizada (círculos pretos: átomos de silício; círculos brancos, átomos de oxigênio).



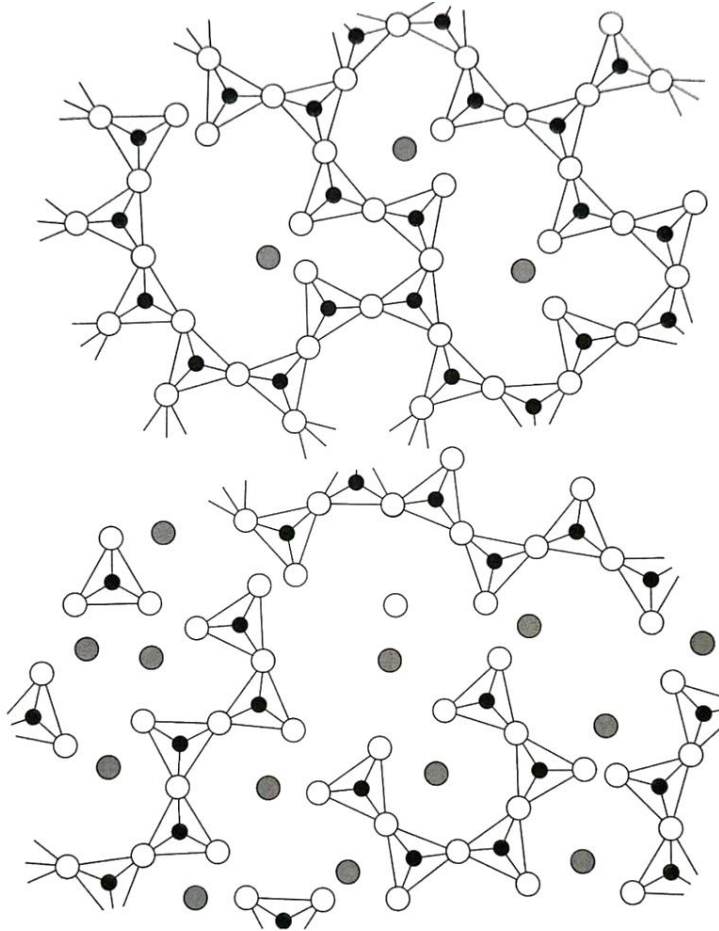
Fonte: COSTA E SILVA (2023).

Os íons Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , e Mg^{2+} , conhecidos como “óxidos modificadores”, agem modificando ou quebrando as ligações fortes (ou cadeias), reduzindo, assim, a viscosidade da escória.

Dependendo do teor de sílica presente na escória, uma quantidade variável de unidades SiO_4^{-4} pode estar conectada por meio de ligações covalentes, formando estruturas em cadeia ou em anéis fechados, o que caracteriza uma estrutura de rede tridimensional. O comportamento dessas escórias ricas em sílica pode ser adequadamente descrito por meio de modelos de líquidos poliméricos, dada a similaridade entre as redes de tetraedros e as cadeias de polímeros. Escórias que apresentam maior grau de polimerização, ou seja, com cadeias e anéis mais longos e ramificados, tendem, naturalmente, a exibir valores mais elevados de viscosidade.

Escórias industriais, como as utilizadas em aciarias e em altos-fornos, geralmente apresentam adições significativas de CaO e MgO, conferindo maior fluidez e reatividade à escória. Um exemplo de “quebra” de cadeias de sílica é dado pela Figura 21.

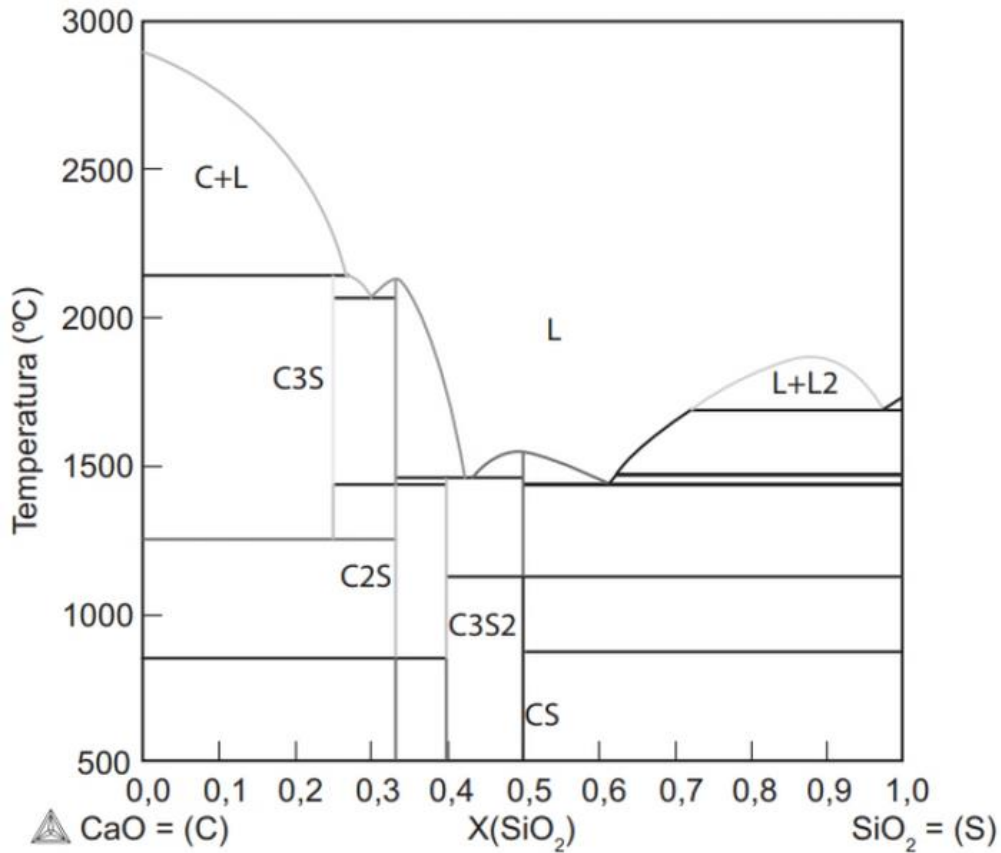
Figura 21 – Quebra das cadeias de tetraedros de sílica pela adição de óxido básico. Círculos em cinza: Ca^{+2} .



Fonte: COSTA E SILVA (2023).

O sistema pseudobinário CaO-SiO₂ constitui um exemplo clássico e de relevância para a siderurgia. A sílica (SiO₂), principal óxido ácido presente nos processos siderúrgicos, interage com o óxido de cálcio (CaO), o mais comum entre os óxidos básicos utilizados no refino de aços. Na faixa intermediária de composição do pseudobinário, observa-se uma estabilização significativa da fase líquida. Esse comportamento pode ser visualizado na Figura 22, diagrama de fases do sistema CaO-SiO₂. A forte interação entre esses dois constituintes também resulta na formação de compostos estáveis, com estruturas bem definidas.

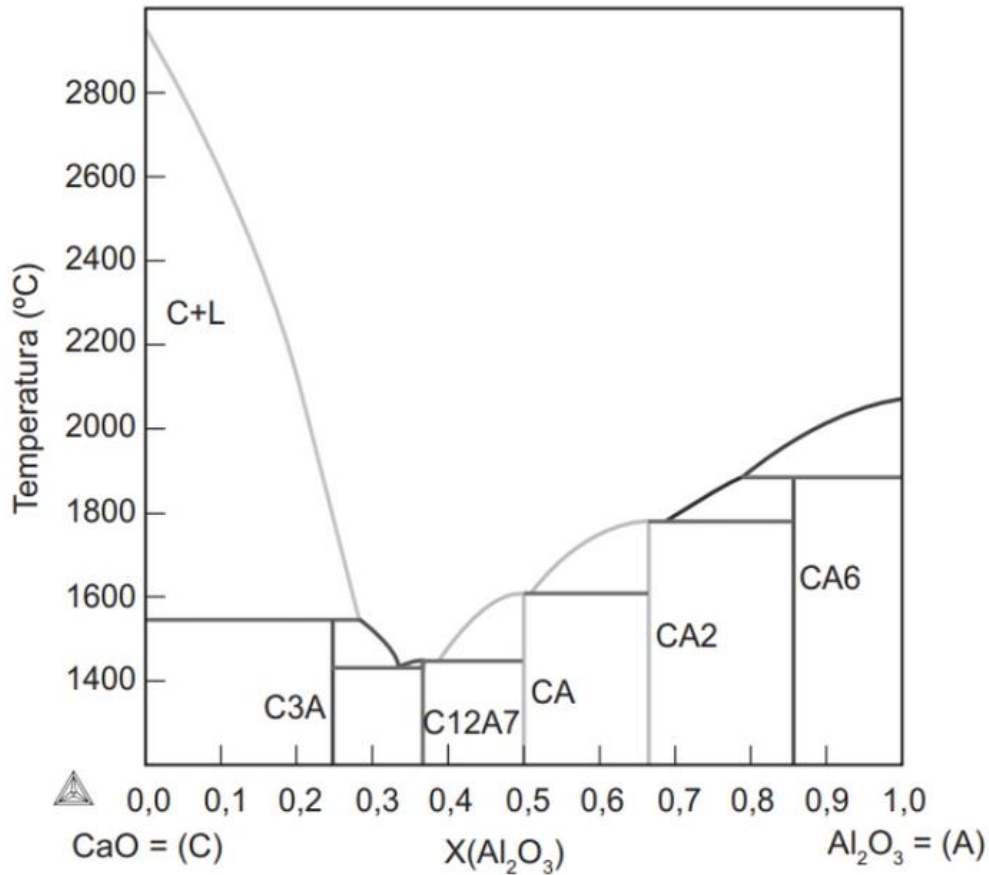
Figura 22 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema pseudobinário CaO-SiO₂ a 1 atm. Depressão significativa no ponto de fusão das misturas próximo à composição equimolar, e, vários compostos entre os dois óxidos são formados, indicando a forte interação entre eles. Calculado com Thermo-Calc® e banco de dados TCOX10.



Fonte: COSTA E SILVA (2023).

Além da sílica, a alumina (Al₂O₃) também apresenta forte interação com óxidos básicos, especialmente o CaO. A Figura 23 apresenta o diagrama pseudobinário CaO-Al₂O₃, no qual podem ser observadas características semelhantes às do sistema CaO-SiO₂, como a estabilização da fase líquida na região de composições intermediárias e a formação de compostos estáveis.

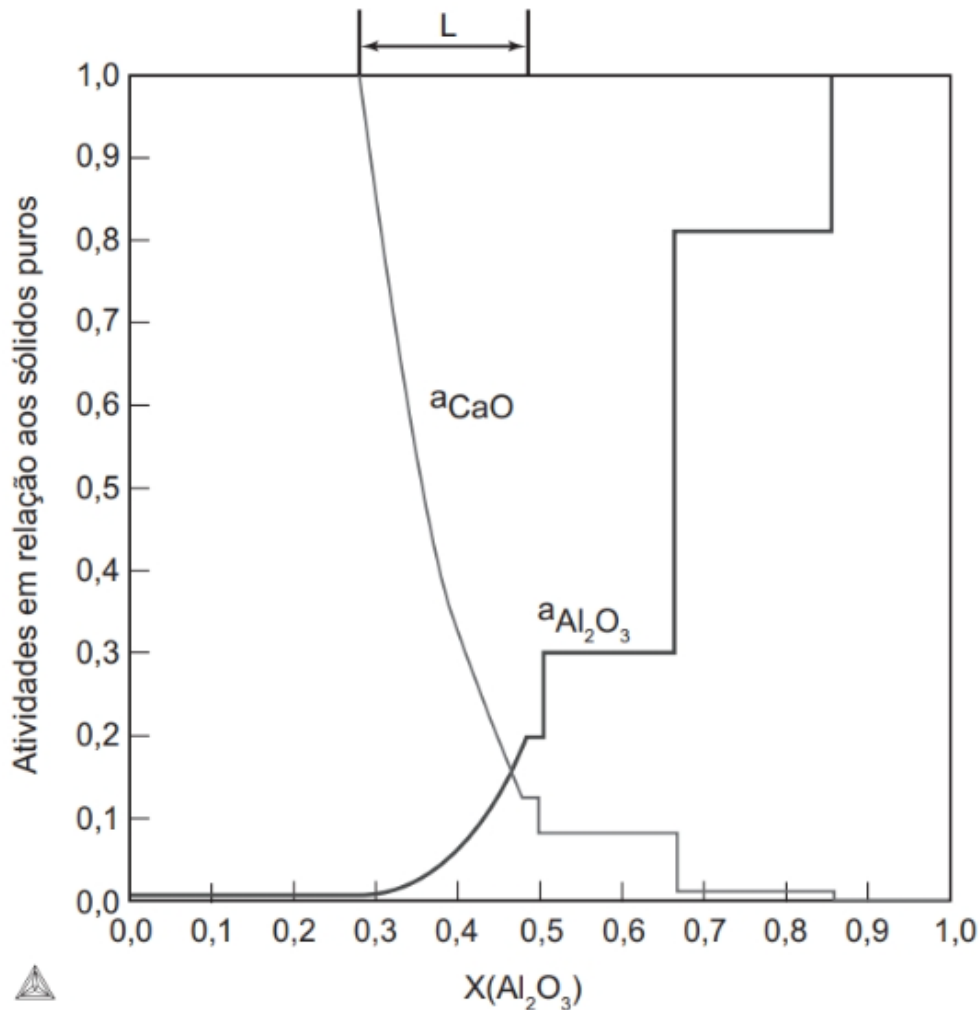
Figura 23 – Diagrama de equilíbrio de fases do sistema pseudobinário CaO-Al₂O₃ a 1 atm. Depressão significativa no ponto de fusão das misturas próximo à composição equimolar, e, vários compostos entre os dois óxidos são formados, indicando a forte interação entre eles. Calculado com Thermo-Calc® e banco de dados TCOX10.



Fonte: COSTA E SILVA (2023).

A variação da atividade dos óxidos também se apresenta bastante acentuada na região de estabilidade da fase líquida, conforme esquematizado pela Figura 24.

Figura 24 – Atividades da CaO e da Al₂O₃ referidas aos óxidos puros, sólidos a 1600 °C. A região em que existe líquido é indicada no topo da figura. Calculado com Thermo-Calc® e banco de dados TCOX10.



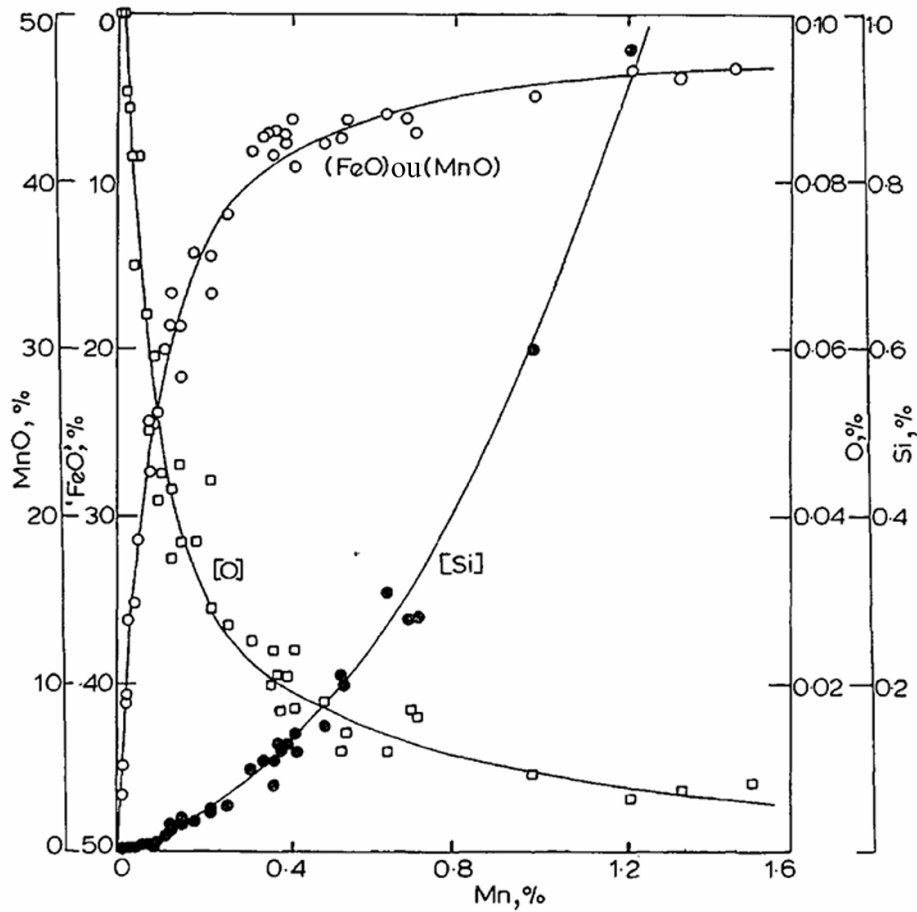
Fonte: COSTA E SILVA (2023).

Essa variação é importante uma vez que a redução da atividade do óxido formado favorece a desoxidação, conforme Equação 20, por exemplo, em relação à alumina.

$$K(T) = \frac{\%[Al]^2\%[O]^3}{a_{Al_2O_3}} \quad (20)$$

Sendo a desoxidação complexa, por meio da utilização simultânea de dois ou mais elementos desoxidantes, é possível reduzir os níveis de oxigênio dissolvido a patamares inferiores aos alcançados com desoxidantes simples (vide Figura 24), além de possibilitar a formação de diferentes produtos de desoxidação (ver Figura 25). Tal prática é fundamental na chamada engenharia de inclusões (GHOSH, 2001).

Figura 25 – Concentrações de Mn, Si e O no ferro líquido em equilíbrio com silicatos de ferro-mangânês saturados em SiO_2 a $1600^\circ \pm 10^\circ\text{C}$.

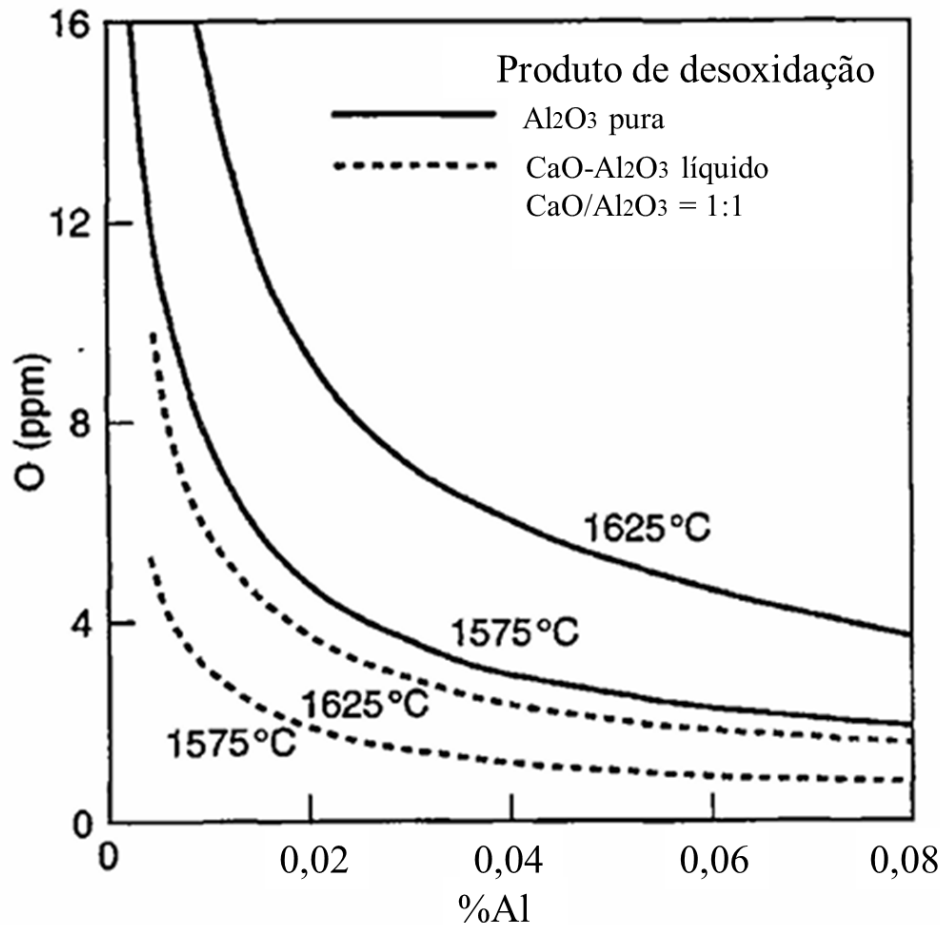


Fonte: Adaptado de TURKDOGAN (1996).

Dissolver os óxidos em escórias adequadas permite reduzir a atividade termodinâmica dos produtos de desoxidação, aumentando a extensão da desoxidação.

O cálcio (Ca), embora não seja, normalmente, usado como desoxidante primário, exerce papel essencial na modificação das inclusões e na otimização da remoção dos produtos de desoxidação, especialmente em combinação com o alumínio (ver Figura 26).

Figura 26 – Desoxidação com alumínio em equilíbrio com Al_2O_3 ou aluminato de cálcio com $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:1$.



Fonte: Adaptado de TURKDOGAN (1996).

2.5 CINÉTICA DAS REAÇÕES HETEROGÊNEAS METAL-ESCÓRIA

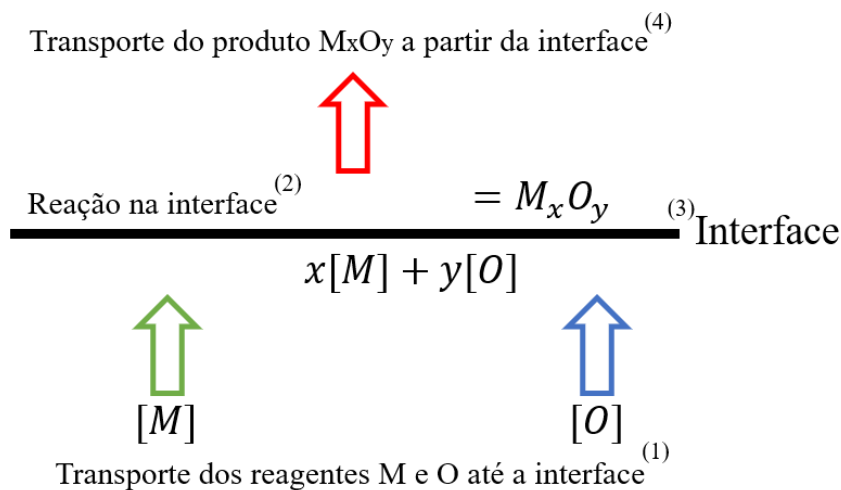
Para entender os fenômenos metalúrgicos que ocorrem durante o refino, é necessário conhecimento tanto de termodinâmica quanto da cinética, isto é, da velocidade com a qual os processos se passam (COSTA E SILVA, 2023). A termodinâmica nos informa a direção das reações, mas apenas a cinética pode determinar se as condições de equilíbrio termodinâmico podem ser alcançadas em um tempo razoável (COSTA E SILVA, 2006).

Como muitos processos metalúrgicos não atingem o equilíbrio em tempos razoáveis, as informações sobre os fatores cinéticos (que controlam as taxas com que os processos ocorrem) são essenciais para obter um maior controle dos processos metalúrgicos (COSTA E SILVA, 2023).

2.5.1 Etapas do processo heterogêneo

Processos heterogêneos são aqueles que acontecem em locais preferenciais do sistema. No caso das reações de siderurgia, o mais comum é que aconteçam na interface de duas fases. Nesse caso, as etapas do processo são, de forma simplificada: o transporte dos reagentes até a interface onde ocorre a reação, a reação química e eventuais fenômenos interfaciais como adsorção ou dessorção, e o transporte dos produtos da reação a partir da interface nas fases envolvidas (COSTA E SILVA, 2023). A Figura 27 ilustra as etapas da reação descrita pela Equação 15, ocorrendo na interface metal-escória.

Figura 27 – Representação esquemática das etapas envolvidas no processo de uma reação entre [M] (metal dissolvido no aço) e [O] (oxigênio dissolvido no aço) na interface metal escória, formando o óxido M_xO_y . (1) - Transporte dos reagentes do interior do metal até a interface, (2) - Reação química, na interfacial (3) – Possíveis fenômenos interfaciais, (4) - Transporte dos produtos para longe da interface.



Fonte: O autor (2025).

Como nas temperaturas praticadas no refino as reações químicas ocorrem rapidamente, frequentemente, as etapas de transporte na fase metálica e/ou na escória são consideradas como sendo a etapa controladora do processo (DENG; OETERS, 1990; ANDERSSON; JONSSON; JÖNSSON, 2000). Este fato é confirmado experimentalmente. É possível descrever o transporte de uma espécie qualquer no interior de uma fase, até a interface metal-escória, através de uma equação de fluxo, como mostrada na Equação 21. (DENG; OETERS, 1990). Naturalmente, uma equação de fluxo dessa forma ignora os mecanismos do transporte e trata apenas de uma descrição fenomenológica.

$$j(t) = k(C_{\text{médio}}(t) - C_i(t)) \quad (21)$$

Nessa equação, $j(t)$ é o fluxo do elemento ou espécie no instante t , k o coeficiente de transporte de massa, e $C_{\text{medio}}(t)$ e $C_i(t)$, as concentrações do elemento na fase e na interface, respectivamente, no instante t .

O fluxo tem unidades de massa ou mols por unidade de área e tempo (por exemplo, mol/cm².s ou kg/m².s) e, normalmente, as unidades do coeficiente de transporte de massa são distância por tempo (por exemplo, m/s ou cm/s) (SZEKELY; THEMELIS, 1971). A unidade do coeficiente de transporte de massa depende, por vezes, das unidades usadas para expressar a concentração da espécie na fase.

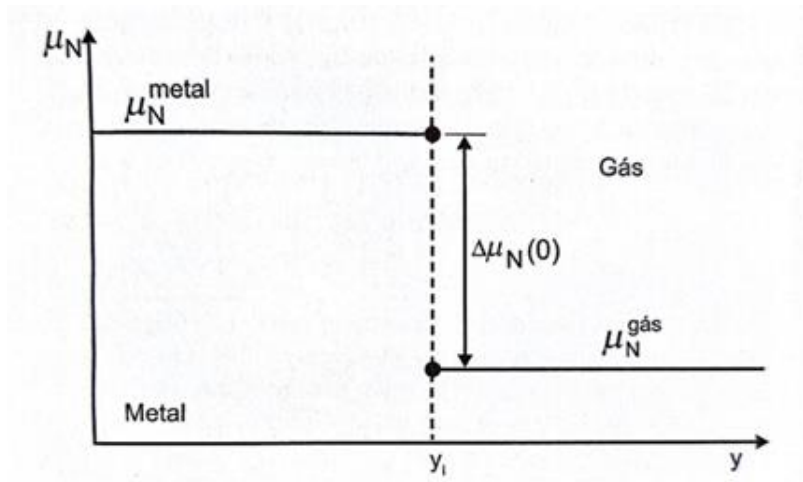
Se a temperatura e pressão (dois potenciais termodinâmicos) de ambas as fases forem iguais, a força motriz para que o equilíbrio seja atingido será a diferença entre os potenciais químicos das espécies ou elementos envolvidos (COSTA E SILVA, 2023, p. 174). Essa diferença de potencial é a força motriz usada tanto para o transporte das espécies como para a reação química. Dentro de uma fase, em geral, o potencial químico e a atividade das espécies são proporcionais à concentração, o que justifica a expressão da força motriz para o fluxo sob a forma de uma diferença de concentrações ($C_{\text{medio}}(t) - C_i(t)$). A resistência ao transporte é o inverso do coeficiente de transporte de massa, na equação fenomenológica do fluxo (Equação 21).

2.5.2 Caso simples de controle pelo transporte de massa de uma fase

A análise da influência das distintas etapas em um processo heterogêneo sobre o comportamento global do processo pode ser mais bem compreendida quando exemplificada em um caso real. Aqui optou-se por aplicar a análise ao processo de remoção do nitrogênio dissolvido no aço exposto ao vácuo.

A força motriz para a desgaseificação é a diferença de potencial químico entre o metal e o gás, $\mu_{\text{N}}^{\text{metal}} - \mu_{\text{N}}^{\text{gás}}$, que exprime o desequilíbrio metal-gás e provoca desequilíbrio na interface. Essa força motriz, no instante inicial ($t = 0$) pode ser esquematizada pela Figura 28.

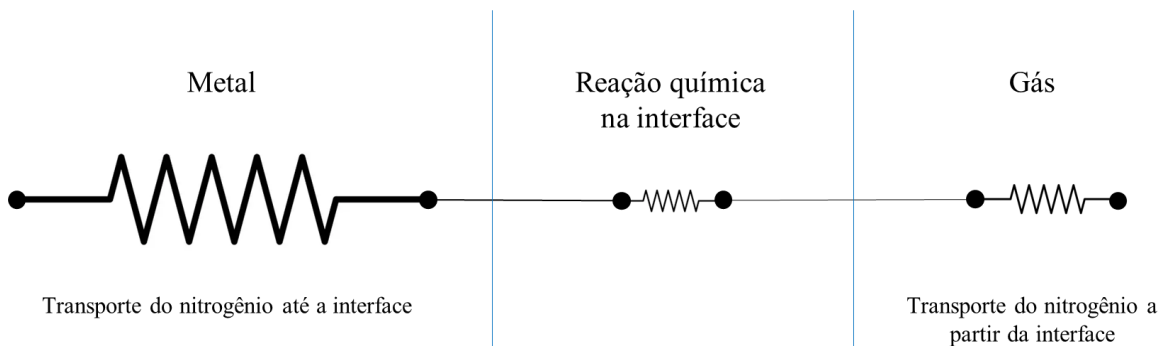
Figura 28 – Potencial químico das fases no instante inicial do processo de desgaseificação. Eixo x representando a distância no metal até a interface e no gás depois da interface.



Fonte: COSTA E SILVA (2023).

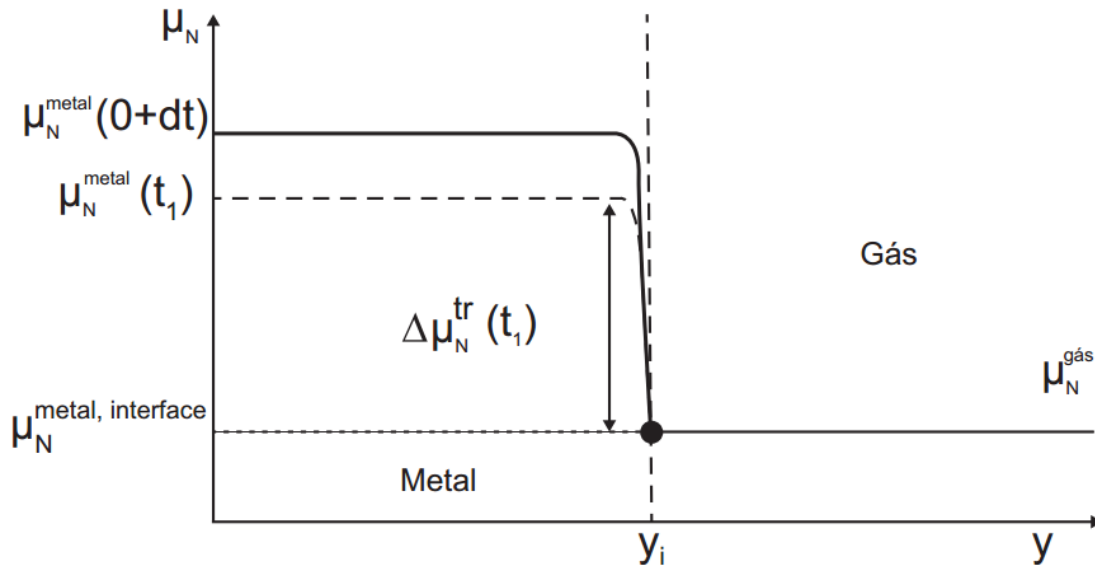
Supondo que o transporte de nitrogênio no interior do metal até a interface é muito mais lento do que a reação química e do que o transporte das moléculas de nitrogênio no gás, a reação será capaz de atingir o equilíbrio local na interface e a composição do gás será praticamente uniforme (conforme esquematizado nas Figuras 29 e 30). A cinética da desgaseificação é então, limitada pela capacidade de transportar nitrogênio do interior do metal até a interface.

Figura 29 – Etapas do processo de desgaseificação, representadas por meio de resistências em série de acordo com SZEKELY, EVANS e SOHN (1976), com transporte de nitrogênio no metal muito mais lento do que as demais etapas.



Fonte: O autor (2025).

Figura 30 – Potencial químico das fases em um processo de desgaseificação onde o transporte de nitrogênio no metal é muito mais lento do que as demais etapas. Eixo x representando a distância no metal até a interface e no gás depois da interface.

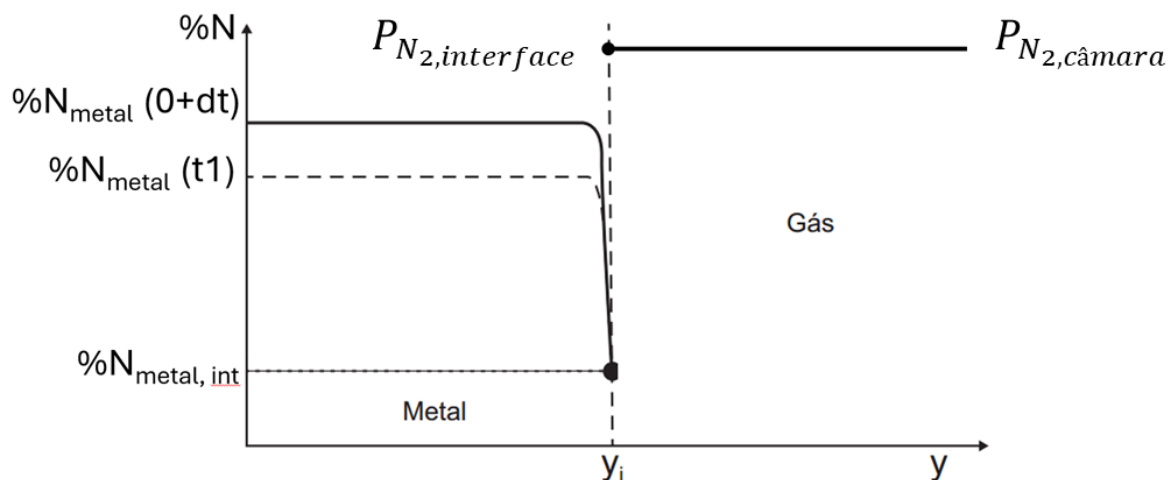


Fonte: COSTA E SILVA (2023).

Embora o fluxo causado pela diferença de potencial químico seja do maior potencial químico para o menor, não há a mesma obrigação entre as duas fases.

Dessa forma, quando a reação é rápida, os potenciais são iguais na interface, mas as concentrações não se igualam, conforme ilustra a Figura 31.

Figura 31 – Concentração de nitrogênio em cada fase. Eixo x representando a distância no metal até a interface e no gás depois da interface.



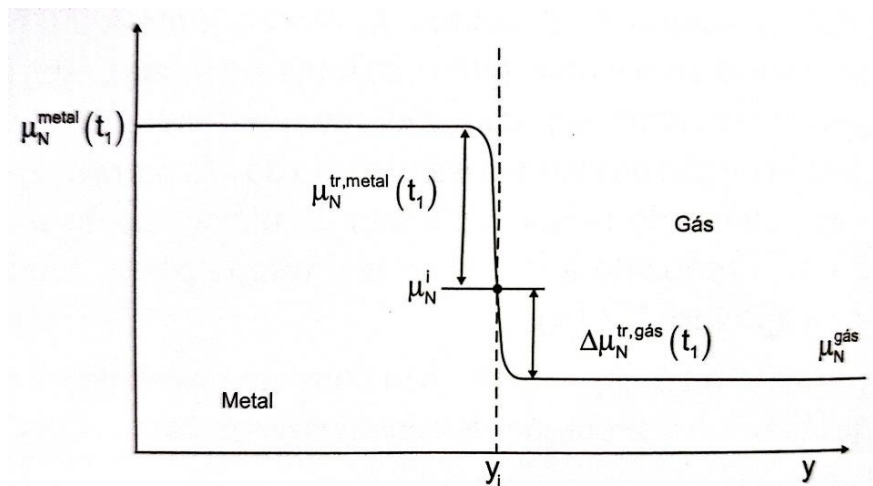
Fonte: Adaptado de COSTA E SILVA (2023).

2.5.3 Caso em que o transporte de massa em duas fases é relevante

Em muitos processos metalúrgicos, a taxa global da reação não é controlada pelo transporte de massa em uma única fase (como o metal ou a escória). Nesses casos, ocorre controle misto, resultado da combinação entre a cinética da transferência de massa dos reagentes e/ou produtos através das fases envolvidas (TURKDOGAN, 1996).

Como a reação química é muito mais rápida que o transporte nas duas fases, estabelece-se o equilíbrio na interface, como no caso anterior (ver Figura 32). Entretanto, a diferença de potencial químico entre as duas fases é usada como força motriz para o transporte nas duas fases. Como o potencial químico ou as concentrações não podem ser medidas diretamente na interface, o problema se torna mais complexo. Para tentar obter uma solução, normalmente, busca-se eliminar, matematicamente, as concentrações da interface através da igualdade dos dois fluxos nas duas fases e da condição de “não acúmulo” na interface (COSTA E SILVA, 2023).

Figura 32 – Potencial químico da espécie (N, no caso) nas fases em um processo de desgaseificação onde a reação química é muito mais rápida do que o transporte do nitrogênio nas duas fases, mas o transporte nas duas fases tem resistências comparáveis. Eixo x representando a distância no metal até a interface e no gás depois da interface.



Fonte: COSTA E SILVA (2023).

SZEKELY e THEMELIS (1971) propuseram uma formulação geral (Equação 22) para transferência de massa entre fases imiscíveis com resistências múltiplas. O princípio central é a conservação do fluxo molar na interface, assumida em equilíbrio, resultando em uma expressão global em que a força motriz corresponde à diferença de concentrações entre as fases

e a resistência total é a soma das resistências individuais. Esse modelo pode ser estendido a sistemas multicomponentes com reação química interfacial.

$$j_A = \frac{KC_{s,b} - C_{m,b}}{\frac{K}{k_{d,s}} + \frac{1}{k_{d,m}}} \quad (22)$$

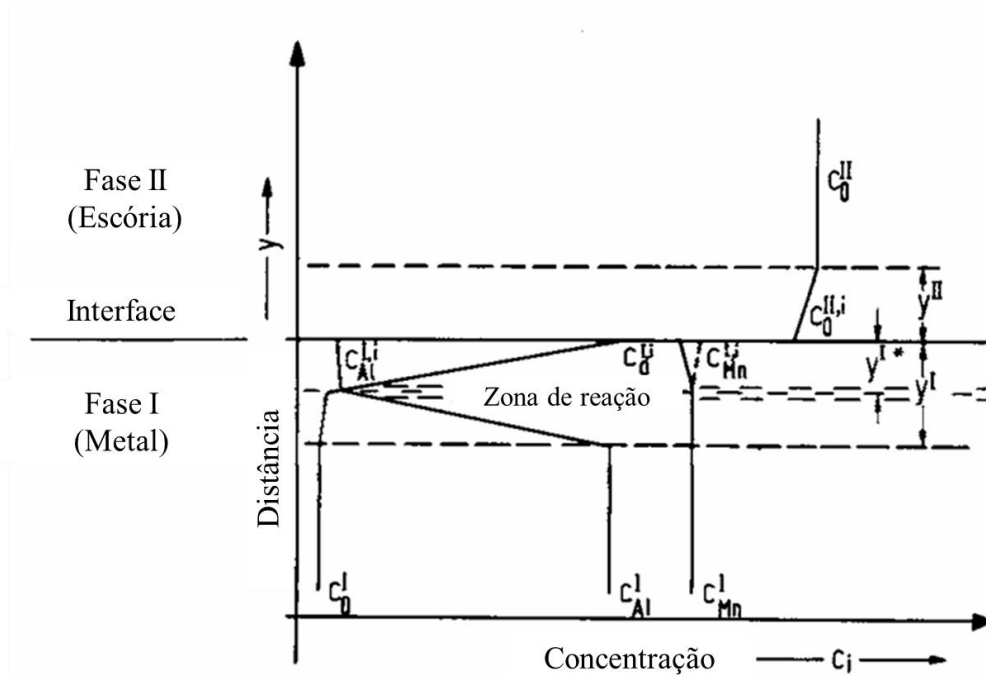
Onde j_A é o fluxo molar de difusão da espécie A entre dois líquidos imiscíveis (s e m) no volume da fase, *bulk* (b), K é a constante de equilíbrio, $k_{d,s}$ e $k_{d,m}$ são coeficientes de transporte de massa de A nas fases (s e m), e C a concentração de A no *bulk* (b) das fases (s e m).

O estudo do controle misto em reações gás-metal líquido também foi desenvolvido e analisado por PLUSCHKELL *et al.* (1981) e DEB ROY; EL-KADDAH; ROBERTSON (1977), evidenciando dificuldades tanto na interpretação da cinética quanto na formulação matemática dos modelos.

A definição do regime de controle é fundamental, pois taxas de reação lentas podem ser atribuídas de forma equivocada a limitações químicas, quando na realidade resultam de resistências simultâneas nas fases gasosa e líquida.

No caso do sistema escória de panela-metal líquido, PLUSCHKELL *et al.* (1981) adotaram como premissa que o oxigênio difundido da escória reage próximo à interface com alumínio dissolvido, formando alumina, enquanto manganês ou óxidos de manganês podem atuar como doadores ou receptores de oxigênio. A cinética é controlada pela contradifusão de oxigênio e alumínio nas duas camadas limite assumidas. O perfil de concentrações das espécies da reação considerada pelos autores é esquematizado na Figura 33.

Figura 33 – Perfil de concentrações das espécies da reação envolvendo Mn, Al e O no aço em contato com a escória, proposto por PLUSCHELL *et al.* (1981).



Fonte: Adaptado de PLUSCHELL *et al.* (1981).

A formulação de modelos matemáticos para tais sistemas requer simplificações, devido à escassez de dados experimentais.

Sendo assim, PLUSCHKELL *et al.* (1981) omitiram, por exemplo, termos envolvendo manganês e adotaram relações empíricas para a concentração de oxigênio na escória. A complexidade aumenta em função do caráter multicomponente da escória de panela, na qual a atividade do FeO é influenciada pela presença de compostos estáveis (como $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) e pelo elevado teor de Al_2O_3 . Nessas condições, determinar apenas a constante de distribuição entre Fe líquido e FeO não é suficiente.

Para caracterizar o controle misto, DEB ROY, EL-KADDAH e ROBERTSON (1977) propuseram parâmetros adimensionais η_l e η_g , definidos como a razão entre a taxa experimental e aquela prevista sob controle exclusivo de cada fase. Valores inferiores a 0,9 para ambos, indicam contribuição conjunta do transporte nas duas fases.

De acordo com os autores, esse quadro é agravado em sistemas que não seguem a Lei de Henry. Para aqueles regidos pela Lei de Sieverts, η_l depende da concentração no líquido, e a importância do transporte no gás cresce à medida que a fase gasosa se dilui. Baixos valores da constante de equilíbrio termodinâmico ampliam a relevância do regime misto, que pode prevalecer em ampla faixa de concentrações.

Diante disso, a integração entre modelos cinéticos e cálculos termodinâmicos computacionais torna-se necessária. Essa abordagem permite obter em tempo real as condições de equilíbrio da interface em sistemas multicomponentes, superando as limitações dos modelos iniciais.

No modelo de fluxos acoplados proposto por ROBERTSON, DEO e OHGUCHI (1984) (discutido na Seção 2.8.1.1), por exemplo, as taxas de reação são calculadas por transporte misto nas fases líquidas presentes (metal e escória). Esse modelo permite calcular os coeficientes de transporte de massa nas fases escória (k_s) e metal (k_m) com base na difusividade e na espessura da camada limite. A relação entre k_s/k_m é utilizada para identificar a fase que limita a cinética do processo. Valores típicos dessa razão variam entre 0,1 e 10, sendo que valores menores indicam que a escória é a fase controladora do transporte de massa.

Levando em conta a quantidade de equacionamentos e manipulações matemáticas para serem estabelecidos esses modelos, para a aplicação da termodinâmica computacional, o programa de cálculo de equilíbrio teria de ser chamado de programa de cálculo cinético. Porém, essas interfaces são bem recentes.

2.5.4 Teorias para o coeficiente de transporte de massa

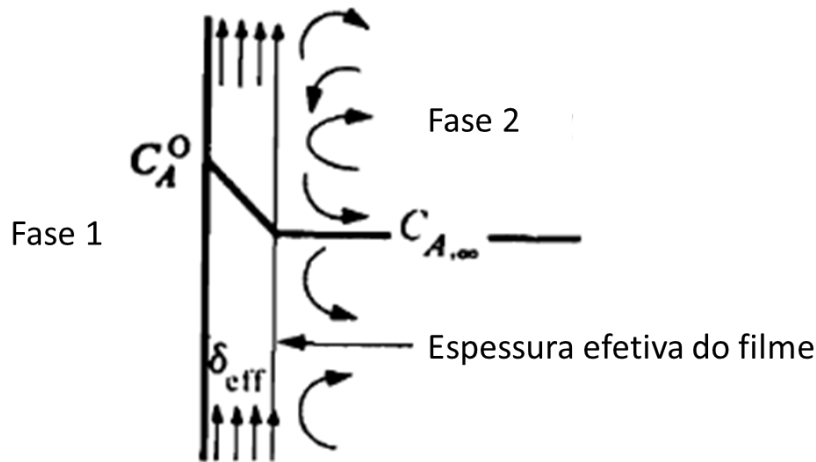
Como a equação de fluxo é puramente fenomenológica, muito esforço tem sido dedicado na busca relações, teóricas ou empíricas, entre as condições reais do processo (agitação, convecção, etc.) e o coeficiente de transporte de massa.

Algumas teorias foram desenvolvidas, para obter informações sobre o coeficiente de transporte de massa, principalmente desenvolvendo relações com a teoria da difusão (POIRIER; GEIGER, 1998). Também foram desenvolvidas correlações mais ou menos empíricas com números adimensionais, por exemplo a de MAZUMDAR e GUTHRIE (1995).

2.5.4.1 Teoria do filme estacionário

A Figura 34 apresenta, de forma esquemática, a teoria do filme estacionário, proposta por LEWIS e WHITMAN (1924). Essa teoria assume a existência de uma camada estacionária, ou filme, localizada entre o interior dessa mesma fase (*bulk*) e a interface. Como essa camada é considerada estagnada, a transferência de massa ocorre exclusivamente por difusão atômica, em estado estacionário, através do filme (LEWIS; WHITMAN, 1924).

Figura 34 – Uma visualização da teoria da camada estacionária.



Fonte: Adaptado de POIRIER e GEIGER (1998).

Na teoria do filme estacionário ocorre difusão através de uma camada estagnada e se estabelece um estado estacionário na camada, expresso por um gradiente linear de concentração, conforme representado na Equação 23.

$$j(t) = -\frac{D}{\delta} (C_{\text{médio}}(t) - C_i) \quad (23)$$

Comparando com a forma geral da equação de fluxo de massa (Equação 21), o coeficiente de transporte de massa neste modelo pode ser descrito pela Equação 24.

$$k = \frac{D}{\delta} \quad (24)$$

Onde D é o coeficiente de difusão, C_i é a concentração do elemento na interface, $C_{\text{médio}}$ é a concentração do elemento no *bulk* da fase homogênea, e δ é a espessura efetiva do filme estacionário.

Em um estudo da formação de CO por meio da adição de minério de ferro no forno Siemens Martin, Darken (DARKEN; GURRY, 1953) estimou um valor da espessura do filme estacionário como 0,03 mm, com base em dados anteriores de Samaris e Shvartzaman (SAMARIS, 1948). Esse valor tem sido amplamente adotado em diversos estudos subsequentes embora não tenha base teórica ou experimental que o justifique adequadamente (COSTA E SILVA, 2023).

A aplicação da teoria na siderurgia tem sérias limitações pois são raros os casos em que é razoável supor que exista uma camada estacionária na interface das fases que reagem. Além disso, quando a temperatura varia e D varia, k normalmente não varia na mesma proporção (COSTA E SILVA, 2023). Por outro lado, quando existe o transporte de mais de um elemento,

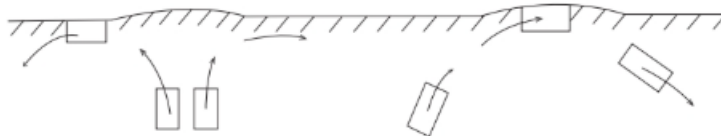
nem sempre o valor da espessura da camada limite é consistente para todos os elementos transportados. (COSTA E SILVA, 2023).

Por fim, uma limitação de todas as teorias baseadas na teoria da difusão, é a medida confiável do coeficiente de difusão em fluidos (líquidos e gases) em que a eliminação da convecção é praticamente impossível (POIRIER; GEIGER, 1998).

2.5.4.2 Teoria da renovação de superfície

A Teoria da Renovação de Superfície tenta considerar o fato de que ocorre agitação no metal e isso faz com que os elementos de volume presentes na interface se renovem, permanentemente. Assim, esse modelo considera que porções de líquido são transportadas até a interface com outra fase. O tempo de permanência de cada elemento de volume na interface é considerado curto, - para que, do ponto de vista de difusão, possa-se considerar cada elemento com volume semi-infinito (COSTA E SILVA, 2023) -, conforme proposto por HIGBIE (1935). Durante esse tempo de permanência na interface, as espécies são transportadas por difusão dentro do volume até a interface. Após esse breve intervalo de residência, os elementos de volume que trocaram espécies na interface retornam ao interior do banho, onde são homogeneizados. A Figura 35 ilustra esquematicamente esse modelo de troca interfacial.

Figura 35 – Elementos de volume (*eddies*) trazidos à superfície pela convecção.



Fonte: COSTA E SILVA (2023).

DANCKWERTS (1951) propôs um tratamento matemático no qual o tempo de residência θ dos elementos de volume é substituído por um tempo médio de residência desses elementos, obtido a partir de uma distribuição estatística. O coeficiente de transporte de massa é determinado conforme a Equação 25, incorporando os efeitos da distribuição de tempos de residência no transporte interfacial. O fluxo de massa é, então, descrito conforme apresentado na Equação 26 (DANCKWERTS, 1951).

$$k = 2\sqrt{\frac{D}{\pi\theta}} \quad (25)$$

$$j_s = 2\sqrt{\frac{D}{\pi\theta}}(C_{m\u00e9dio}(t) - C_i(t)) \quad (26)$$

Onde θ é o tempo de resid\u00eancia m\u00e9dio dos elementos de volume na interface.

2.5.5 Coeficiente volum\u00e9trico de transporte de massa

Conhecendo-se o fluxo de determinada esp\u00e9cie (sp) em determinada fase \u00e9 poss\u00edvel realizar um balan\u00e7o de massa que permita calcular como evolui a massa dessa esp\u00e9cie na fase em quest\u00e3o. A Equa\u00e7\u00e3o 27 apresenta esse balan\u00e7o para uma esp\u00e9cie sp , no a\u00e7o, em um intervalo infinitesimal de tempo dt .

$$\left[\begin{array}{c} \text{Massa}_{sp} \\ \text{no a\u00e7o em } t \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Massa}_{sp} \\ \text{que sai do a\u00e7o em } dt \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Massa}_{sp} \\ \text{no a\u00e7o em } t + dt \end{array} \right] \quad (27)$$

Calculando a massa da esp\u00e9cie na fase (a\u00e7o, no presente exemplo, massa total de a\u00e7o $W_{a\u00e7o}$) em cada instante e considerando que a massa da esp\u00e9cie que migra do a\u00e7o para a esc\u00f3ria \u00e9 determinada pelo fluxo da esp\u00e9cie, j_{sp} , e pela \u00e1rea interfacial entre o metal e a esc\u00f3ria, \u00e9 poss\u00edvel obter a Equa\u00e7\u00e3o 28. Nessa equa\u00e7\u00e3o, as concentra\u00e7\u00f5es s\u00e3o expressas em percentagem em massa.

$$\frac{W_{a\u00e7o} \cdot C_{sp_{a\u00e7o}}(t)}{100} - A \cdot j_{sp}(t) \cdot dt = \frac{W_{a\u00e7o} \cdot C_{sp_{a\u00e7o}}(t+dt)}{100} \quad (28)$$

Multiplicando ambos os lados da Equa\u00e7\u00e3o 28 por 100, dividindo por $W_{a\u00e7o}$, obt\u00e9m-se a Equa\u00e7\u00e3o 29.

$$-\frac{100}{W_{a\u00e7o}} \cdot A \cdot j_{sp}(t) \cdot dt = C_{sp_{a\u00e7o}}(t+dt) - C_{sp_{a\u00e7o}}(t) \quad (29)$$

O lado direito da Equa\u00e7\u00e3o 29 \u00e9 uma varia\u00e7\u00e3o diferencial. Assim, obt\u00e9m-se a Equa\u00e7\u00e3o 30.

$$-\frac{100}{W_{a\u00e7o}} \cdot A \cdot j_{sp}(t) \cdot dt = dC_{sp_{a\u00e7o}}(t) \quad (30)$$

A substitui\u00e7\u00e3o do fluxo da esp\u00e9cie considerada, j_{sp} , dado pela Equa\u00e7\u00e3o 21, resulta na Equa\u00e7\u00e3o 31.

$$-\frac{100}{W_{a\u00e7o}} \cdot Ak \cdot [C_{sp_{a\u00e7o}}(t) - C_{sp}^i(t)] = \frac{dC_{sp_{a\u00e7o}}(t)}{dt} \quad (31)$$

A diferen\u00e7a de composi\u00e7\u00e3o de uma esp\u00e9cie entre o volume de uma fase (*bulk*) e o valor na interface (onde \u00e9 assumido que o equil\u00edbrio prevale\u00e7a) expressa a for\u00e7a motriz para o transporte daquela esp\u00e9cie naquela fase (SONG; LI; YAN, 2022).

Na Equação 31 aparece o termo “ Ak ”, produto entre a área interfacial “ A ” e o coeficiente de transporte de massa “ k ”. Em processos reais é difícil determinar separadamente a área interfacial (A) e o coeficiente de transporte de massa (k) já que os dois dependem muito da agitação nas fases na interface. Assim, a utilização do termo combinado “ Ak ” é vantajosa, pois reúne as duas variáveis em um único parâmetro efetivo. O parâmetro “ Ak ” é comumente denominado coeficiente de transporte de massa volumétrico. Essa abordagem tem sido adotada por diversos autores, como YOSHIDA e AKITA (1965), KIM e FRUEHAN (1987), e MAZUMDAR e GUTHRIE (1995).

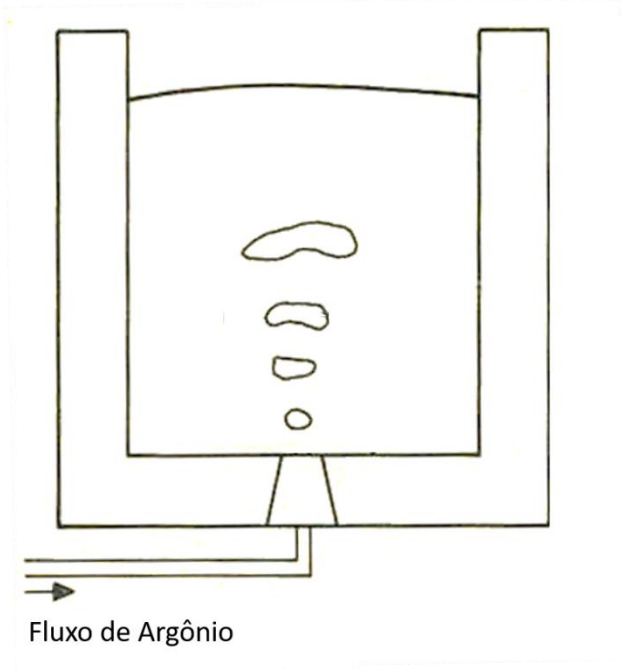
Entretanto, alguns autores, por exemplo SUMIDA *et al.* (1983), utilizam a nomenclatura de coeficiente volumétrico para o termo “ Ak/V ”, e não apenas “ Ak ”, observando que a massa ou o volume da fase (dependendo das unidades empregadas) está presente no denominador do primeiro termo à esquerda da Equação 31.

2.5.6 Agitação, transporte de massa e tempo de homogeneização

A agitação das fases durante o refino desempenha um papel fundamental no transporte de massa entre o aço e a escória, favorecendo o transporte de reagentes e produtos até a interface e removendo os produtos de onde ocorrem as reações (YOSHIDA; AKITA, 1965).

A maior agitação do aço líquido ocorre durante o vazamento, quando a energia cinética do escoamento promove mistura. Após essa etapa, o método mais utilizado para intensificar a agitação no refino secundário é a injeção de um gás inerte, geralmente argônio, introduzido por meio de plugues porosos localizados no fundo da panela, conforme ilustrado na Figura 36.

Figura 36 – Ilustração do fluxo de Argônio em uma panela.



Fonte: Adaptado de NAKANISHI, FUJII e SZEKELY (1975).

Essa técnica promove a formação e ascensão de bolhas, criando correntes de convecção que levam à mistura e homogeneização do banho (MAZUMDAR; DHANDAPANI; SARVANAKUMAR, 2017).

2.5.6.1 A potência de agitação

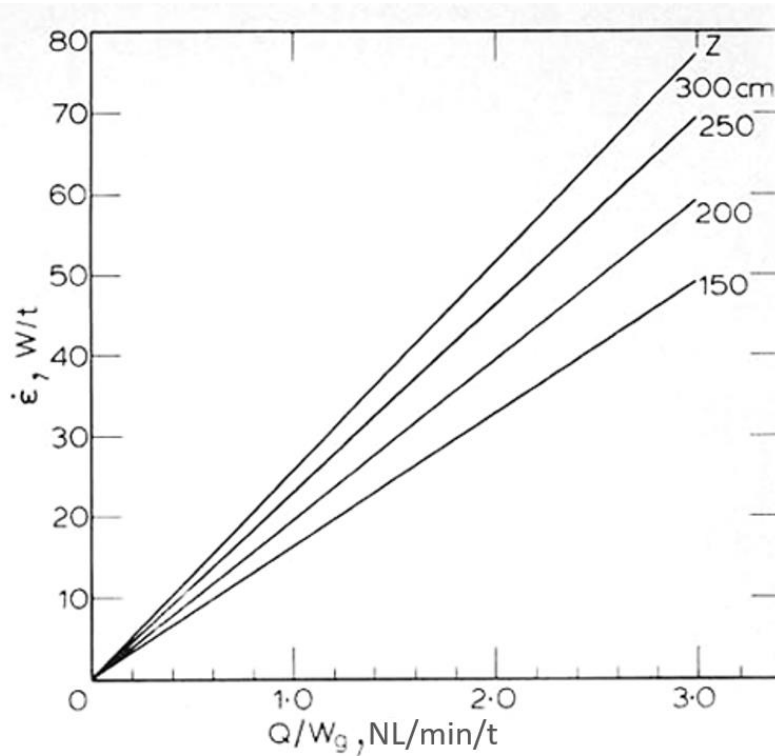
NAKANISHI, FUJII e SZEKELY (1975) observaram que a contribuição da agitação para os fenômenos de transporte pode ser quantificada pela potência de agitação, comumente expressa em Watts. Os autores calcularam o trabalho realizado pela expansão do gás, no seu aquecimento instantâneo à temperatura do metal líquido, no momento da injeção, e, a expansão associada a pressão externa das bolhas, durante sua ascensão no banho metálico. Dessa forma, obtiveram a expressão apresentada pela Equação 32.

$$\dot{\epsilon} = 0,0285 \frac{QT}{W} \log \left(1 + \frac{Z}{148} \right) \quad (32)$$

Onde, $\dot{\epsilon}$ corresponde à taxa de dissipação de energia devido à agitação, expressa em Watt por tonelada (W/t); Q representa a vazão volumétrica do gás injetado, em normal-litros por minuto (NL/min); T é a temperatura do banho, em Kelvin (K); W indica a massa de aço na

panela, em toneladas (t); e, por fim, Z denota a profundidade do banho metálico, em centímetros (cm).

Figura 37 – Taxa de dissipação de energia por unidade de massa em função do fluxo de gás por unidade de massa calculada de acordo com a Equação 32. As indicações em cm se referem às profundidades de metal líquido na panela. Temperatura do banho de 1600°C.



Fonte: Adaptado de NAKANISHI, FUJII e SZEKELY (1975).

Observa-se, conforme Equação 32 e ilustração da Figura 37, que o aumento da taxa de agitação está linearmente associado ao incremento da vazão e à profundidade do banho metálico.

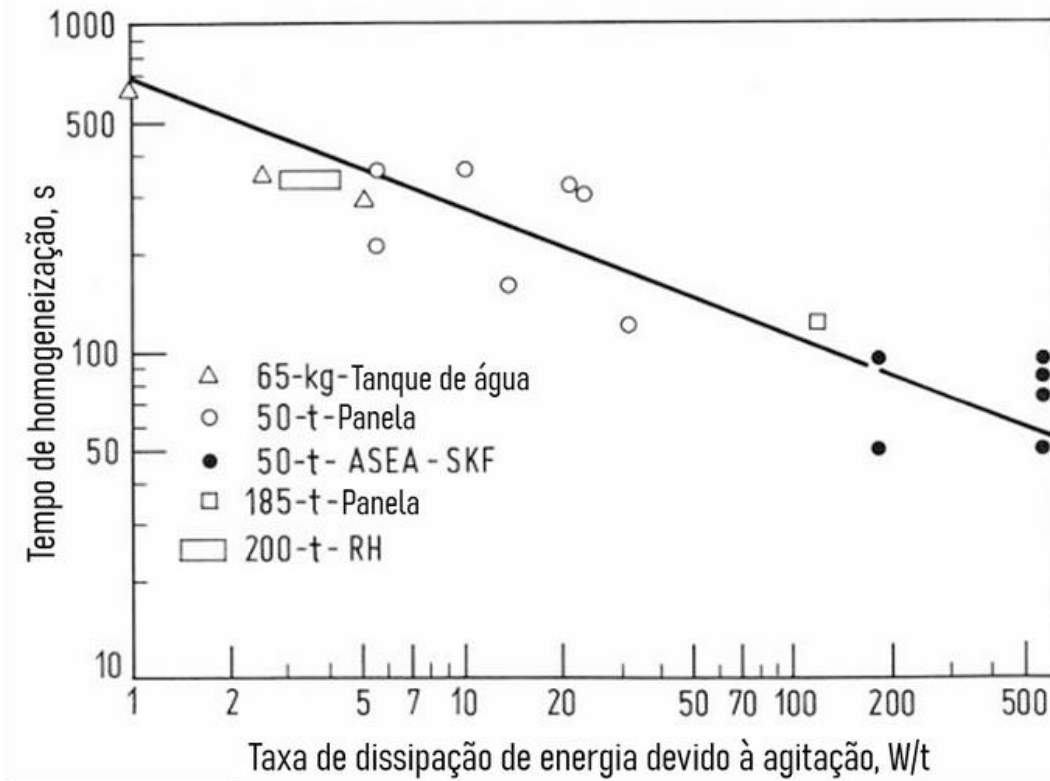
2.5.6.2 Injeção de gás

NAKANISHI; FUJII; SZEKELY, (1975) obtiveram experimentalmente uma correlação linear entre a potência dissipada pela injeção de gás e o tempo requerido para a homogeneização da massa fundida, conforme evidenciado pela Figura 37 (NAKANISHI; FUJII; SZEKELY, 1975; PLUSCHKELL, 1981).

O tempo de homogeneização do banho é normalmente adotado como o tempo necessário para homogeneizar 95% do banho (NAKANISHI; FUJII; SZEKELY, 1975).

Na Figura 38 estão incluídos também resultados associados a agitação por indução. Nesse caso, o cálculo da energia de agitação é feito como será discutido na Seção 2.5.6.3.

Figura 38 – Relação entre tempo de homogeneização e a taxa de dissipação de energia devido à agitação em processos metalúrgicos de refino secundário.



Fonte: Adaptado de NAKANISHI, FUJII e SZEKELY (1975) e PLUSCHKELL (1981).

Não somente no vazamento, mas também durante o intervalo entre vazamento e a chegada ao forno panela, ocorre agitação adicional promovida pela injeção de argônio. Os valores iniciais do coeficiente de transporte de massa são estimados, geralmente, a partir das relações de PLUSCHKELL (1981), adaptadas da equação proposta por NAKANISHI, FUJII e SZEKELY (1975), considerando também os avanços apresentados por SAHOO e PATHAK (2022).

MAZUMDAR e GUTHRIE, (1995) e IGUCHI, NAKAMURA e TSUJINO (1998), por exemplo, aprimoraram o ajuste de equações do mesmo formato que a Equação 32, com base em dados de modelos e medidas industriais.

2.5.6.3 Agitação por indução

Assim como para agitação com gás, a agitação por indução tem o trabalho de Nakanishi e colaboradores (NAKANISHI *et al.*, 1975; SZEKELY; NAKANISHI, 1975; PLUSCHKELL, 1981) como pioneiro e usado até hoje (COSTA E SILVA, 2023).

Nesse estudo, os autores desenvolveram um modelo para o cálculo da energia de agitação por indução em fornos ASEA-SKF, com base no modelo de dispersão proposto por SZEKELY; THEMELIS (1971). O método envolveu o cálculo do campo magnético gerado pelas bobinas, das correntes elétricas induzidas e da força eletromagnética resultante, considerando ainda médias temporais e uma correção do efeito *Doppler*, que reduzia a força em cerca de 12%.

2.5.6.4 Correlações entre potência de agitação, tempo de homogeneização e transporte de massa

Com base em ensaios em condições próximas às industriais, diversos autores, como PETER *et al.* (2005); CONEJO *et al.* (2007); e, GRAHAM e IRONS (2009), desenvolveram expressões alternativas para a energia de agitação, distintas daquela originalmente proposta por NAKANISHI, FUJII e SZEKELY (1975). A energia de agitação utilizada pelos autores mencionados é a apresentada por TURKDOGAN (1996) (Equação 33) como uma variação da Equação 32, em relação às unidades e constantes utilizadas.

$$\dot{\varepsilon} = 14,23 \frac{QT}{W} \log \left(1 + \frac{Z}{1,48P_0} \right) \quad (33)$$

Onde, $\dot{\varepsilon}$ corresponde à taxa de dissipação de energia devido à agitação, expressa em Watt por tonelada (W/t); Q representa a vazão volumétrica do gás injetado, em normal-metros cúbicos por minuto (Nm³/min); T é a temperatura do banho, em Kelvin (K); W indica a massa de aço na panela, em toneladas (t); Z denota a profundidade do banho metálico, em centímetros (cm); e, por fim, P_0 corresponde à pressão de gás na superfície do metal (em atm).

Com base nessas expressões, estabeleceram-se correlações entre a energia de agitação e o coeficiente de transporte de massa. Contudo, por se tratar de ajustes empíricos, tais relações são válidas apenas nas condições experimentais sob as quais foram obtidas.

À luz dessas limitações, alguns autores passaram a relacionar o coeficiente de transporte de massa à vazão, Q , e/ou à taxa de dissipação de energia devido à agitação, $\dot{\varepsilon}$. Por exemplo, ASAI, KAWACHI e MUCHI (1983) e ASAI, MUCHI e KAWACHI (1988) apresentaram as

relações descritas pelas Equações 34 e 35, relacionando o coeficiente volumétrico de transporte de massa (min^{-1}) à energia de agitação (W/t).

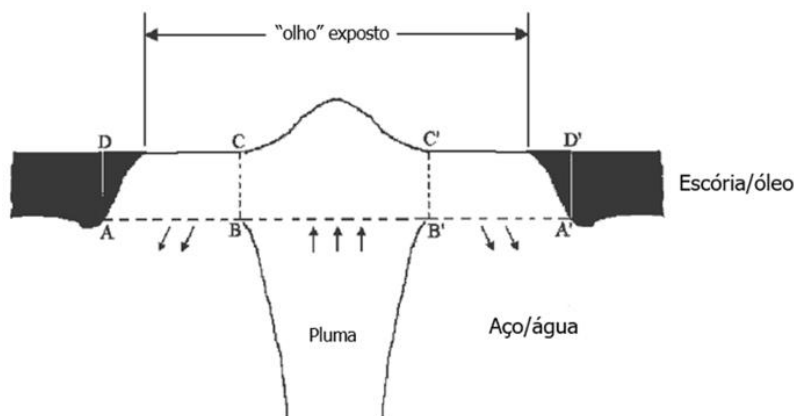
$$k_m(\text{min}^{-1}) = 0,013 \dot{\epsilon}^{0,25} \text{ para } \dot{\epsilon} < 60\text{W/t} \quad (34)$$

$$k_m(\text{min}^{-1}) = 8 \times 10^{-6} \dot{\epsilon}^{2,1} \text{ para } \dot{\epsilon} > 60\text{W/t} \quad (35)$$

2.5.6.5 Efeitos do processo de borbulhamento

A vazão mais elevada de gás injetado pode causar um afastamento da escória da região de afloramento do gás, expondo o metal e formando um “olho” (nome comumente dado à região onde ocorre este fenômeno), conforme Figura 39.

Figura 39 – Ilustração da formação do olho na escória (modelada por óleo) através da injeção de gás no aço (modelado por água).

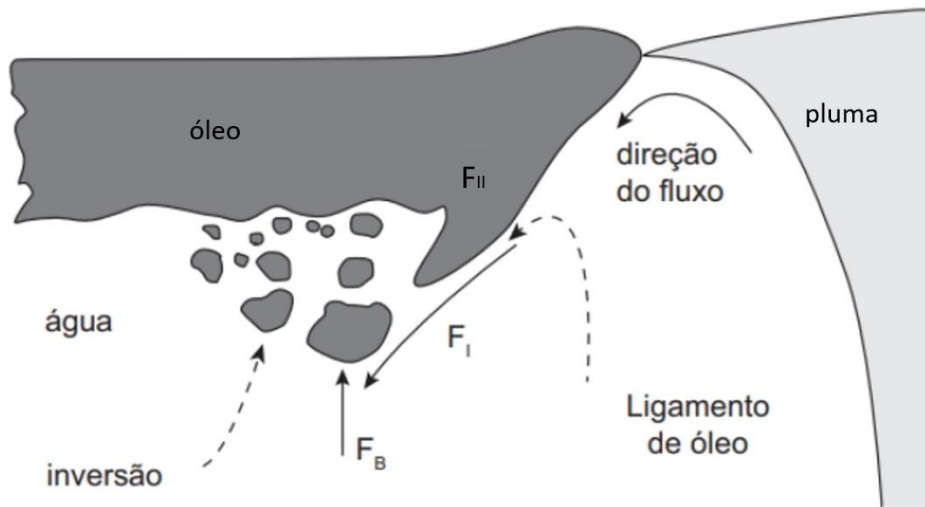


Fonte: Adaptado de KRISHNAPISHARODY e IRONS (2006).

A formação do olho pode favorecer a desgaseificação quando, por exemplo, expõe-se a maior área possível do aço ao vácuo. Entretanto, níveis excessivos de agitação podem gerar efeitos indesejados, pois essa abertura pode favorecer a reoxidação, especialmente em atmosferas não controladas.

Além disso, a formação do olho pode induzir à emulsificação da escória no aço (Figura 40), caracterizada pela dispersão de uma fase líquida na outra, fenômeno que altera significativamente a dinâmica do processo, favorecendo a geração de novas inclusões não-metálicas (COSTA E SILVA, 2023).

Figura 40 – Simulação da formação de “olho” com emulsificação quando a pluma de gás rompe a camada de escória (esquema de modelo físico para o sistema óleo/água).



Fonte: Adaptado de COSTA E SILVA (2023).

Como alternativa, a agitação por indução eletromagnética, como ocorre, por exemplo no processo ASEA-SKF (CHUNG; SHIN; YOON, 1992), apresenta vantagens como melhor uniformidade e eliminação da exposição do metal à atmosfera. Contudo, essa tecnologia ainda enfrenta limitações associadas a seu custo mais elevado (FRUEHAN, 1998).

A emulsificação tem implicações diretas no coeficiente de transporte de massa, k . Estudos conduzidos por HSIEH *et al.* (1983) demonstraram uma correlação não linear entre a taxa de dissipação de energia e o coeficiente k , observando um aumento expressivo no transporte de massa após o início da emulsificação. Resultados semelhantes foram obtidos por KIM e FRUEHAN (1987), que alteraram o coeficiente de proporcionalidade na emulsificação, reforçando o papel da emulsificação como intensificadora do transporte interfacial.

Além disso, alguns autores utilizaram a absorção de ar pelo líquido como parâmetro para estimar o coeficiente de transporte de massa, k , obtendo resultados que indicam uma elevada taxa de dissipação de energia devido à agitação no momento do vazamento da corrida (OKAYAMA; NAKAMURA; HIGUCHI, 2018).

2.5.6.6 Estimativas via absorção de ar e modelos de vazamento

A correlação entre a absorção de oxigênio e a intensidade da agitação durante o vazamento foi, em princípio, evidenciada pelos modelos propostos por ASAI e MUCHI (1967), OKOHIRA, SATO e MORI (1974), CHOH, IWATA e INOUYE

(1983), e OKAYAMA e HIGUCHI (2016), OKAYAMA, NAKAMURA e HIGUCHI (2018). De acordo com esses autores, tanto o volume de ar entranhado no metal durante o vazamento quanto o nível de agitação do banho estão diretamente relacionados à energia cinética do metal nesse processo.

2.5.6.7 Parâmetro alternativo: número de Froude modificado para a pluma

Segundo IRONS, SENGUTTUVAN e KRISHNAPISHARODY (2015) o efeito de uma agitação por gás (a pluma) é melhor representado pelo número de Froude modificado para a pluma. Os autores defendem que esse número, e não a energia proposta por NAKANISHI, FUJII e SZEKELY (1975), deve ser considerado como o fator de correlação com o coeficiente k .

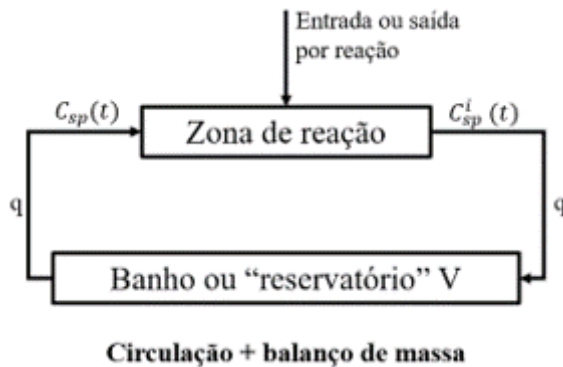
2.5.7 O modelo EERZ como uma representação alternativa da cinética de transporte clássica

O modelo EERZ (*Effective Equilibrium Reaction Zone*) é uma formulação cinética implementada no software de termodinâmica computacional Thermo-Calc®, e utilizada, no presente trabalho, para descrever as interações entre o metal e escória no refino secundário. O modelo considera que cada fase do sistema é dividida em dois volumes: um que participa diretamente das reações químicas e outro que atua como reservatório, homogeneizando-se periodicamente com o volume reacional (HSIEH *et al.*, 1983; OETERS, 1985).

A base do modelo é a equivalência matemática estabelecida entre a circulação entre um reservatório e o transporte de massa entre duas fases, empregando uma taxa de circulação aparente e um coeficiente volumétrico de transporte de massa que descreve o transporte de massa em cada fase (Ak_s e Ak_m , para escória e metal, respectivamente), em cada um dos modelos.

O modelo de circulação considera que a fase p circula com uma taxa q , entre um reservatório e a zona de reação ou reator. Assim, um volume da espécie sp , de composição C_{sp} , é transportado do reservatório até a zona de reação ou reator (Figura 41) deixando esse reator com a composição C_{sp}^i , conforme descrito pela Equação 36, resultando na Equação 37. O volume já reagido é transportado para o reservatório, onde é homogeneizado.

Figura 41 – Representação de um modelo de circulação



Fonte: Adaptado de HSIEH *et al.* (1983).

Assim o balanço de massa da espécie sp no reservatório é dado por:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Massa de } sp \\ \text{que entra em } dt \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Massa de } sp \\ \text{que sai em } dt \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Variação da massa} \\ \text{de } sp \text{ em } dt \end{array} \right] \quad (36)$$

$$qC_{sp}(t)dt - qC_{sp}^i(t)dt = V_p dC_{sp}(t) \quad (37)$$

Se a taxa de circulação, dada por q , for colocada em evidência, têm-se a Equação 38.

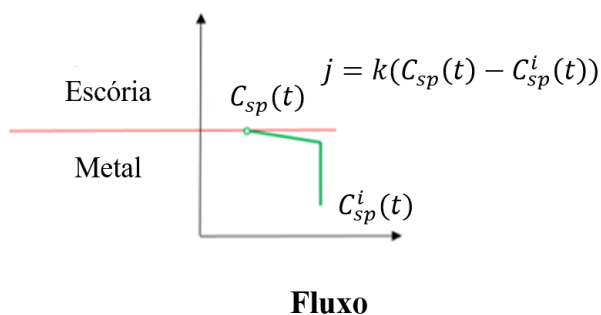
$$q \left(C_{sp}(t) - C_{sp}^i(t) \right) dt = V_p dC_{sp}(t) \quad (38)$$

Reordenando os termos da Equação 38 para se expressar uma derivada, obtém-se a Equação 39.

$$\frac{q}{V_p} \left(C_{sp}(t) - C_{sp}^i(t) \right) = \frac{dC_{sp}(t)}{dt} \quad (39)$$

Por outro lado, considerando a transferência de massa de uma espécie sp em uma determinada fase para outra, controlada pelo transporte na primeira fase (Figura 42), a Equação 40 representa o resultado de um balanço de massa correspondente.

Figura 42 – Representação esquemática do fluxo de uma espécie sp da fase metal para a fase escória quando o processo é controlado pelo transporte no metal.



Fonte: Adaptado de COSTA E SILVA (2023).

$$\frac{dC_{sp}(t)}{dt} = \frac{Ak_p}{V_p} (C_{sp}(t) - C_{sp}^i(t)) \quad (40)$$

Onde A é a área interfacial efetiva, V é o volume da fase e o subscrito i indica a composição da interface metal-escória.

Estabelecendo equivalência entre a Equação 39 e a Equação 40, torna-se possível igualar coeficiente de transporte de massa, área interfacial e taxa de circulação no modelo EERZ através da Equação 41.

$$\frac{q}{V_p} = \frac{Ak_p}{V_p} \quad (41)$$

Assim, em um mesmo intervalo de tempo, a circulação associada à taxa q representa uma variação equivalente da composição da fase metal àquela causada por um fluxo controlado pelo coeficiente de transporte de massa volumétrico expresso por Ak_p . Isso permite determinar um parâmetro a partir do outro (COSTA E SILVA, 2023, p. 190).

No software Thermo-Calc®, a implementação do modelo EERZ utiliza um único coeficiente de transporte de massa para todas as espécies em cada fase, o que representa uma limitação.

Para que o cálculo seja possível, o tempo é discretizado, no modelo: a cada iteração, determina-se a massa de cada fase em equilíbrio por meio dos coeficientes de transporte de massa, densidades e área de interface. O volume que reage em cada passo é obtido a partir da taxa de circulação, q (obtida através da Equação 41) e do intervalo de tempo, Δt (COSTA E SILVA, 2023).

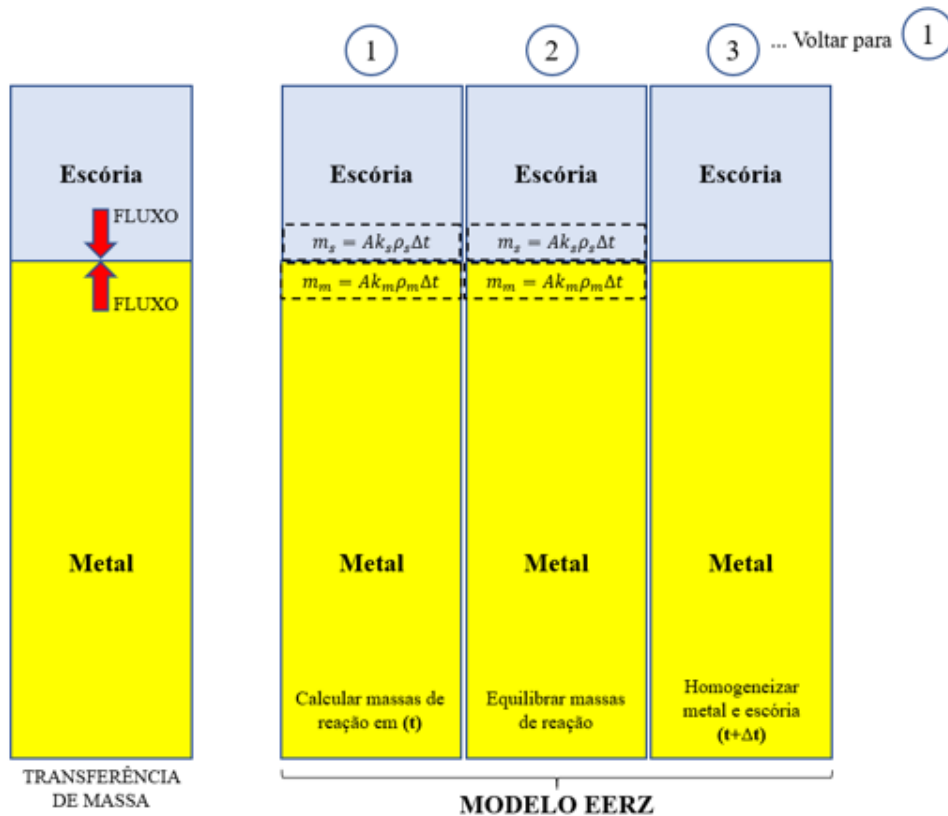
No início de cada iteração as massas de aço e escória, envolvidas na reação na interface, são determinadas de acordo com as Equações 38 e 39, respectivamente. O metal é dividido, então, em duas regiões: região homogeneizada, na qual não ocorrem reações químicas, e, região de contato com a interface, onde as reações têm lugar. O mesmo procedimento é aplicado à escória.

A hipótese de condições adiabáticas é adotada em cada passo de cálculo, dada a rapidez das reações (GOULART; CASTRO; COSTA E SILVA, 2023). O calor recebido, as perdas térmicas e a transferência de calor entre regiões, se existirem, são consideradas em seguida. O fluxograma da Figura 44, adaptado de GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023) detalha o procedimento adotado.

Em seguida, calcula-se a composição de equilíbrio das massas de aço e escória na região de interface. Após estabelecido o equilíbrio local, ocorre a homogeneização entre o aço e seu volume estagnado, e entre a escória e seu volume estagnado. A Figura 43 ilustra o

funcionamento do modelo implementado no *Process Metallurgy Module* do software Thermo-Calc® (GOULART; CASTRO; COSTA E SILVA, 2023).

Figura 43 – Adaptação do resumo esquemático do modelo EERZ. À esquerda o modelo clássico de fluxos nas fases. À direita três etapas, em sequência, no modelo EERZ, para simular o transporte de massa através do equilíbrio de volumes parciais das duas fases. Ver texto para discussão.

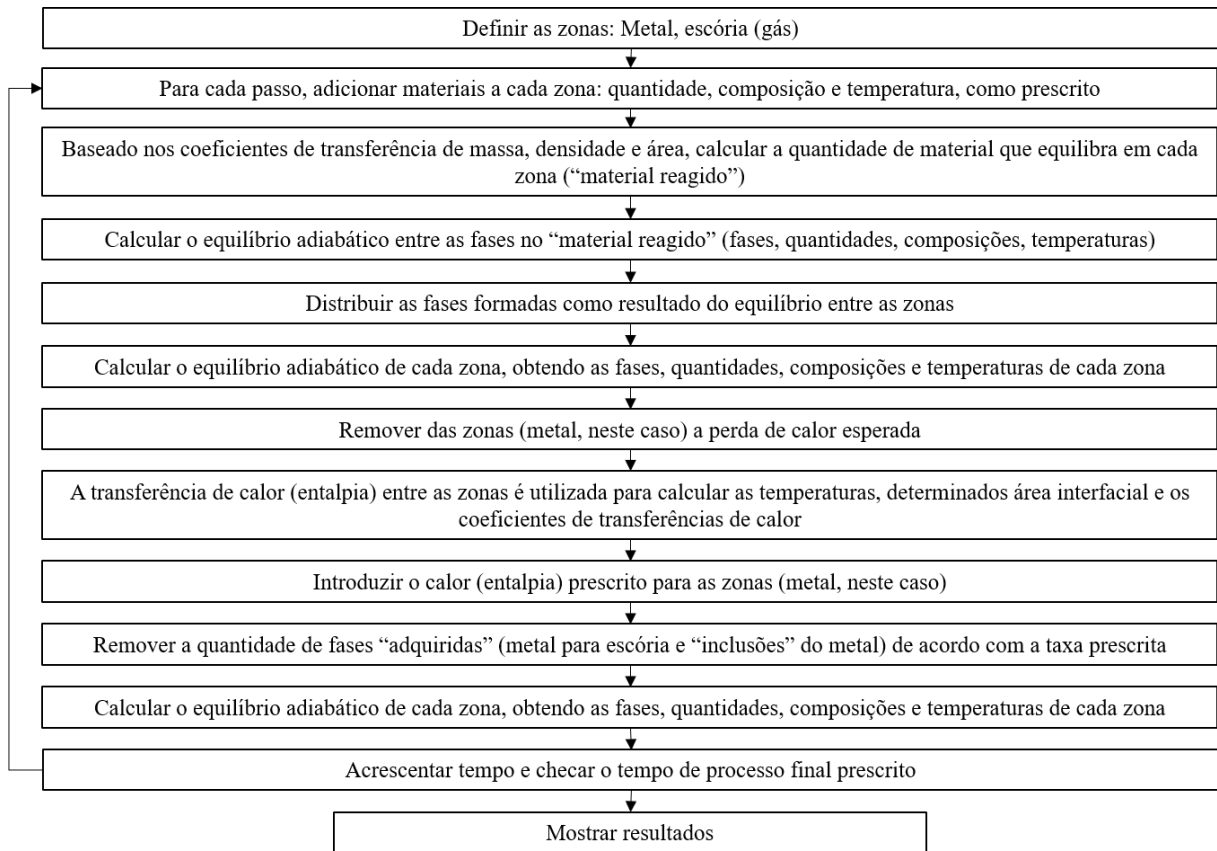


Fonte: Adaptado de GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023).

Concluída a etapa de homogeneização, as fases resultantes são “redistribuídas” para o metal e para a zona de escória, e uma nova temperatura é calculada para cada zona. Esse ciclo se repete até que o tempo final de simulação seja atingido.

A Figura 44 apresenta um fluxograma resumido das etapas de cálculo no modelo EERZ implementado no *Process Metallurgy Module* do software Thermo-Calc®.

Figura 44 – Fluxograma da implementação do modelo EERZ no *Process Metallurgy Module* do software Thermo-Calc®.



Fonte: Adaptado de GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023).

A principal vantagem do modelo EERZ é permitir que apenas cálculos de equilíbrio sejam repetidos ao longo do tempo, simulando o efeito do transporte de massa.

Além das perdas e entradas de calor, o modelo também pode contemplar fenômenos adicionais, como a emulsificação da escória no metal, remoção de inclusões e incorporação de metais reduzidos a partir de óxidos na escória, por meio de coeficientes específicos que podem variar com o tempo.

No modelo, as adições feitas a cada fase são imediatamente incorporadas à respectiva região, uma vez que a cinética de dissolução ainda não está incorporada ao modelo. O intervalo de tempo de cada interação no modelo é ajustado automaticamente para limitar a variação máxima de temperatura a cada passo de cálculo. Limites adicionais podem ser estabelecidos como discutido adiante.

Embora o tratamento dos fenômenos de transferência de massa seja feito de modo relativamente simplificado, considera-se que a facilidade de uso e a adequação e consistência

dos dados termodinâmicos e o método de cálculo dos equilíbrios (isto é, emprego do método *CALPHAD*), compensam as limitações.

2.6 INCLUSÕES NÃO METÁLICAS

As inclusões não metálicas são inevitavelmente formadas durante a produção de aços. Elas exercem influência significativa tanto no processamento quanto nas propriedades finais do aço (PARK; ZHANG, 2020).

2.6.1 Classificação das inclusões não metálicas

De acordo com a revisão realizada por COSTA E SILVA (2018), as inclusões não metálicas são classificadas e compreendidas de várias maneiras, refletindo a evolução do conhecimento na área ao longo das últimas décadas. Com ênfase nos óxidos, o autor discute as seguintes formas de classificação:

2.6.1.1 Classificação por composição química

Esta classificação considera a natureza química da inclusão. Dessa forma, as inclusões não metálicas podem ser classificadas pela sua composição, como óxidos, sulfetos, entre outros.

Óxidos são formados pela reação de reoxidação direta ou oxigênio dissolvido com elementos como ferro e/ou desoxidantes como silício, manganês e alumínio, enquanto sulfetos resultam principalmente da precipitação de enxofre residual no aço, frequentemente durante a solidificação.

2.6.1.2 Classificação por estágio de formação (em relação à solidificação)

Esta classificação considera o momento em que ela se forma em relação à solidificação do aço.

- **Inclusões primárias:** São as inclusões que se formam antes do início da solidificação do aço líquido. Normalmente, em aços, as inclusões primárias são óxidos, podendo ser também nitretos. Em princípio, é possível remover essas inclusões do aço líquido. A nucleação dessas inclusões é geralmente rápida quando os desoxidantes são

adicionados. Inclusões primárias que se formam e crescem no líquido podem ter crescimento em diferentes morfologias e podem aglomerar devido a colisões.

- **Inclusões secundárias:** São as inclusões que se formam após o início da solidificação do aço. Estas inclusões só podem ser controladas e/ou modificadas para ter o menor efeito prejudicial possível no produto, uma vez que não se pode removê-las. A morfologia das inclusões secundárias pode ser especialmente influenciada por reações que ocorrem durante sua precipitação.

2.6.1.3 Classificação pela origem

- **Inclusões Endógenas:** São aquelas que se originam do próprio processo de fabricação do aço, como os óxidos e sulfetos resultantes das reações dentro do metal líquido.
- **Inclusões Exógenas:** São aquelas que se originam de fontes externas ao aço fundido, como fragmentos de refratários, escória arrastada, ou aquelas resultantes da reoxidação pelo contato com o ar e da escória arrastada interagindo com o metal líquido. O autor salienta que, no aço moderno, a contribuição de fontes exógenas diminuiu significativamente. Além disso, um volume de material "exógeno" raramente sobrevive por muito tempo no aço sem sofrer uma reação extensiva com o metal fundido, o que pode mudar significativamente sua natureza.

2.6.1.4 Classificação pelo tamanho

COSTA E SILVA (2018) adverte que esta classificação é difícil de aplicar, pois frequentemente os tamanhos de separação são definidos arbitrariamente.

- **Macro inclusões:** São as inclusões grandes o suficiente para causar falha imediata do produto, seja durante o processamento ou durante o uso.
- **Micro inclusões:** São todas as outras inclusões que não se enquadram na definição de macro inclusões.

2.6.2 Efeitos das inclusões sobre as propriedades

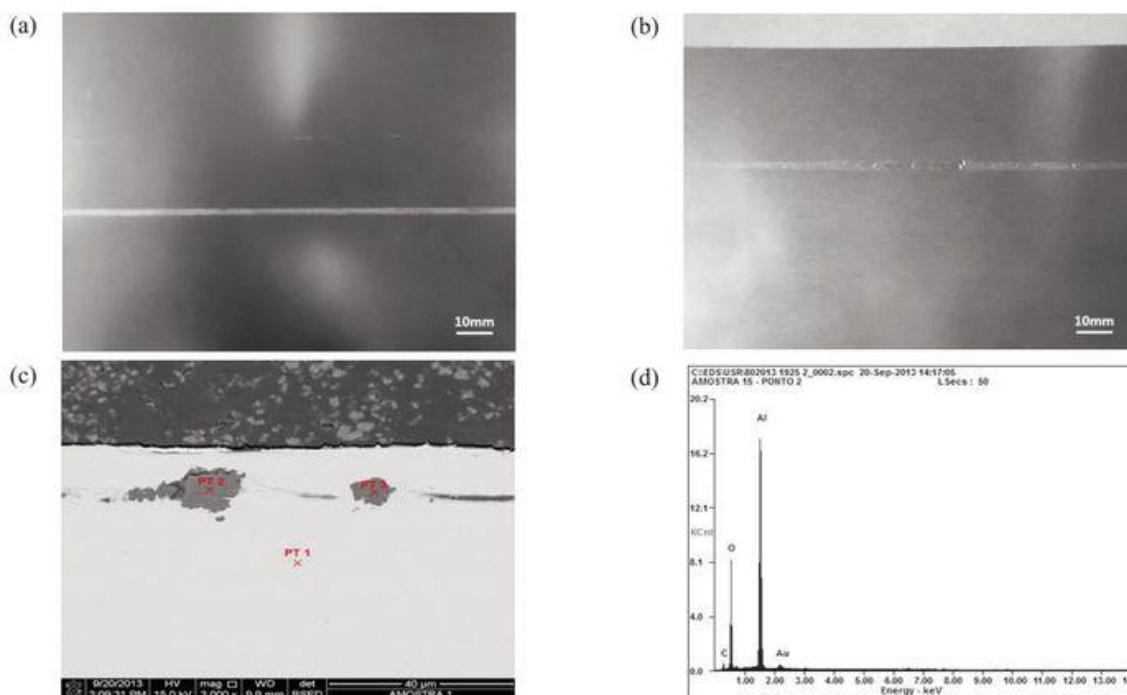
A presença de inclusões duras, geralmente compostas por alumina ou outras com alto teor de alumínio, compromete o processo de laminação a quente, podendo resultar em maior

quantidade de material descartado e impactar negativamente propriedades como ductilidade à tração e tenacidade, conforme observado por PRETORIOUS e OLTMANN (2011).

As inclusões apresentam ligações iônicas, covalentes ou mistas, segundo COSTA E SILVA (2019), o que lhes confere fragilidade à temperatura ambiente e fraca adesão à matriz metálica. A interface entre a inclusão e o aço, geralmente, apresenta baixa ou nenhuma resistência mecânica. Isso faz com que, sob tensão, a deformação do metal possa levar à formação de vazios e à separação entre a inclusão e a matriz, em muitos casos. No caso de inclusões duras, como a alumina, é comum que elas se fraturem e se redistribuam durante a conformação a quente.

Segundo YANG *et al.* (2014), as inclusões podem variar em tamanho e volume de forma a afetar propriedades como ductilidade, tenacidade, resistência à fadiga, resistência à corrosão, usinabilidade e acabamento superficial para galvanização. O aumento de inclusões que não se deformam pode elevar a quantidade de sucateamento na laminação, devido, por exemplo, a defeitos com ou sem perfuração (ver Figura 45).

Figura 45 – (a) e (b) Defeitos, em produtos laminadas a frio, causados por inclusões de alumina (sem e com perfuração, respectivamente). (c) Seção transversal da região com defeito examinada por MEV (elétrons retroespalhados). (d) Espectro de EDS de inclusão grande de alumina PT2 na imagem (c). Todas as inclusões observadas na figura têm espectros semelhantes, segundo os autores.



Fonte: Adaptado de BATISTA, MARTINS e COSTA E SILVA (2017).

Por isso, controlar a quantidade e o tipo dessas inclusões é fundamental para viabilizar aplicações mais exigentes. A limpidez do aço envolve não apenas controlar a quantidade média de inclusões no aço, mas também evitar inclusões com tamanho superior ao crítico (ZHANG; THOMAS, 2003).

2.7 CINÉTICA DA DESOXIDAÇÃO

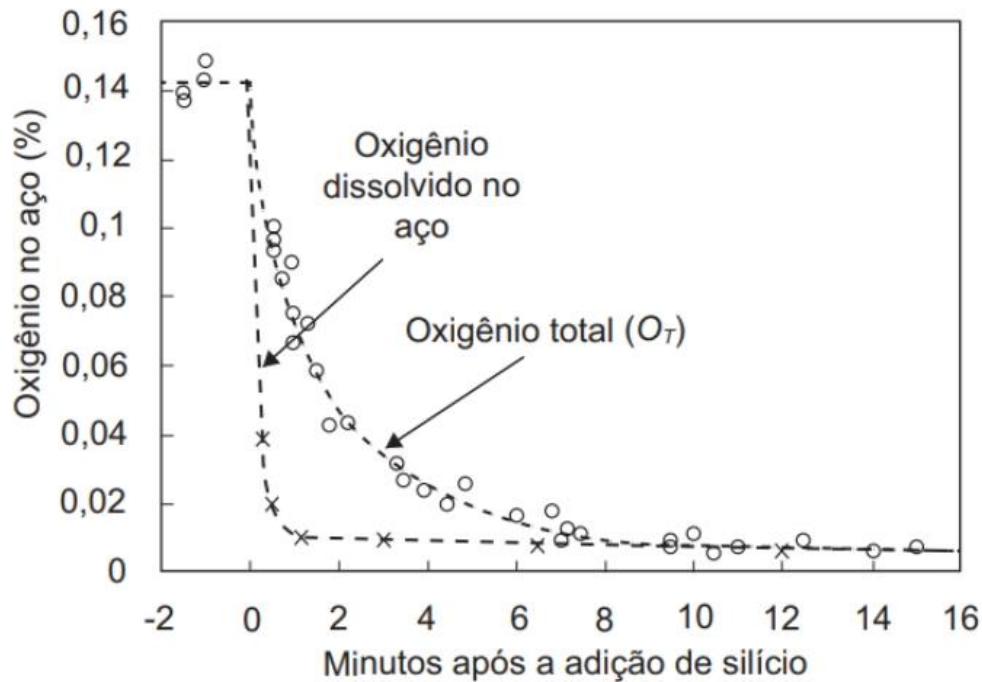
2.7.1 Cinética da nucleação

O início da formação de boa parte das inclusões não metálicas se dá após o refino primário e a adição de desoxidantes. A partir disso, as inclusões são nucleadas, precipitam e crescem, controladas principalmente por difusão do elemento desoxidante e do oxigênio.

Em processos de refino de aços, as barreiras de nucleação são, em geral, rapidamente vencidas pela nucleação heterogênea sob vários substratos (RIOS; PADILHA, 2007) que podem estar presentes no aço (por exemplo, inclusões e escória emulsificada). Assim, por exemplo, em desoxidação, tanto por silício como por alumínio, industrialmente não se observa retardo causado pela nucleação (COSTA E SILVA, 2018).

Embora a cinética da nucleação dos óxidos na desoxidação seja rápida, conforme ilustra a Figura 46, não é suficiente para, por si só, garantir a limpidez do aço. Para isso, é necessário que as inclusões formadas sejam removidas com eficiência, o que depende de condições adequadas para seu coalescimento, transporte e incorporação à escória da panela (COSTA E SILVA, 2023).

Figura 46 – Redução do teor de oxigênio dissolvido e do teor de oxigênio total no aço após a adição de desoxidante. A queda brusca do teor de oxigênio dissolvido indica a rápida nucleação das partículas de óxido. A queda lenta do teor de oxigênio total indica a dificuldade na remoção das partículas.

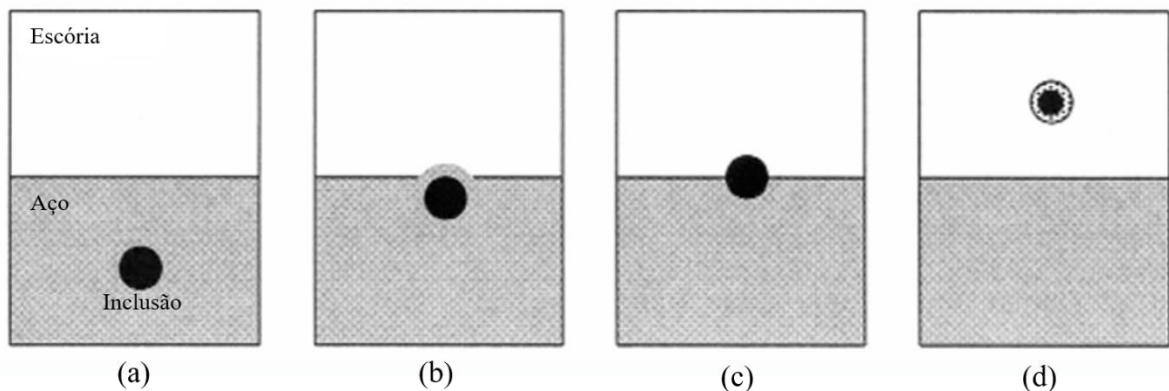


Fonte: COSTA E SILVA (2023).

2.7.2 Cinética da eliminação das inclusões

A remoção das inclusões não metálicas envolve nucleação, aglomeração, transporte até a interface metal-escória e dissolução na escória, conforme Figura 47.

Figura 47 – Remoção de inclusões por meio da absorção pela escória. As figuras ilustram: (a) transporte até a interface, (b) e (c) ruptura do filme e passagem para a escória, e (d) dissolução na escória.



Fonte: Adaptado de SHANNON *et al.* (2004).

A agitação do banho metálico desempenha papel central nesse processo, pois promove a colisão e a aglomeração de partículas menores, facilitando seu transporte até a escória (STEINMETZ; LINDENBERG, 1976). A frequência e a intensidade desses choques dependem da vazão do gás injetado ou do grau de turbulência, que podem intensificar a coalescência das inclusões (COSTA E SILVA, 2023).

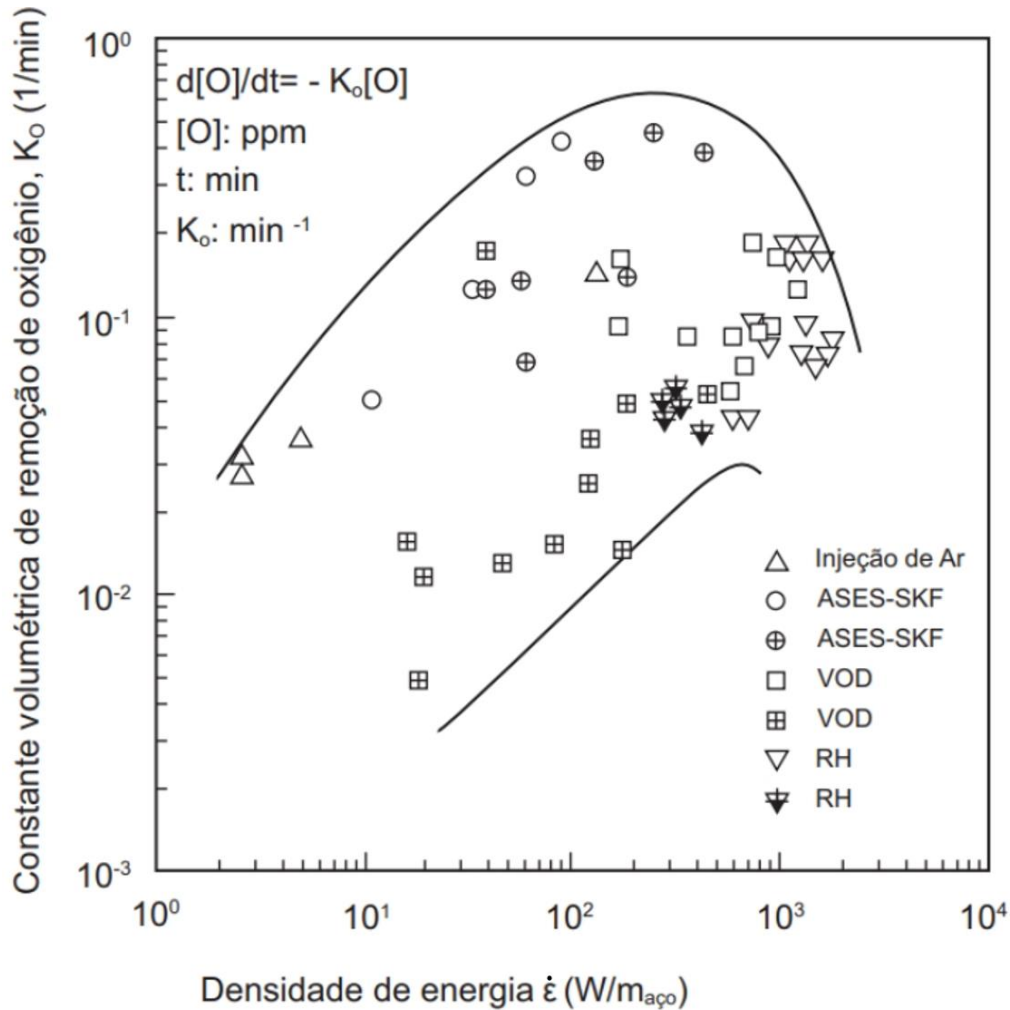
Assim, a eficiência da remoção de inclusões está associada não apenas às reações químicas no banho, mas também às condições operacionais. Atualmente, a escolha do processo leva em conta fatores como teor de oxigênio residual, dificuldade de remoção dos óxidos e efeito das inclusões remanescentes sobre o desempenho do aço, para orientar a seleção do refino secundário na aciaria (YIN; SHIBATA; EMI; SUZUKI, 1997; SHIBATA *et al.*, 1998).

Além da agitação do banho, geralmente fator predominante, o arraste das inclusões por bolhas de gás crescentes em direção à escória também influencia o transporte das inclusões no banho metálico. Entretanto, em muitos processos realizados na panela, as bolhas geradas são frequentemente grandes demais para remover uma quantidade significativa de inclusões, a menos que se utilize um volume substancial de gás. Cálculos indicam que essa remoção é eficaz apenas em regiões onde a velocidade do aço líquido é elevada e onde é possível a formação de bolhas finas (COSTA E SILVA, 2018).

O aumento da intensidade da agitação eleva a constante cinética de remoção de inclusões, normalmente medida pela redução do teor de oxigênio total (ENH; LINDSKOG, 1975; COSTA E SILVA, 2018). Além disso, a operação em regime de jato melhora a eficiência de mistura e reduz o desgaste dos revestimentos refratários (OETERS *et al.*, 1988).

Por outro lado, a agitação excessiva pode causar emulsificação da escória e reoxidação, tanto pela escória quanto pela atmosfera, gerando novas inclusões (ZHANG; THOMAS, 2003; COSTA E SILVA, 2018). ZHANG e THOMAS (2003) demonstraram esse compromisso na Figura 48, mostrando a constante volumétrica de remoção de oxigênio, K_0 (min^{-1}), em função da energia de agitação \dot{e} ($\text{W}/\text{m}_{\text{aço}}$).

Figura 48 – Relação entre a constante volumétrica de remoção de oxigênio do banho e a energia de agitação, para diversos processos. As linhas “sólidas” são envelopes propostos por ZHANG e THOMAS (2003).



Fonte: COSTA E SILVA (2023).

A constante volumétrica de remoção de oxigênio do banho (K_0) é ajustada a partir de uma relação entre o teor de oxigênio total no instante t ($[O]_t$) e o teor de oxigênio total inicial ($[O]_0$) no metal e é calculada através da Equação 42.

$$\ln \left(\frac{[O]_t - [O]_{eq}}{[O]_0 - [O]_{eq}} \right) = -K_0 t \quad (42)$$

Observa-se que a equação apresentada na Figura 48 por ZHANG e THOMAS (2003) é o balanço de massa de oxigênio expresso de forma diferencial, que integrado gera a Equação 42, supondo $[O]_{eq}$ igual a zero.

Observa-se que as linhas envoltórias propostas por ZHANG e THOMAS (2003) na Figura 48 indicam que a taxa de redução do oxigênio total (e, portanto, da remoção das inclusões de óxidos primários) em função da energia de agitação, atinge um valor máximo, e,

a partir desse ponto, o aumento da energia de agitação tende a reduzir a redução do teor de oxigênio total, seja devido ao aumento de reoxidação ou a emulsificação da escória. Assim, existiria uma energia de agitação ideal que maximizaria a remoção de inclusões de óxidos.

2.8 MODELOS PARA O REFINO SECUNDÁRIO

2.8.1 Modelos de cinética clássica para o refino secundário

2.8.1.1 Modelo de fluxos acoplados de ROBERTSON, DEO e OHGUCHI (1984)

O modelo de fluxos acoplados parte do princípio de que os fluxos na interface devem estar balanceados. Essa é uma premissa usual, uma vez que não pode haver acúmulo nem consumo de massa na interface. Tal condição permite eliminar as concentrações ou potenciais químicos da interface da formulação matemática dos fluxos.

Ao formular as equações de fluxo na interface metal-escória, considerando que o fluxo de saída do metal deve ser igual ao fluxo de entrada na escória para os componentes metálicos, os autores assumiram que, quando há n metais sendo transferidos entre o banho e a escória, o fluxo pode ser descrito de forma geral pela Equação 43 (ROBERTSON; DEO; OHGUCHI, 1984).

$$\sum J_{fora\ do\ metal} = \sum J_{dentro\ da\ escoria} \quad (43)$$

No modelo de ROBERTSON, DEO e OHGUCHI (1984), foram consideradas as transferências de Ca, Fe e Si entre metal e escória.

2.8.1.2 Modelo de GRAHAM e IRONS (2009)

GRAHAM e IRONS (2009) apresentaram um modelo cinético integrado para o controle avançado do processo de refino em panela, com foco na previsão e otimização de reações acopladas entre escória e metal, incluindo etapas cruciais como dessulfuração, desoxidação e ajuste da composição química do aço. O modelo é baseado no trabalho de ROBERTSON, DEO e OHGUCHI (1984), e assume que a cinética dessas reações é governada pelo transporte de massa, e que há "equilíbrio local" nas interfaces reativas, onde se acoplam conceitos de transferência de massa e equilíbrio termodinâmico, discutidos nas Seções 2.3 e 2.5.

Os autores realizaram o ajuste do modelo com base dados industriais coletados na ArcelorMittal Dofasco Inc., envolvendo 41 corridas de refino secundário em um forno panela de 165 toneladas, abrangendo diferentes qualidades de aço e condições operacionais (GRAHAM; IRONS, 2009).

O modelo simulou as transformações na composição do aço e da escória ao longo do tempo, demonstrando boa concordância com os dados experimentais para variáveis como o teor de oxigênio dissolvido, conteúdo de FeO na escória, razão de partição do enxofre (L_s) e a evolução de elementos como S, Si, Mn, Al e Ti no metal, e SiO₂, CaO, Al₂O₃, FeO, MnO, MgO e TiO₂ na escória (GRAHAM; IRONS, 2009).

Para descrever a energia de agitação, os autores utilizaram a equação derivada por NAKANISHI, FUJII e SZEKELY (1975) em função vazão molar de gás, \dot{n} . O coeficiente de transporte de massa no aço (em m/s) é obtido experimentalmente através da Equação 44.

$$k_m = 0,006\dot{\varepsilon}^{1,4} \quad (44)$$

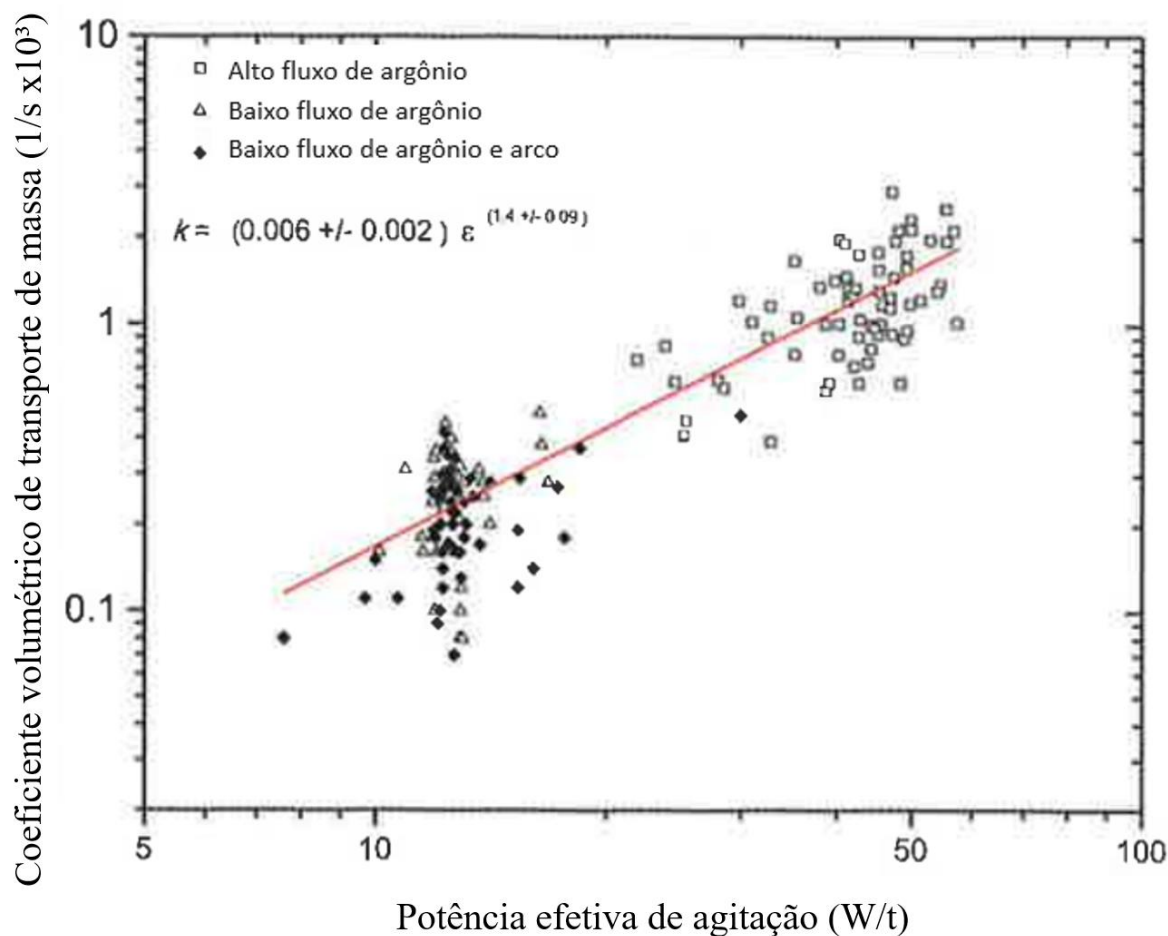
Já a energia de agitação, apresentada por TURKDOGAN (1996), é expressa em outras unidades em relação à Equação 32 (NAKANISHI; FUJII; SZEKELY, (1975)), mas representa a mesma relação física, conforme mostrado na Equação 45.

$$\dot{\varepsilon} = \left(\frac{\dot{n}RT}{M}\right) \ln\left(\frac{P_{fundo}}{P_0}\right) \quad (45)$$

Onde, M representa a massa de aço em toneladas (t), P_0 , a pressão na superfície do banho (em atm) e P_{fundo} a pressão total no fundo da panela (em atm).

Um dos aspectos centrais do modelo é a aplicação da razão entre os coeficientes de transporte de massa na escória e no metal (k_s/k_m), utilizada para descrever a cinética das reações interfaciais. Essa relação é ajustada com base em dados experimentais e condições de agitação, sendo considerada um parâmetro importante para otimização do modelamento dos processos de dessulfuração e desoxidação. O artigo apresenta o gráfico da Figura 49, que mostra a influência da agitação (por injeção de gás e arco elétrico) sobre o coeficiente volumétrico de transporte de massa (Ak/V).

Figura 49 – Relação entre coeficiente volumétrico de transporte de massa e a agitação, conforme Equação 43.



Fonte: Adaptado de GRAHAM e IRONS (2009).

É possível perceber, pela análise da dispersão das medidas da Figura 47, que a relação ajustada pelos autores é coerente com os dados experimentais.

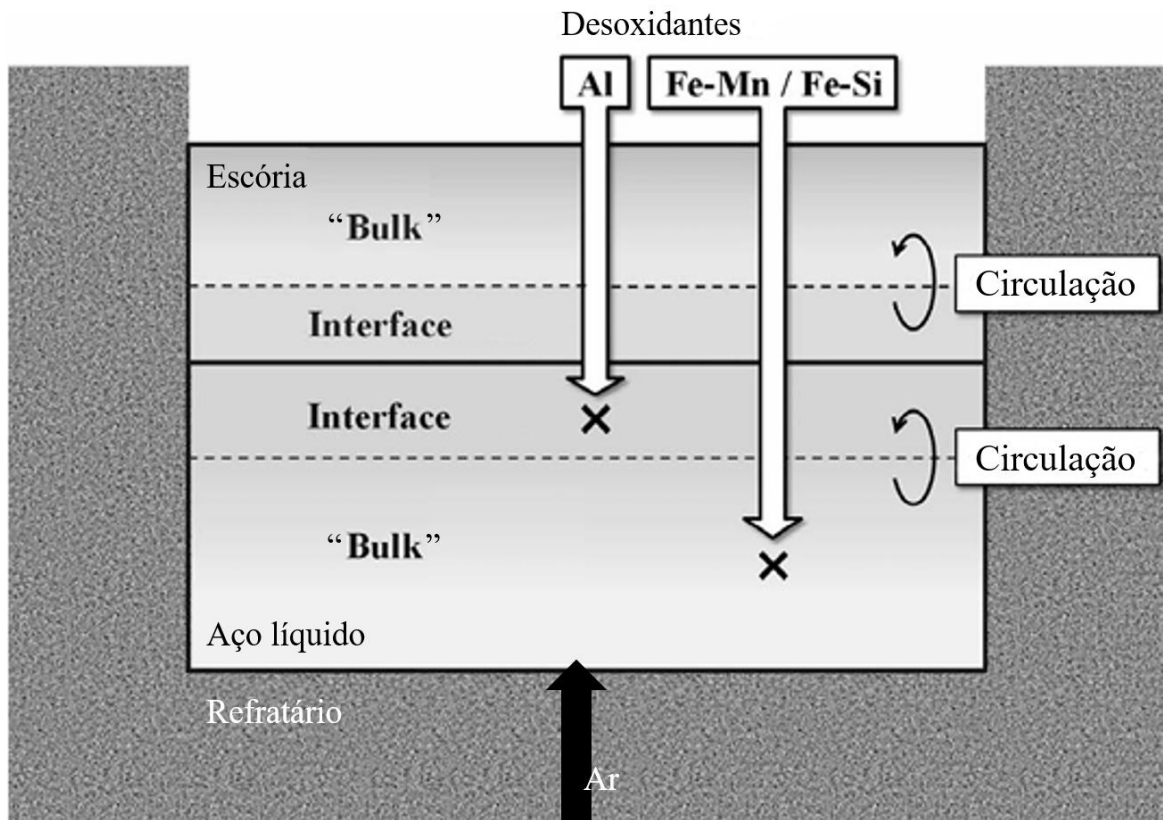
2.8.1.3 Modelo de HARADA e colaboradores (2013)

HARADA *et al.* (2013) desenvolveram um modelo cinético abrangente com o objetivo de prever as mudanças na composição do aço líquido, da escória e das inclusões durante o processo de refino em panela, com ênfase no controle da composição das inclusões. O trabalho foi dividido em duas partes: a primeira aborda os fundamentos e a aplicação do modelo, enquanto a segunda trata da otimização de parâmetros e das estratégias para controle da composição das inclusões.

Os autores desenvolveram a modelagem, no software FactSage®, propondo um sistema que divide as fases, metal e escória, em zonas de volume (*bulk*) e interface (duas porções em

cada fase, sendo dois “reatores independentes”) (ver Figura 50). O volume da região de interface troca elementos químicos com o volume da região de interface da outra fase por meio de equações de fluxo apresentadas por HARADA *et al.* (2013). O modelo ainda incorpora a circulação e mistura induzida por agitação com gás argônio.

Figura 50 – Esquema do modelo de cálculo.



Fonte: Adaptado de HARADA *et al.* (2013).

Uma vez que a Equação 46 representa a reação química de dissolução do metal e oxigênio como óxido na escória, os autores usaram o equacionamento de fluxos acoplados de ROBERTSON; DEO; OHGUCHI (1984) para determinarem a concentração de oxigênio na interface (Equação 47).



$$j_M = \left(\frac{k_m \cdot \rho_m}{(100M_M)} \right) \{ [\%M]^b - [\%M]^* \} = \left(\frac{k_s \cdot \rho_s}{(100MO_n)} \right) \{ (\%MO_n)_L^* - (\%MO_n)_L^b \} \quad (47)$$

Onde, j_M representa a densidade de fluxo molar do elemento M ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$); k_m e k_s representam os coeficientes de transporte de massa na camada de filme das fases de metal líquido e escória, em metros por segundos (m/s), respectivamente; ρ_m e ρ_s são as densidades do

metal líquido e da escória, expressas em quilogramas por metros cúbicos (kg/m^3), respectivamente; M_M e M_{MO_n} representam os pesos atômicos do metal (M) e peso molecular do óxido (MO_n), respectivamente; C , o número total de mols na fase de escória líquida; Os sobrescritos “ b ” e “ $*$ ” indicam as concentrações em massa e na interface, respectivamente e o subscrito “ L ” indica escória líquida.

Nos cálculos, a composição de cada componente na fase de escória líquida é usada em vez da composição média das fases de escória líquida e sólida e os coeficientes de transporte de massa (k 's) dependem da constante de equilíbrio, dada pela Equação 48.

$$E_M = \frac{(\%MO_n)_L^*}{\{[\%M]^* \cdot a_O^{*n}\}} = \frac{100 \cdot C \cdot N_{MO_n} \cdot f_M \cdot K_M}{(\rho_s \cdot \gamma_{MO_n})} \quad (48)$$

Sendo, a_O , a atividade de oxigênio; f_M , o coeficiente de atividade do metal (M); K_M a constante de equilíbrio da Equação 44; e, γ_{MO_n} , o coeficiente de atividade de MO_n .

A Equação 49 expressa a neutralidade elétrica e indica que as densidades de fluxo molar totais de cátions e ânions são assumidas como iguais.

$$\sum j_M = 0 \quad (49)$$

Onde, j_M representa a densidade de fluxo molar do elemento M , expressa em $\text{mol/m}^2 \cdot \text{s}$.

Entre a região interface e *bulk* de cada fase, há mistura a cada Δt .

O tempo de mistura ideal, t_m , é calculado em função da energia de agitação usando a Equação 50, e é dado em segundos (s).

$$t_m = 100 \left\{ \frac{(d_v^2/h_v)^2}{\dot{\epsilon}} \right\}^{0,337} \quad (50)$$

Onde, d_v é o diâmetro do banho e h_v a profundidade de injeção e do banho, ambas em metros (m).

Os autores assumiram que as taxas de circulação são constantes e dependentes da agitação com o gás argônio. A taxa de circulação da fase de aço fundido foi calculada usando a Equação 51.

$$v_m = \frac{W_m}{3t_m} \quad (51)$$

Nesta equação, assumiram que em três circulações as duas regiões se homogeneizam (para o caso de não haver adições, nem reações).

Na fase de escória, a taxa de circulação foi calculada usando a Equação 52, por meio da razão entre as massas de aço fundido e escória.

$$v_s = v_m \times \left(\frac{W_s}{W_m} \right) \quad (52)$$

Sendo v_m e v_s são as taxas de circulação do aço fundido e da escória, respectivamente, em toneladas por segundos (t/s); e, W_m e W_s são as massas do aço fundido e da escória, respectivamente, em toneladas (t).

Com isso, adicionaram o alumínio no volume *steel interface* e o silício e o manganês no volume *steel bulk*, introduzindo uma “não homogeneidade total” do aço e da escória. Há um “ C_{bulk} ” de cada um dos quatro volumes. Sendo assim, as duas fases não se mostraram perfeitamente uniformes com “ C_{bulk} ”.

O modelo assumiu que a etapa limitante das reações é a transferência de massa, controlada pelos coeficientes de transporte de massa: k_m (metal) e k_s (escória). A razão k_s/k_m igual a 1/10 é utilizada como parâmetro crítico para descrever a cinética do processo e prever a composição das inclusões.

A motivação central do estudo decorre da constatação de que modelos baseados exclusivamente em equilíbrio termodinâmico não conseguem explicar certos fenômenos observados na prática industrial, como a formação de espinélio ($MgO \cdot Al_2O_3$) mesmo na ausência de adições diretas de magnésio.

O teste foi realizado com base em dados operacionais de uma corrida de 165 toneladas e os resultados foram comparados aos de GRAHAM e IRONS (2009), comentado anteriormente na Seção 2.8.1.2. Os resultados simulados demonstraram boa concordância com os dados observados, tanto na evolução da composição do metal (Mn, Si, Al, Mg, Ca) e da escória (CaO, Al_2O_3 , MgO, SiO_2 , FeO, MnO), quanto na formação e transformação das inclusões ao longo do tempo. O modelo foi capaz de prever a transformação de inclusões de alumina em espinélio, além de indicar condições operacionais que favorecem a supressão dessas fases indesejadas, como o tratamento com cálcio, a redução da quantidade de alumínio, o controle do teor de MgO na escória e a diminuição da basicidade da escória.

Por fim, os autores compararam os resultados a diagramas de estabilidade de fases para inclusões à base de MgO, Al_2O_3 e espinélio, apresentando boa concordância. O modelo de HARADA *et al.* (2013) se destaca na previsão da evolução composicional do sistema e composição e morfologia das inclusões.

2.8.1.4 Modelo de SCHELLER E SHU (2014)

SCHELLER e SHU (2014) abordam o controle de inclusões não metálicas durante o tratamento metalúrgico em panela (*ladle treatment*), com o objetivo de otimizar os processos em panela, visando controlar a formação, transformação e remoção dessas inclusões.

Os autores destacam a importância de compreender a evolução das inclusões ao longo do tratamento. Isso porque embora muitas delas se formem logo após a adição de elementos de liga e a desoxidação do aço, suas composições continuam a se modificar em função de reações com elementos adicionados (como cálcio e magnésio), bem como por interações na interface aço-escória.

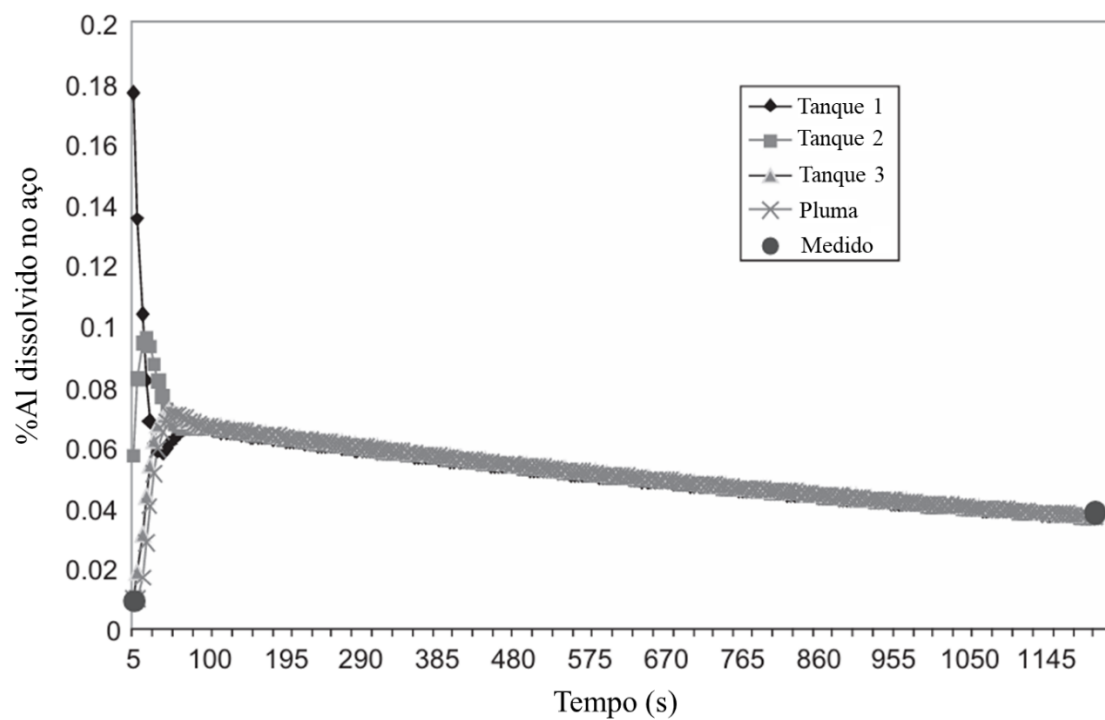
A validação do modelo foi realizada com base em dados de corridas (de 210 toneladas de aço microligado, e, de 30 toneladas de aço resistente ao calor). Os autores não mencionam exatamente quantas corridas foram utilizadas. Amostras de aço, escória e inclusões foram coletadas e analisadas ao longo do processo, possibilitando a comparação com os resultados previstos pela simulação.

SCHELLER e SHU (2014) adotaram parâmetros experimentais específicos, incluindo os coeficientes de transporte de massa: $k_m = 0,002$ m/s, para o aço e $k_s = 0,001$ m/s, para a escória, e, portanto, uma razão $k_s/k_m = 0,5$. Percebe-se que são os mesmos coeficientes de transporte de massa para todas as espécies de cada fase, o que representa uma limitação. Além disso, os autores não esclarecem se foram feitos ajustes para determinarem tais coeficientes, ou, se estes foram escolhidos com base em outro trabalho.

Os autores defendem que a validação demonstrou boa concordância entre as previsões do modelo (que considerou a panela como sendo dividida em quatro regiões chamadas de “tanques”, sendo um deles a pluma gás-metal) e os dados experimentais, tanto em relação à composição do aço (incluindo teores de Al e atividade de oxigênio) quanto à evolução da composição da escória.

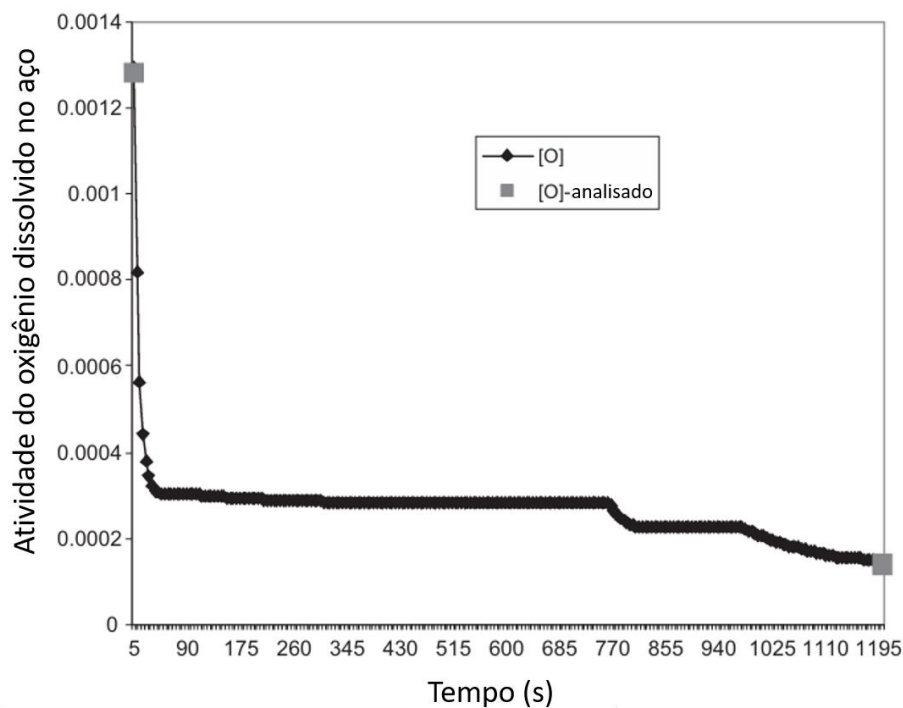
As Figuras 51, 52 e 53 apresentam os resultados de SCHELLER e SHU (2014).

Figura 51 – Comparação entre o teor de alumínio dissolvido calculado pelo modelo em cada uma das regiões (ver texto para discussão) durante o tratamento da panela e o valor medido no início e no fim de uma corrida industrial.



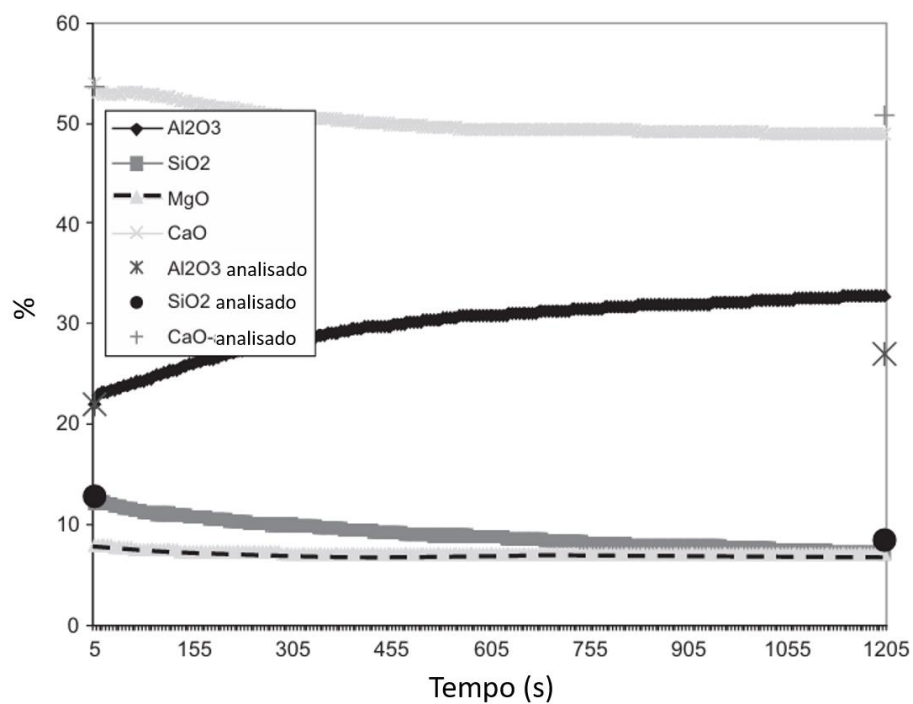
Fonte: Adaptado de SCHELLER e SHU (2014).

Figura 52 – Comparação entre a atividade de oxigênio calculada e a medição industrial durante o tratamento da panela.



Fonte: Adaptado de SCHELLER e SHU (2014).

Figura 53 – Comparação entre a composição química calculada da escória e as composições analisadas industrialmente durante o tratamento da panela.



Fonte: Adaptado de SCHELLER e SHU (2014).

É possível perceber que as previsões de alumínio e oxigênio dissolvidos no metal foram coerentes com os valores medidos experimentalmente, por outro lado, para Al_2O_3 e CaO , o modelo apresentou certo desvio.

Além disso, é difícil avaliar a capacidade de previsão do modelo uma vez que um único estudo de caso, em que o resultado do modelo é comparado à realidade, foi apresentado pelos autores.

A tabela 6 resume as principais características e contribuições dos trabalhos mencionados.

Tabela 6 – Principais características e contribuições dos artigos mencionados, com abordagens similares utilizando modelos que integram transferência de massa, termodinâmica e cinética, no contexto do refino em panela.

Aspecto	GRAHAM e IRONS (2009)	HARADA et al. (2013)	SCHELLER e SHU (2014)
Observação	Relação de k_s e k_m ajustada com ênfase na agitação e controle operacional	Foco no controle de inclusões	Foco no controle e evolução de inclusões
k_s/k_m	0,05 a 0,14 para FeO e MnO e 0,01 a 0,02 para SiO_2	0,01 a 0,1	0,5

Fonte: O autor (2025).

Avaliações focadas em tópicos específicos de modelagem estão amplamente disponíveis (CONEJO, 2020). Os modelos variam de modelo de fluxos acoplados muito simples para software escrito especificamente para combinar cálculos de CFD e modelos termodinâmicos para aplicação nas condições da panela.

2.8.2 Modelos EERZ para o refino secundário

2.8.2.1 Modelos de simulação que englobam o vazamento

2.8.2.1.1 Modelo proposto por Dali You e colaboradores

Dali You e colaboradores (YOU *et al.*, 2021) desenvolveram um modelo para simular o vazamento de aço do conversor LD para a panela de aço, com ênfase nas reações que ocorrem durante o vazamento. Os autores defendem que o vazamento é frequentemente tratado como

uma “caixa-preta”, devido à limitação de informações em tempo real. Nesse contexto, a simulação computacional surge como uma alternativa para prever as transformações do aço, da escória e das inclusões.

O modelo proposto integra modelos metalúrgicos a um banco de dados termodinâmico, utilizando a biblioteca *ChemApp* para os cálculos, em conjunto com o banco de dados FactSage® e o método EERZ, discutido na Seção 2.5.7. Além disso, considera reações de equilíbrio tanto no aço (aço/inclusão/desgaste do revestimento) quanto na escória (escória líquida/adições/desgaste do revestimento). Também incorpora práticas típicas do processo de vazamento, como a adição de ferroligas e formadores de escória, o arraste de escória do BOF, a captação de ar atmosférico e a flotação de inclusões para a interface.

As principais variáveis cinéticas consideradas no modelo são:

- Coeficiente de transporte de massa no aço: considerado o mesmo para todas as espécies no metal e ajustado a partir de dados industriais;
- Coeficiente de transporte de massa na escória: considerado o mesmo para todas as espécies na escória e assumido como sendo 1/10 do coeficiente de transporte de massa do aço;
- Taxa de flotação de inclusões: calculada com base em valores medidos de oxigênio total e teor de alumínio dissolvido;
- Taxa de dissolução dos formadores de escória: inicialmente estimada como 1 kg/s para todos os formadores, sendo uma aproximação preliminar;
- Taxa de dissolução das ligas: definida individualmente para cada liga, com valores iniciais de 6 kg/s para o alumínio e 1,5 kg/s para as demais ligas, também como estimativas iniciais;
- Taxas de adição de óxidos devido desgaste do revestimento: considerada para o aço e para a escória, mas, não calibradas;
- Taxas de absorção de ar: oxigênio e nitrogênio absorvidos pelo jato e pelo banho, também não calibradas. Os autores indicaram que essa calibração seria realizada em trabalhos futuros;
- Rendimento de ligas: ajustada conforme a fração efetivamente dissolvida no aço.

Nota-se que adotar um mesmo coeficiente de transporte de massa para todas as espécies em uma fase constitui uma limitação. Além disso, destaca-se que o rendimento de ligas é uma constante arbitrária introduzida empiricamente, e, talvez não necessária, uma vez que os autores

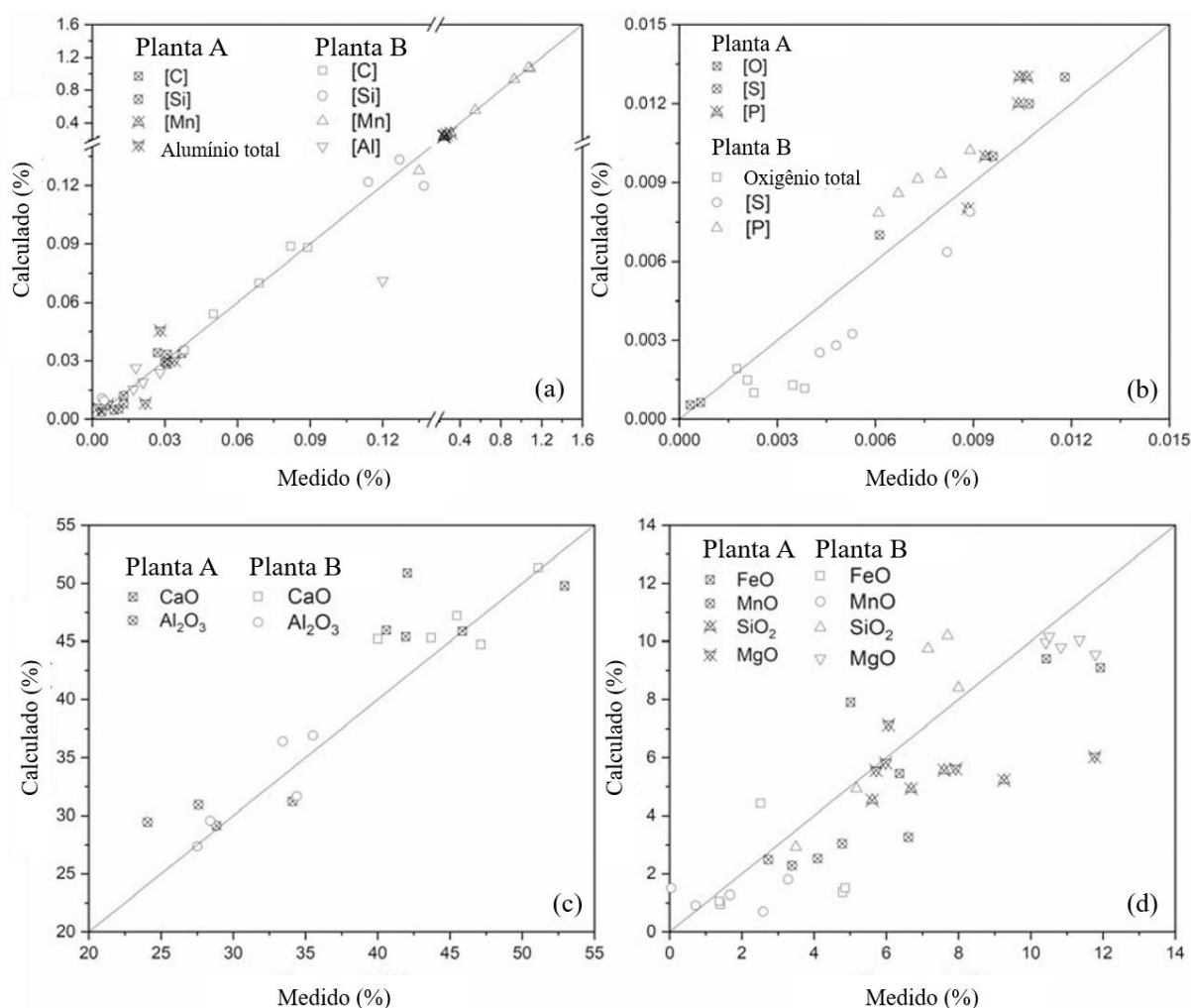
consideram as fases metal e escória. As adições realizadas ou são dissolvidas no aço ou são transportadas e absorvidas pela escória.

Durante o transporte e o período de espera antes do refino em *LF*, as adições ainda não dissolvidas continuam reagindo/dissolvendo à mesma taxa observada durante o vazamento, mas as taxas de transferência de massa e de flotação de inclusões são reduzidas a 20% dos valores usados para o vazamento.

A validação do modelo foi realizada com base em dados industriais de 10 corridas provenientes de dois fornos, comparando-se as composições previstas de aço e escória com as medições realizadas antes do início do refino em forno panela. Parâmetros como os coeficientes de transporte de massa e os rendimentos das ligas foram ajustados individualmente para cada corrida. As simulações foram realizadas utilizando os valores médios desses parâmetros ajustados, com os dados experimentais.

Como estudo de caso detalhado, os autores analisaram a evolução das composições de aço, escória (Figura 54), e inclusões ao longo do tempo em uma corrida específica da Planta B.

Figura 54 – Comparação entre valores previstos e medidos antes do refino em LF: (a) [C], [Si], [Mn], e [Al], (b) [O], [S], e [P] no aço (valores dissolvidos indicados por “[]”); (c) CaO e Al₂O₃, e, (d) FeO, MnO, SiO₂ e MgO na escória, respectivamente.



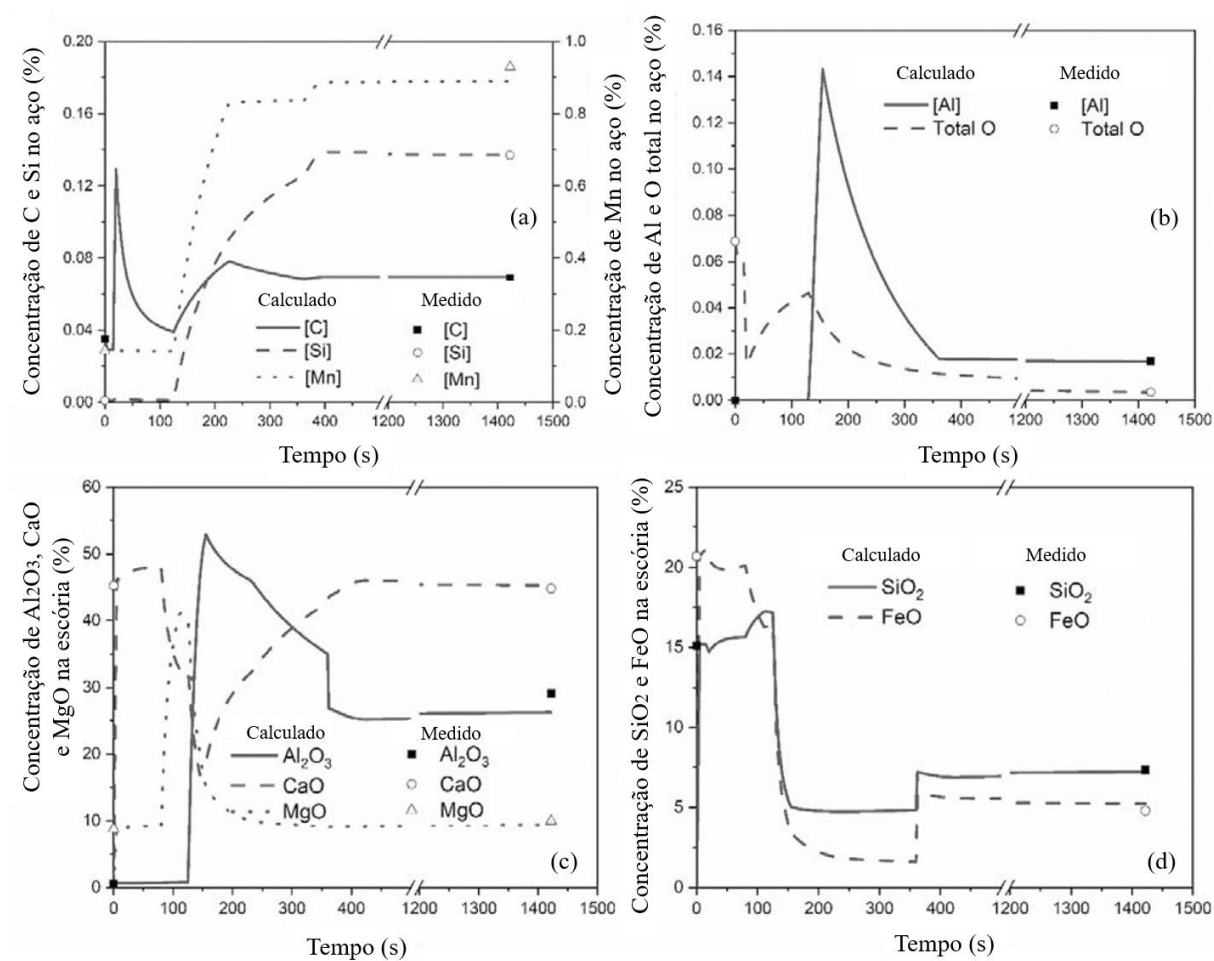
Fonte: Adaptado de YOU *et al.* (2021).

Observa-se que, no gráfico identificado como (a) da Figura 53, a escolha da escala dos eixos (até 1,6%) foi necessária para acomodar os valores de manganês. No entanto, a percepção da dispersão dos elementos seria melhor com os elementos divididos em faixas e com o acréscimo de uma barra de erro. Assim, os pontos parecem estar mais próximos da linha de concordância do que realmente estão. Uma análise mais adequada poderia ser obtida por meio de gráficos separados ou com eixos ajustados a cada faixa de concentração ou elemento, de modo a evidenciar de forma mais clara a variabilidade da predição do modelo.

Os gráficos da Figura 55 apresentam boa aderência do modelo aos dados experimentais, apesar de serem de apenas uma única corrida e não ser possível a avaliação das demais. Com

isso, uma análise mais adequada seria possível com a disponibilização por parte dos autores dos gráficos de evolução de composições de todas as corridas simuladas.

Figura 55 – Evolução das composições durante o vazamento e o transporte: (a) [C], [Si] e [Mn], (b) [Al] e oxigênio total no aço (valores dissolvidos indicados por “[]”); (c) Al_2O_3 , CaO e MgO, (d) FeO e SiO_2 na escória, respectivamente.



Fonte: Adaptado de YOU *et al.* (2021).

Os autores previram o acoplamento deste modelo ao modelo do processo de refino LF, ampliando sua aplicabilidade e precisão na simulação completa do tratamento secundário do aço.

2.8.2.1.2 Modelo proposto por Livia Goulart, José Adilson Castro e André Costa e Silva

Livia Goulart, José Adilson Castro e André Costa e Silva (GOULART; CASTRO; COSTA E SILVA, 2023) descreveram o desenvolvimento e a aplicação de um modelo termodinâmico computacional *EERZ*, com o objetivo de otimizar o processo de refino de aços. Esse modelo foi aplicado especificamente ao processo de vazamento e refino em forno panela, empregado na produção de aços para perfis leves (caracterizados por teores médios de carbono, manganês e silício) nos quais a limpeza interna e a qualidade superficial são critérios cruciais.

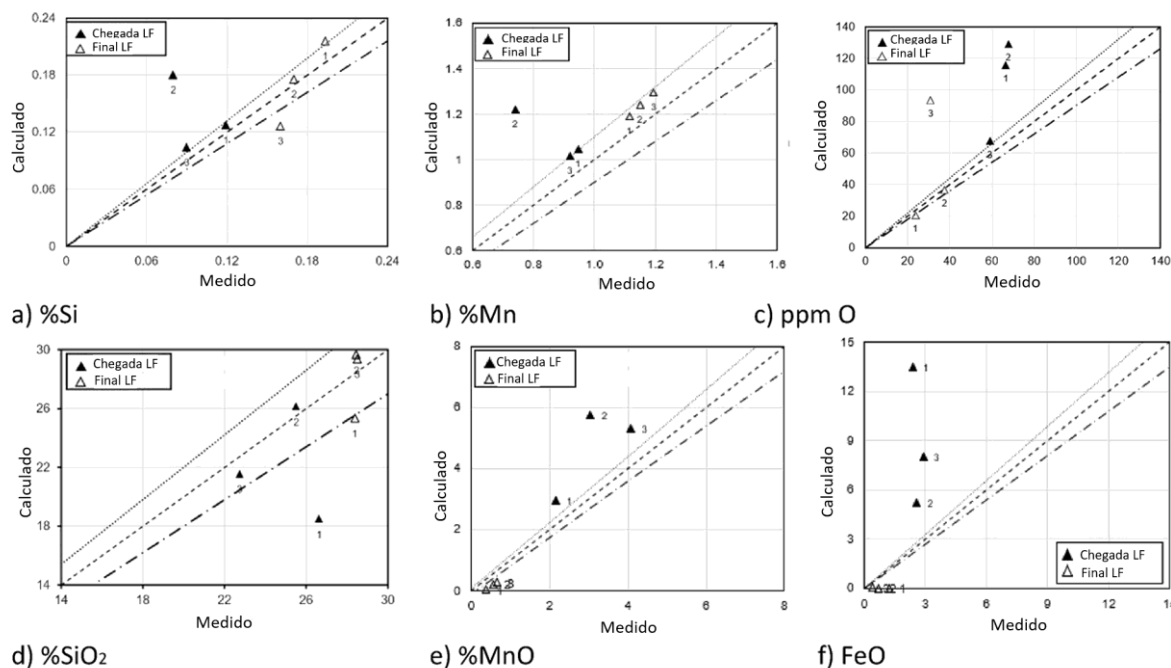
Como o tempo de permanência no *LF* influencia diretamente a produtividade e os custos de produção, a motivação do trabalho esteve em fornecer suporte técnico aos produtores desses aços, através da compreensão da evolução das variáveis durante o aquecimento no forno panela.

Os autores utilizam o *Process Metallurgy Module* do Thermo-Calc®, e o banco de dados TCOX11, para simulações que abrangem todo o processo de *LF*, desde o vazamento do forno elétrico a arco (*EAF*) até o refino final. Fatores como a turbulência do vazamento, a agitação promovida por injeção de gás e a absorção de gases da atmosfera (oxigênio e nitrogênio) afetam diretamente o valor de *Ak*.

A metodologia adotada incluiu a coleta de dados de 25 corridas industriais, das quais 10 foram selecionadas por não apresentarem anomalias. Dessas, três corridas com diferentes padrões de injeção de argônio foram utilizadas para o ajuste manual dos parâmetros cinéticos, como os valores de *Ak* para as espécies do metal e da escória, a absorção de oxigênio e os coeficientes de transferência de calor. O ajuste concentrou-se, principalmente, na composição do metal, com ênfase nas concentrações de silício e oxigênio dissolvido. O modelo calibrado foi posteriormente validado por meio de sete outras corridas, utilizando os parâmetros de *Ak* previamente definidos.

Nos resultados da etapa de ajuste (ver Figura 56), os autores observaram que o balanço de oxigênio foi consistente, ajustado por meio da média da absorção de oxigênio durante o vazamento e o tratamento no *LF*. Houve um bom grau de concordância entre os valores simulados e os medidos para a composição do metal e a evolução da temperatura. Já para a escória, o ajuste foi considerado de razoável a bom.

Figura 56 – Resultados de ajuste do modelo.

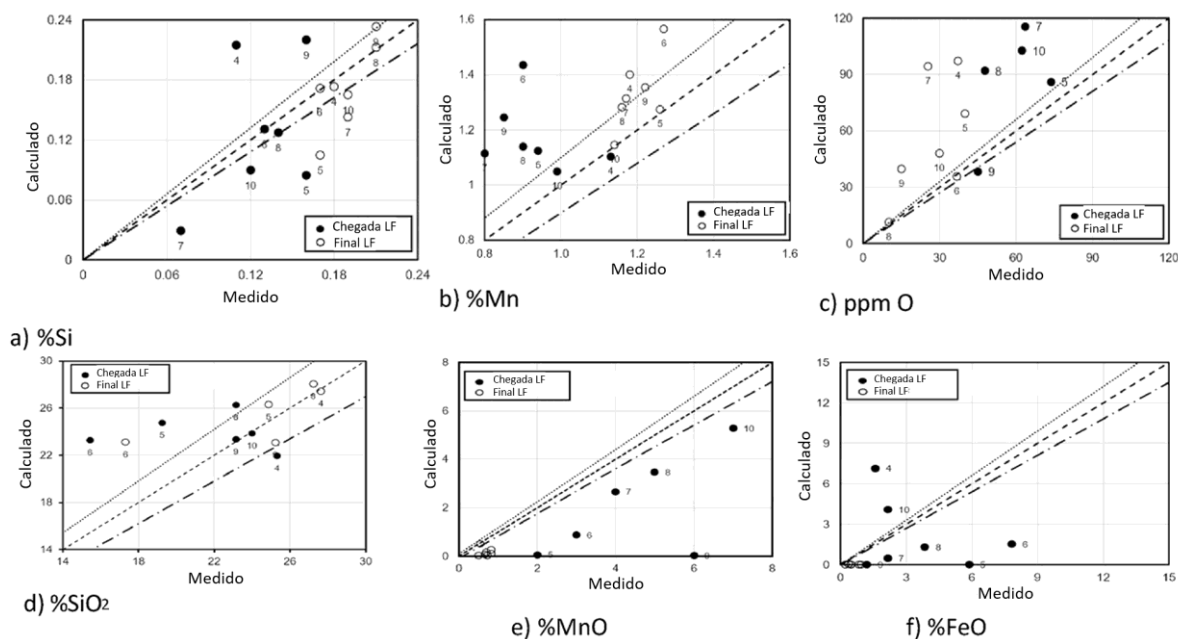


Fonte: Adaptado de GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023).

Uma correlação aproximadamente linear foi identificada entre a vazão do gás injetado e os valores de Ak das espécies metálicas. Nota-se que determinação da vazão em painéis durante o refino secundário apresenta limitações, pois a medição pode ser afetada por obstruções ocasionais nos plugues, o que compromete a confiabilidade dos valores obtidos.

Na fase de validação (sete corridas adicionais), o modelo apresentou um grau de concordância razoável entre os valores simulados e medidos para as concentrações de Si, Mn e O no aço, o que pode ser observado na Figura 57. Contudo, foi observada uma tendência à superestimação dos teores de Mn e O. Para a escória, o teor de SiO₂ apresentou uma boa correspondência com os dados experimentais, enquanto os teores finais de MnO e FeO foram subestimados.

Figura 57 – Resultados de validação do modelo.

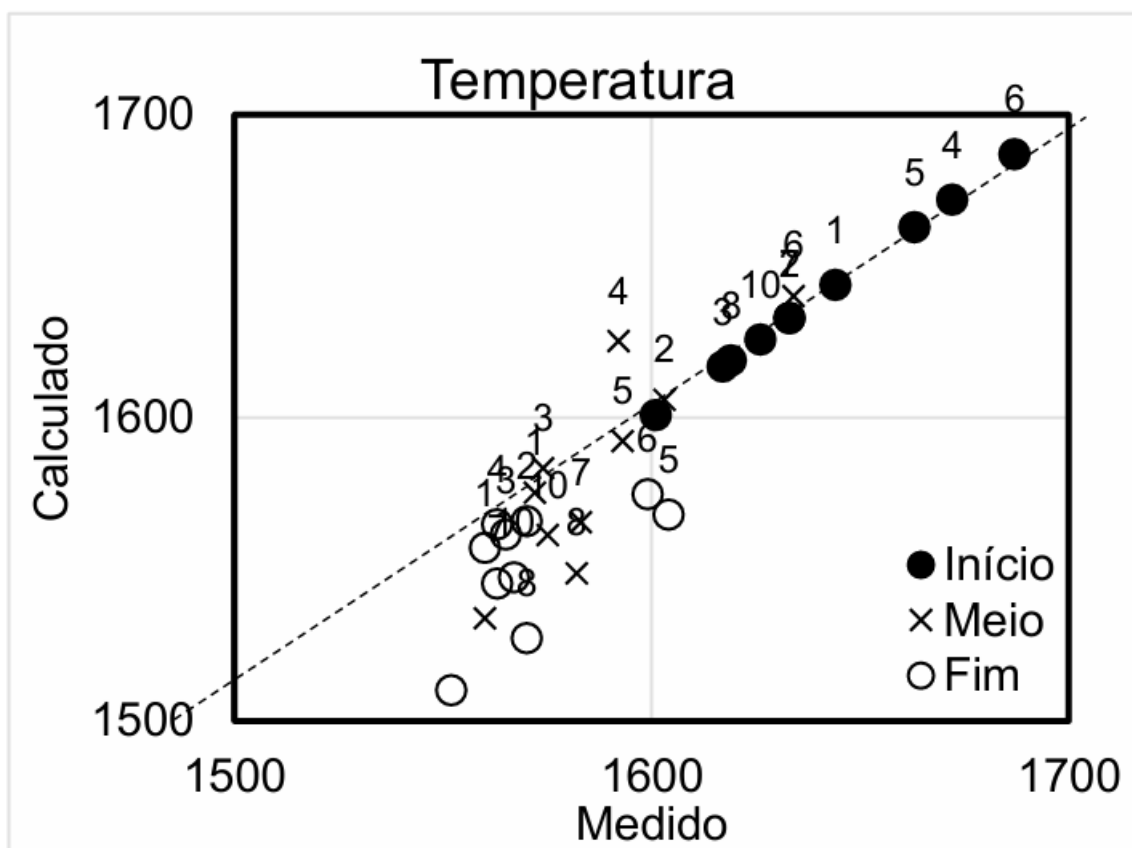


Fonte: Adaptado de GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023).

As discussões sobre limitações e observações do modelo abordaram, entre outros pontos, a influência das incertezas nos dados termodinâmicos, especialmente ao se comparar os bancos de dados TCOX11 e SLAG4, os quais apresentaram diferenças significativas quanto à estabilidade de óxidos como SiO₂, FeO e MnO. Essa variação pode, em parte, justificar as discrepâncias observadas na composição da escória. O modelo também indicou um desequilíbrio relevante entre as fases metálica e de escória ao final do processo, atribuído em parte à absorção de oxigênio pela região conhecida como "olho aberto" na escória. Foi sugerido que, enquanto houver absorção significativa de oxigênio por essa região, o transporte de espécies no metal, especialmente oxigênio e silício, tende a ser a etapa controladora do processo. Além disso, a adoção de um único valor de Ak para todas as espécies em cada fase foi reconhecida como uma limitação do modelo.

No caso da temperatura, os autores verificaram o melhor ajuste do modelo, com boa aproximação entre os dados calculados e medidos, conforme Figura 58.

Figura 58 – Resultados dos dados de temperatura de GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023) comparando valores medidos e calculados em três etapas de cada corrida: chegada ao FP, meio de processo e saída do FP.



Fonte: Adaptado de GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023).

Como conclusões, os autores indicam que o modelo EERZ possui potencial como ferramenta de suporte à tomada de decisão no refino secundário, permitindo a redução do tempo de processamento no forno panela por meio de uma melhor previsão da composição química, bem como a diminuição dos custos relacionados à adição de ligas, devido ao conhecimento mais preciso dos rendimentos esperados. O modelo também se mostrou útil para avaliar o impacto de alterações nas práticas operacionais. GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023) apontam, ainda, o potencial para o desenvolvimento de uma versão simplificada, aplicável em tempo real, com o objetivo de auxiliar os operadores do forno panela nas decisões operacionais.

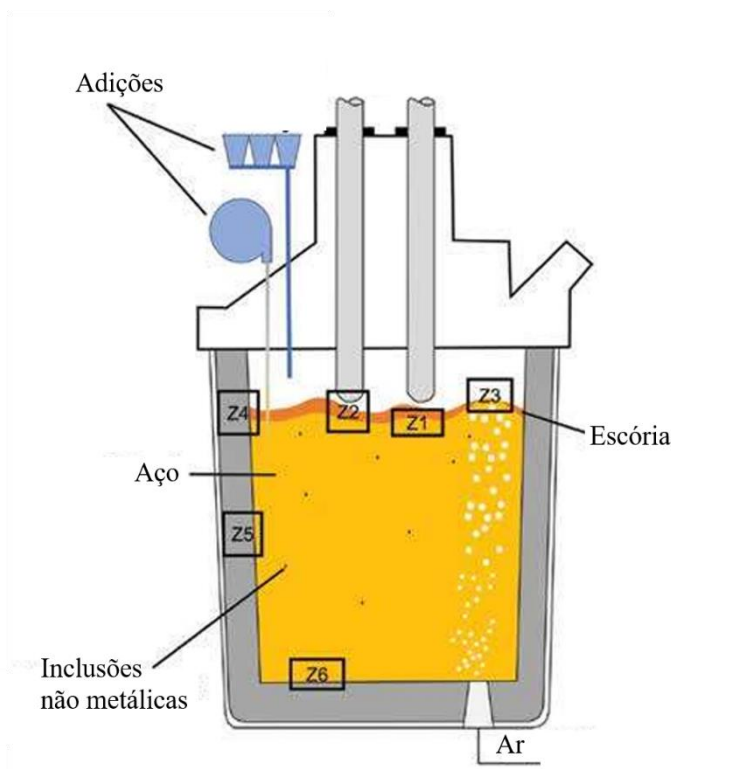
2.8.2.1.3 Modelo proposto por Daniel Kávic e colaboradores

Kávic e colaboradores (KÁVIC *et al.*, 2024) desenvolveram um modelo baseado no conceito de Zona de Reação de Equilíbrio Efetivo (EERZ), discutido na Seção 2.5.7. Essa ferramenta foi utilizada para simulação de tratamento em forno panela com dados industriais de corridas que representaram a produção de um ano, apresentando avanço significativo, visto que agrega uma quantidade substancial de dados base às simulações.

Com o objetivo de simular as transformações químicas e físicas que ocorrem durante o refino secundário do aço, um aplicativo chamado *i-clean* foi desenvolvido em *Python*. Esse aplicativo usa uma interface via *ChemApp® Python* para o banco de dados do software de termodinâmica computacional, *FactSage®*. Adicionalmente, o sistema opera com três classes de bases de dados específicas: a primeira com as características e dados de entrada do metal (*steel database*), a segunda com as características e dados de entrada da escória (*slag database*) e um banco de dados termodinâmico (*thermodynamic database*).

O *i-clean* permite a simulação sequencial das principais etapas do processo de refino secundário, incluindo o vazamento do conversor, o transporte da panela e o processo em forno panela. Durante a simulação, o modelo considera seis zonas principais de reação (Z1, Z2, Z3, Z4, Z5 e Z6 da Figura 59) e acompanha a evolução da composição química do aço e da escória ao longo do tempo.

Figura 59 – Zonas EERZ consideradas na panela.



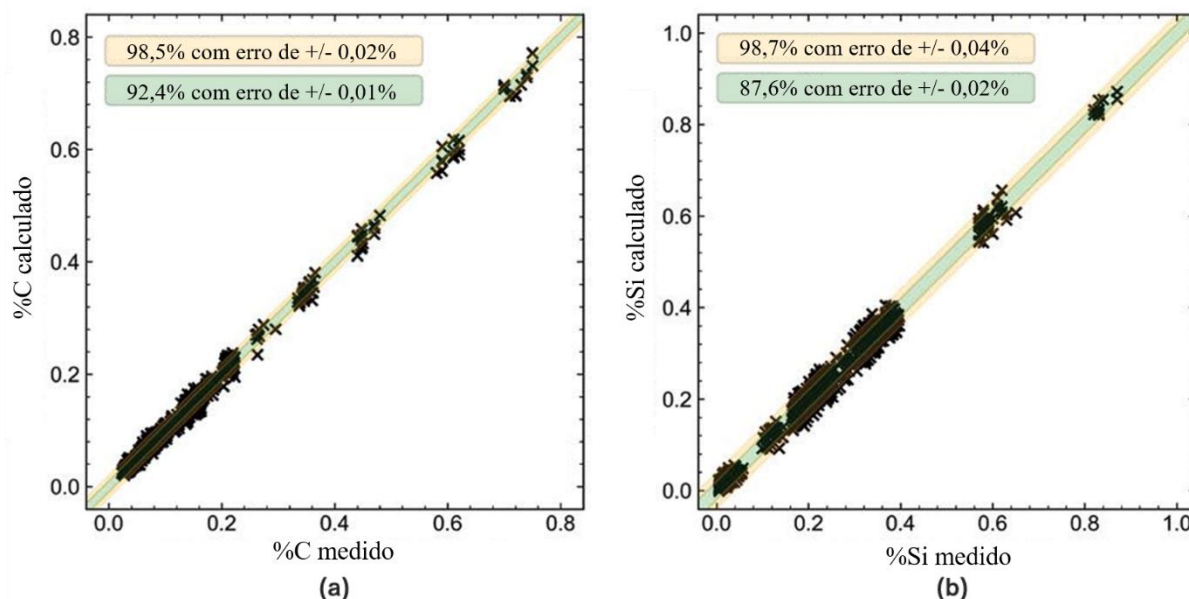
Fonte: Adaptado de KÁVIC *et al.* (2024).

A validação do modelo foi realizada a partir de um conjunto abrangente de dados industriais fornecido pela Voestalpine Stahl GmbH, localizada em Linz, Áustria. Os dados de entrada contemplam um ano completo de produção de aços desoxidados ao alumínio, incluindo informações detalhadas sobre composições químicas do aço e da escória, temperaturas de processo, adições de ligas e fluxantes, condições de purga gasosa e parâmetros de aquecimento elétrico.

Foi considerado o tempo de dissolução das ligas na fase do metal, embora os autores não mencionem como este parâmetro foi medido e/ou calculado.

Os resultados das simulações mostraram boa concordância com os dados industriais medidos, em 10756 corridas, para os elementos carbono e silício (Figura 60).

Figura 60 – Comparação entre a previsão e as medidas de (a) Carbono e (b) Silício, dissolvidos no aço.



Fonte: Adaptado de KÁVIC *et al.* (2024).

É importante ressaltar que o modelo considerou rendimentos das adições de ligas metálicas, como Al e FeSi, apesar de considerar também tanto a fase metálica como a escória. Tal consideração pode ser considerada empírica, representando uma constante adicional ao modelo desenvolvido já que os elementos Al, Fe e Si, presentes no sistema, devem estar em uma das fases presentes, não podendo ser consumidos e removidos do sistema.

Além disso, é difícil avaliar a precisão do modelo frente à previsão dos demais resultados (temperaturas do aço e da escória, demais elementos dissolvidos no aço e óxidos presentes na escória) uma vez que foi apresentado apenas um único estudo de caso pelos autores.

Por fim, enfatiza-se que os autores não informaram os valores ajustados para os coeficientes de transporte de massa, o que limita a possibilidade de comparação dos resultados.

2.8.2.2 Modelos de simulação do processo em forno panela

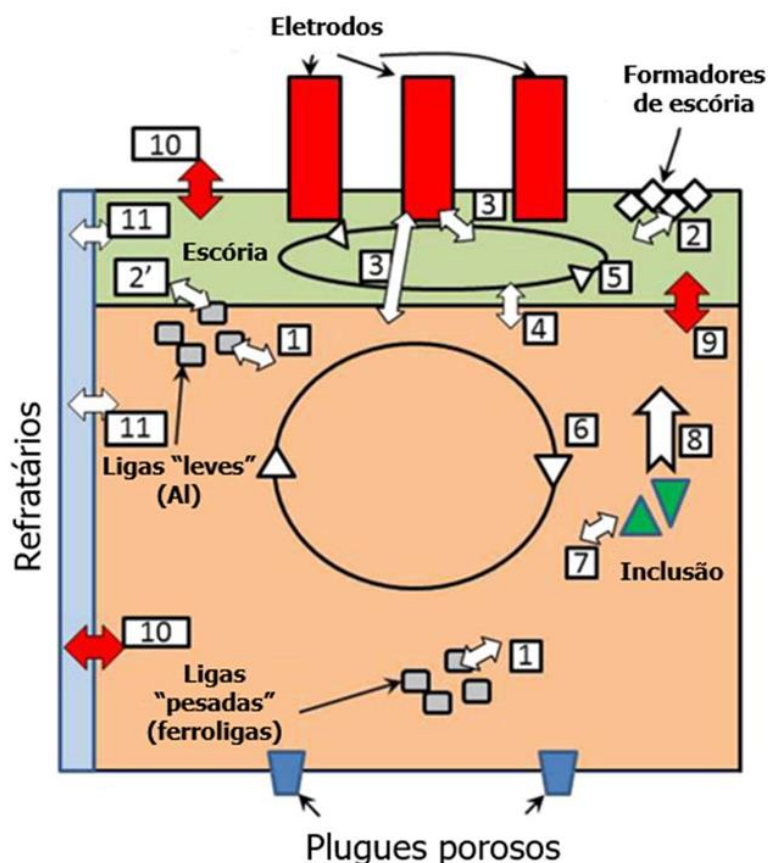
2.8.2.2.1 Modelo proposto por Marie-Aline Van Ende e In-ho Jung

VAN ENDE e JUNG (2016) desenvolveram um modelo para simulação do processo de refino secundário do aço no forno panela, baseado na abordagem EERZ, discutida na Seção 2.5.7. O modelo visa descrever as variações de composição química e temperatura do aço líquido e da escória ao longo da operação do forno, incorporando interações complexas entre

fases, como reações metal/escória, adições de ligas metálicas e fundentes, aquecimento por arco elétrico, bem como a formação, transformação e remoção de inclusões não metálicas.

A estrutura do modelo divide o sistema em 11 zonas de reação distintas, onde o equilíbrio local é assumido para representar fenômenos físico-químicos específicos, como a dissolução de ligas metálicas (R1), dissolução de escorificantes (R2), reações de desoxidação (R2'), aquecimento elétrico (R3), reações entre escória e metal (R4), homogeneização de fases (R5 e R6), reações e remoção de inclusões (R7 e R8), transferência de calor entre escória e aço (R9), perdas térmicas (R10) e interação com o revestimento refratário (R11), conforme ilustrado pela Figura 61. A possibilidade de reoxidação via abertura do “olho” não é considerada no modelo.

Figura 61 – Comparação entre a previsão e as medidas de (a) Carbono e (b) Silício, dissolvidos no aço.



Fonte: Adaptado de VAN ENDE e JUNG (2016).

Para os cálculos termodinâmicos, foi utilizado o software FactSage® com o *Macro Processing Code*, associado aos bancos de dados FTOxid, FTmisc-FeLq e FeLq. A interface com o usuário foi desenvolvida por meio de planilhas no Microsoft Excel, permitindo a entrada de dados operacionais como composições iniciais, cronograma de adições, massas e

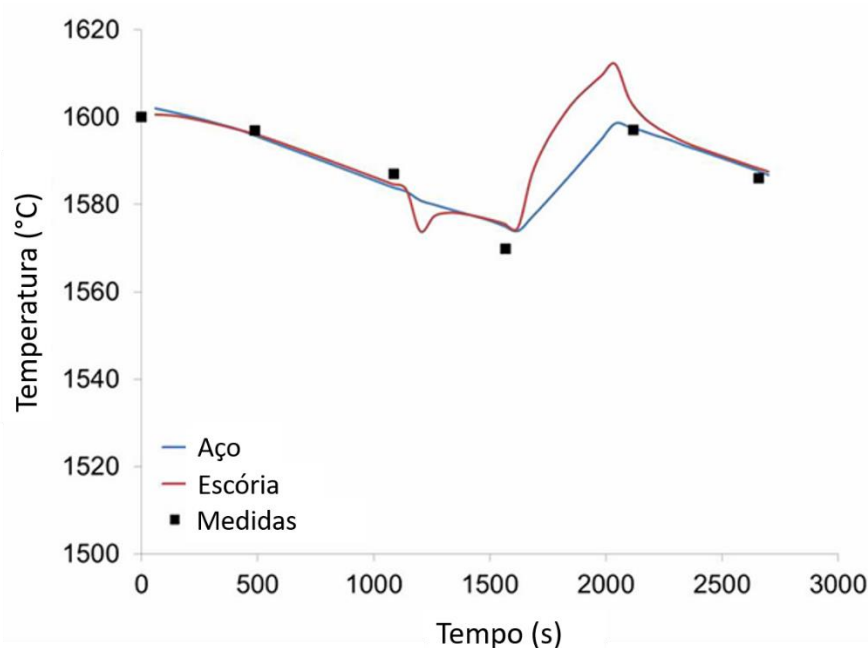
temperaturas das fases. Os autores consideraram que: A dissolução de ligas e formadores de escória no sistema é homogênea; A homogeneização de temperatura e composição química, do aço e da escória, é completa; Distribuição homogênea e taxa de remoção constante das inclusões para escória; Variações na vazão de gás e na temperatura ao longo do processo; Perda térmica constante para a atmosfera.

O modelo é capaz de rastrear os calores de reação, perdas térmicas para o ambiente e para o refratário, bem como o aquecimento induzido pelo arco elétrico. Além disso, consideraram uma taxa de dissolução constante para tratarem a cinética de reação aço-refratário, e assumiram que $k_s/k_m = 1/10$ e que 50% da massa de escória recebe 30% da energia fornecida pelo arco, e 10% do aço recebe 70% da energia elétrica.

O modelo foi desenvolvido com base nos dados industriais de uma corrida de 165 toneladas na planta da ArcelorMittal Dofasco, usados anteriormente por GRAHAM e IRONS (2009). Os autores alegam testes em operações distintas nas plantas da Tata Steel Europe e da Hyundai Steel, porém não apresentaram os resultados.

Os resultados apresentados englobam evolução das temperaturas do aço e da escória e composição química das fases envolvidas (Figuras 62, 63 e 64), além de previsões da evolução das inclusões não metálicas.

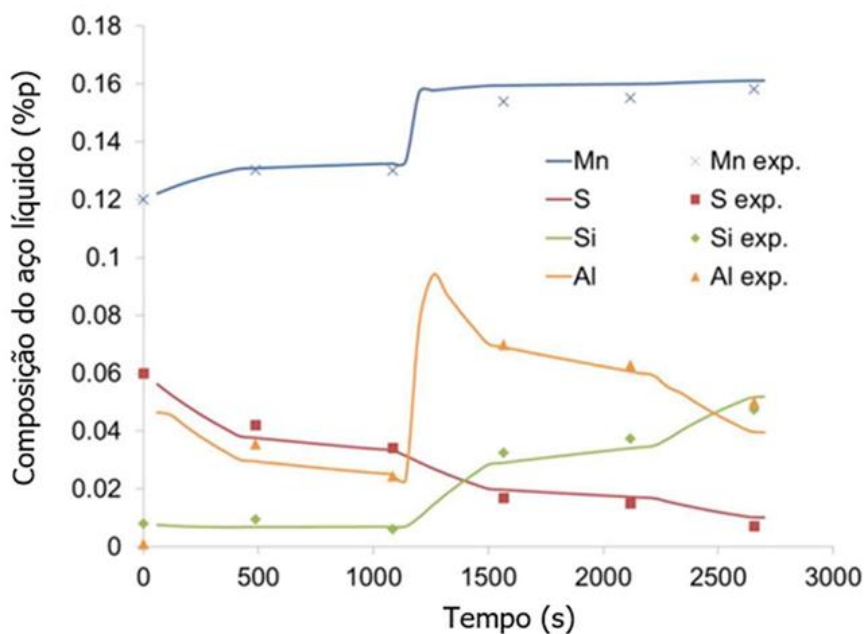
Figura 62 – Perfis de temperatura do aço e da escória ao longo do tempo de tratamento. Medidas se referem à temperatura do aço.



Fonte: Adaptado de VAN ENDE e JUNG (2016).

A simulação da evolução das temperaturas durante o processo apresentou boa concordância com os dados medidos.

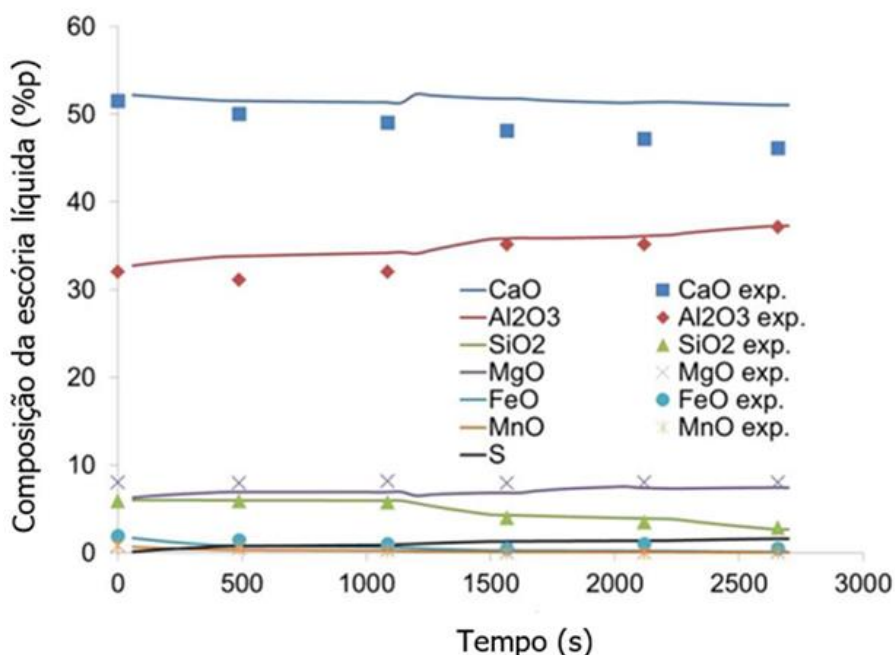
Figura 63 – Composição química do aço ao longo do tempo de tratamento.



Fonte: Adaptado de VAN ENDE e JUNG (2016).

A Figura 63 mostra que para o manganês e enxofre, o modelo apresenta melhor ajuste que para o alumínio e o silício, visto que, no caso desses últimos, observou-se maior desvio entre a última previsão e o valor medido experimentalmente.

Figura 64 – Composição química da escória ao longo do tempo de tratamento.



Fonte: Adaptado de VAN ENDE e JUNG (2016).

Já a Figura 64 mostra que a previsão do CaO não se mostrou tão coerente como os demais óxidos apresentados. Além disso, no caso da SiO₂ e da Al₂O₃, os pontos vinham abaixo da previsão do modelo até o último instante amostrado.

É importante ressaltar que é difícil avaliar a capacidade de previsão do modelo, uma vez que foi apresentado apenas um único estudo de caso pelos autores e não há informações sobre como os coeficientes de transporte de massa foram escolhidos ou ajustados.

2.8.2.2.2 Modelo proposto por Tongsheng Zhang e colaboradores

ZHANG *et al.* (2021) investigaram a evolução do teor de enxofre e das inclusões em aços destinados à fabricação de tubulações, com especial atenção ao efeito da adição de cálcio na forma, composição e distribuição de tamanho dessas inclusões. O estudo foi conduzido em escala industrial na empresa Hengyang Valin Steel Tube Co. Ltd., utilizando duas corridas experimentais.

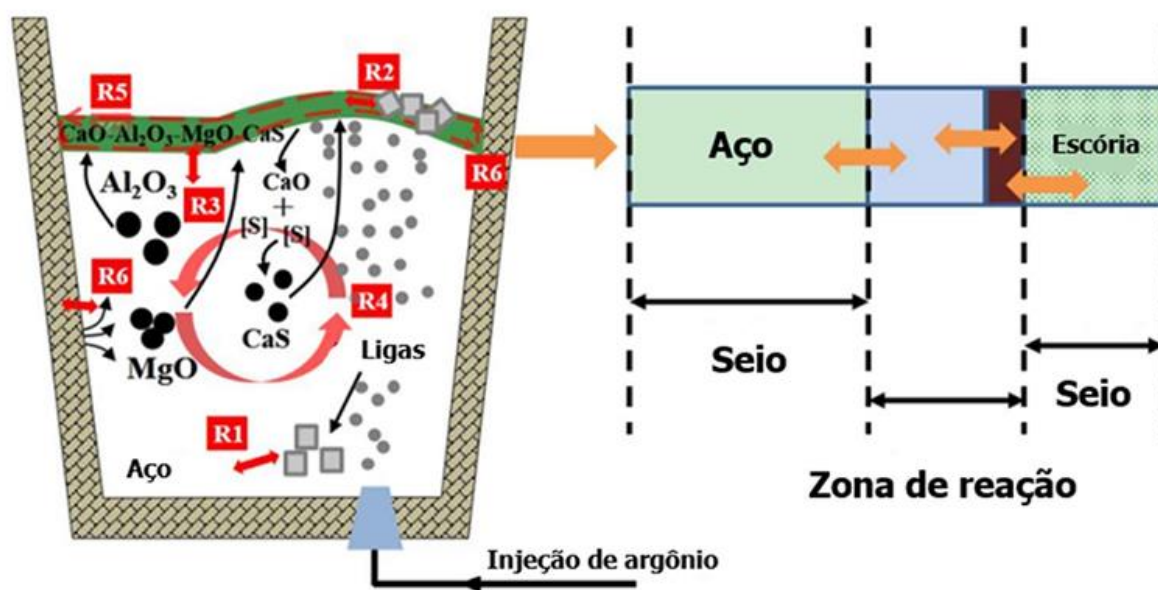
O processo siderúrgico empregado seguiu a rota *EAF* (forno elétrico a arco) → *LF* (forno panela) → *VD* (desgaseificação a vácuo) → distribuidor → lingotamento contínuo. A aplicação final do aço é voltada para tubulações para dutos de transporte. Cada corrida produziu 100 toneladas de aço, com cerca de 5 toneladas de escória. A temperatura do

refino foi mantida em 1600°C, e as análises químicas do aço foram realizadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (*ICP-OES*). As inclusões foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (*FE-SEM/EDS*), enquanto as escórias foram analisadas por fluorescência de raios X (*XRF*).

O objetivo do trabalho foi analisar a remoção do enxofre e a transformação das inclusões ao longo do processo de refino, bem como ajustar um modelo cinético com base no conceito das zonas de reação de equilíbrio efetivo (EERZ). Esse modelo foi desenvolvido utilizando o software FactSage®, com os bancos de dados FToxid, FactPS e FTstel.

A estrutura do modelo considera seis zonas de reação principais: dissolução de ligas no aço (R1), dissolução de fluxantes na escória (R2), reações entre metal e escória (R3), homogeneização do metal (R4), homogeneização da escória (R5) e dissolução do refratário (R6), Figura 65.

Figura 65 – Zonas de reação consideradas pelo modelo.



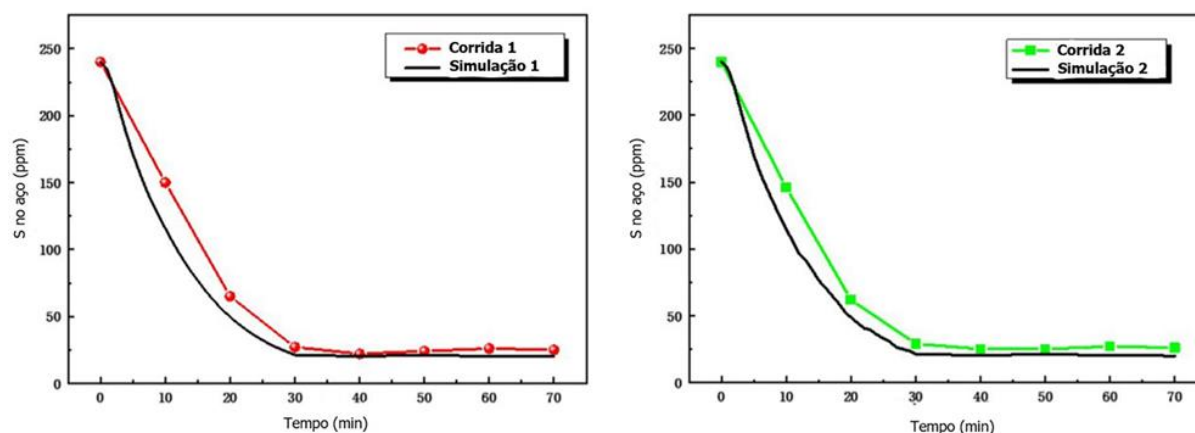
Fonte: Adaptado de ZHANG *et al.* (2021).

Os coeficientes de transporte de massa foram definidos separadamente para o aço (k_m) e a escória (k_s), sendo estimado como $k_s/k_m = 1/10$. O coeficiente k_m é o mesmo para todas as espécies de cada fase, e foi calculado e ajustado com base na energia de agitação e no equacionamento desenvolvido por NAKANISHI, FUJII e SZEKELY (1975) (Equação 42), considerando a vazão de gás inerte, a massa do aço, a altura da panela e a temperatura de

operação, para o cálculo da energia de agitação. Este é o primeiro modelo que utiliza um k_m calculado de forma independente e ainda assim obtém resultados satisfatórios.

O modelo cinético apresentou resultados calculados semelhantes às medidas de variação do teor de enxofre (Figura 66), com erro inferior a 3 ppm em relação aos valores experimentais. Os resultados confirmam o conhecimento, discutido na Seção 2.2.3, de que a dessulfuração ocorre principalmente na etapa *LF*, sendo favorecida por escórias com altos teores de óxido de cálcio (58-61%) e óxido de alumínio (17-20%).

Figura 66 – Concentração de enxofre ao longo do tempo de tratamento.



Fonte: Adaptado de ZHANG *et al.* (2021).

Com relação às inclusões, observou-se uma mudança química significativa ao longo do processo. No forno elétrico, predominaram inclusões angulares de Al_2O_3 ; já no forno panela, formaram-se espinélios ($MgO \cdot Al_2O_3$) como resultado da dissolução dos materiais refratários.

Apesar da coerência dos resultados em relação a evolução do teor de enxofre dissolvido no aço, seu teste foi restrito a duas corridas experimentais com características similares. Além disso, o modelo não prevê a evolução das temperaturas do aço e da escória, a evolução dos teores de outros elementos químicos no aço, e a evolução dos teores dos óxidos na escória.

Por fim, assim como no modelo discutido anteriormente na Seção 2.8.2.2.1, é importante ressaltar que é difícil avaliar a capacidade de previsão do modelo, uma vez que não há informações sobre como os coeficientes de transporte de massa foram escolhidos ou ajustados.

2.8.2.2.3 Modelo proposto por Paulo Toledo

Paulo Toledo (TOLEDO, 2024) abordou o processo de dessulfuração de aços, destacando a necessidade crítica de reduzir esse elemento em aplicações similares às de ZHANG *et al.* (2021), discutido na Seção 2.8.2.2.2. O autor ainda destacou que a presença de enxofre, ainda que em concentrações reduzidas, pode levar à fissuração por corrosão sob tensão por sulfeto, comprometendo a integridade do material. Por isso, defende que a obtenção de teores ultrabaixos de enxofre requer o controle rigoroso da termodinâmica e da cinética do processo de dessulfuração, especialmente durante o refino secundário do aço.

Neste estudo, o autor utilizou o *Process Metallurgy Module* do software de termodinâmica computacional Thermo-Calc®, com o banco de dados TCOX11, para modelar os aspectos termodinâmicos e cinéticos da dessulfuração em forno panela. Foram analisadas e comparadas propriedades físico-químicas e composições de escórias industriais utilizadas no processo de dessulfuração na unidade da Gerdau Ouro Branco. O modelamento foi conduzido por meio do modelo *Effective Equilibrium Reaction Zone* (EERZ), sendo o ajuste e validação do modelo com base em dados industriais um dos objetivos centrais da pesquisa.

Os objetivos incluíram:

- Avaliar as fases em equilíbrio presentes nas escórias utilizadas na dessulfuração profunda, com atenção à saturação em CaO e MgO;
- Investigar a influência das atividades dos óxidos, especialmente Al₂O₃ e CaO, na capacidade de sulfeto das escórias;
- Propor uma relação linear entre o coeficiente volumétrico de transporte de massa (Ak) e a vazão de gás de agitação;
- Avaliar os efeitos da adição de CaO nas escórias sobre propriedades cruciais para a dessulfuração, como a razão de partição de enxofre e viscosidade, bem como seu impacto no desempenho do modelo cinético.

Os resultados demonstraram que a saturação da escória em MgO é benéfica para a preservação do revestimento refratário, enquanto a saturação em CaO favorece diretamente a eficiência dessulfurante. Observou-se que o aumento da atividade da alumina (Al₂O₃) nas escórias está associado à redução da capacidade de sulfeto, possivelmente em razão de seu caráter ácido em sistemas básicos, atuando como receptor de íons O²⁻.

O modelamento cinético utilizando o modelo EERZ foi baseado em dados reais de corridas industriais da Gerdau Ouro Branco (4 corridas de ajuste e 4 corridas de validação),

priorizando a correspondência entre os valores medidos e calculados de enxofre. O modelo assumiu um controle cinético misto, considerando as resistências ao transporte de massa tanto na fase metálica quanto na escória, sendo a razão entre os coeficientes de transporte (k_m/k_s) um parâmetro relevante na análise.

A adição controlada de CaO mostrou-se eficaz na melhoria das propriedades das escórias, promovendo aumento na capacidade de sulfeto, C_s e na razão de partição de enxofre, L_s , além de reduzir a viscosidade da escória, favorecendo o transporte de massa e a remoção de enxofre.

Segundo o autor, a modelagem realizada demonstrou-se capaz de descrever o comportamento do processo de dessulfuração.

TOLEDO (2024) verificou uma relação linear robusta ($R^2 = 0,9286$) entre o coeficiente volumétrico de transporte de massa (Ak) e a vazão de gás de agitação, alinhando-se com dados da literatura e fortalecendo a validade do modelo proposto. Nota-se que determinação da vazão em painéis durante o refino secundário apresenta limitações, pois a medição pode ser afetada por obstruções ocasionais nos plugues, o que compromete a confiabilidade dos valores obtidos.

2.8.2.2.4 *Síntese comparativa dos modelos EERZ para refino secundário*

Visando uma compreensão mais clara e a adequada comparação dos parâmetros cinéticos, apresenta-se, a Tabela 7, com a síntese comparativa dos modelos discutidos anteriormente.

Tabela 7 – Comparação dos modelos EERZ

Artigo	Autores	Processo	Empresa	Corridas utilizadas	Temperatura aço/escória	Software	Perdas térmicas	Pick up	ks/km	Ak_m	Adições	Tempo total de simulação / Momento das adições
<i>A Kinetic Ladle Furnace Process Simulation Model: Effective Equilibrium Reaction Zone Model Using FactSage Macro Processing</i>	Marie-Aline Van Ende e In-Ho Jung, Canadá	deS em LF (Forno Panela)	ArcelorMittal Dofasco (base), Tata Steel Europe e Hyundai Steel (validação)	1 (165t de aço e 4,95t de escória)	1600°C	FactSage®	Entre 1 e 2K/min; 3MW/min	Não considerado	1/10 a 1/20	Não informado	AlC (104,94kg a 1min e 139,92kg a 20min); FeMn (50kg a 20min); FeTi; Cal (100kg a 20min) (Todos a 25°C e 100kg/min)	31min
<i>Research on the variation of the inclusion and sulfur content in Pipeline steel</i>	Tongsheng Zhang, Rensheng Li, Wanlin Wang, Shifan Dai, Peisheng Lv e Yan Tian, China	deS em LF (Forno Panela) e RH (Desgaseificador à Vácuo)	Hengyang Valin Steel Tube Co. Ltd.	2 corridas (100t de aço e 5t de escória)	1600°C/1600°C	FactSage®	Não consideradas	Não considerado	1/10		Al a 1 (0,2kg/t na Corrida 1 e 0,4kg/t na Corrida 2) e 10min (0,1kg/t); Escória sintética a 1min (1,5kg/t); Cal a 1 (3kg/t), 10 (2kg/t) e 20min (1kg/t);	
<i>Modeling of the BOF Tapping Process: The Reactions in the Ladle</i>	Dali You, Christian Bernhard, Peter Mayer, Josef Fasching, Gerald Kloesch, Roman Rössler e Rainer Ammer, Austria	Vazamento do BOF (Basic Oxygen Furnace)	Planta A e Planta B	10 corridas de 2 plantas (Planta A: 5 corridas de 65t de aço e 350kg de escória; Planta B: 170t de aço e 510kg de escória)	Não informada	FactSage®/ ChemApp® (programado em Fortran)	Não consideradas	Não considerado	1/10	k_m Planta A: 0,0030m/s; k_m Planta B: 0,0038m/s	Adição de C como predessoroxidante, seguido de MgO e outras; Taxa de dissolução de formadores de escória: 6kg/s(Al) e 1kg/s (outras); Massa das ligas adicionadas calculadas; Ligas de Fe são adicionadas ao aço; FeMn: 78%Mn 14%Fe 8%C; todas feitas nos estágios iniciais	Momento de adição da escória passante dividido em 30/5% de pré escória, 30/15% de escória de vórtice, e 40/80% de pós escória (A/B);
<i>Development of a computational thermodynamics EERZ model for the improvement of hot rolled light steel profiles steel refining</i>	Livia Lopes de Oliveira Goulart, José Adilson de Castro e André Costa e Silva, Brasil	Vazamento do EAF (Forno Elétrico a Arco) e LF (Forno Panela) de aços desoxidados ao Al e SiMn	Gerdau Cosigua	10 corridas - 3 de ajuste e 7 de validação (100t de aço e 1 a 2t de escória)	1620°/1650°C	Thermo-Calc®	3,5MW	4/0,6	1/4 (Vazã o mais alta) / 1/1,25 (Vazã o mais baixa)	Ak_m varia de acordo com a vazão	CaC2 30kg adicionado a SLAG; CaC2 30kg adicionado ao STEEL; Fe 65%Mn 15%Si 3%C 70%; Coque; Fe 75%Si; 15%CaF2, 16%MgO, 10%SiO2, balanço CaO, 600 kg; CaO 200 kg	300s do início do vazamento até a chegada no LF. 3000s do início do vazamento ao final do processo no LF; Escória passa ao final do vazamento.
<i>Simulation of secondary metallurgical processes using computational thermodynamics and comprehensive statistical learning methods</i>	Daniel Kávic, Michael Bernhard, Roman Rössler e Christian Bernhard, Áustria	Vazamento do BOF (Basic Oxygen Furnace) e LF (Forno Panela)	voestalpine Stahl GmbH	1 corrida (172t de aço e 600kg de escória)	1634°C (0min); 1593°C (9min); 1589°C (32min); 1598°C (59min); 1613°C (76min)	i-clean®/FactSage®/ ChemApp® (programado em Python)	Não consideradas	Não informado	1/20	$k_m = (0,006 \pm 0,002)e^{1,4 \pm 0,09}$ [m/s]	24kg C a 1min, 314kg Al a 2min, a 3min 176kg de magnesita, 327kg de FeCr, 304kg de FeSi, 2593kg de Mn e 1406kg de FeMn, a 4min, 828kg de cal e 297kg de escória de topo, a 28min 167kg de Al, a 50min 301kg de cal e a 51min 60kg de FeSi, 267kg Mn e 203kg FeCr; 30s de dissolução; 50kg de material desgastado em toda simulação	6min de vazamento; 11min de transporte; 25min de FP; tempo de cada passo de simulação 20s; Tempos de purga: 3min a 70Nm³/h, 7min a 90Nm³/h e 15min a 90Nm³/h
<i>Modelamento termodinâmico e cinético da dessulfuração de Aços Ultra Baixo Enxofre</i>	Paulo Vinicius Vieira Toledo Brasil	deS em LF (Forno Panela)	Gerdau Ouro Branco	13 corridas - 4 de ajuste e 9 de validação (165t de aço e 2,2 a 3,1t de escória)		Thermo-Calc®		1,8/3		Ak_m varia de acordo com a vazão		

Fonte: O autor (2025).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho propõe o desenvolvimento e o ajuste de um modelo preditivo voltado à simulação dos fenômenos ocorridos durante a etapa de vazamento até o ajuste e liberação da panela em uma aciaria de conversor. Esse modelo é uma primeira etapa de um modelo que possa prever as características esperadas do metal e da escória na chegada à próxima etapa da metalurgia secundária.

No presente modelo considera-se que o vazamento se inicia quando o basculamento é iniciado e termina quando é interrompido, com base no sistema AMEPA (AMEPA GmbH, 2021; AMEPA GmbH, 2023). Para o ajuste e teste do modelo foram obtidos dados de corridas de 227 toneladas em conversor de sopro combinado para aços LCAK, conforme descrito na Seção 3.1.

A metodologia do presente trabalho envolveu as seguintes etapas: Seleção de corridas com registros consistentes de entrada e saída de materiais, temperatura e composições químicas do aço e da escória; Tratamento e consolidação desses dados; Definição dos parâmetros iniciais do modelo; Ajuste e validação dos coeficientes do modelo com base na comparação entre valores calculados pelo modelo e valores medidos em uma primeira população de corridas, seguidos de validação através da comparação dos resultados do modelo com dados de outra população de corridas, não empregadas no ajuste.

Essas etapas são descritas a seguir.

3.1 LEVANTAMENTO DE DADOS

O aço produzido nas corridas utilizadas nesse estudo, como base de dados, é destinado à aplicação em embalagens e folhas metálicas, e peças automotivas simples. A composição média aproximada desses aços, no momento do vazamento do conversor, está descrita na Tabela 8.

Tabela 8 – Composição média das corridas amostradas, no momento do vazamento.

Elemento	Teor médio (% em massa)
Carbono	0,035
Manganês	0,065
Oxigênio	0,095

Elemento	Teor médio (% em massa)
Fósforo	0,011
Enxofre	0,010

Fonte: O autor (2025).

Foram obtidos dados referentes a 26 corridas, abrangendo o período desde o final do sopro do conversor LD até a liberação da panela para o transporte à estação de refino secundário. Dessas corridas, sete foram usadas na etapa de ajuste do modelo e dezenove foram usadas na etapa de testes de validação do modelo.

Os métodos de aquisição dos dados coletados são descritos na Tabela 9. Para padronizar a entrada de dados no modelo proposto, adotaram-se algumas premissas com base em critérios descritos na mesma tabela. Essas premissas possibilitaram estruturar os dados, do processo de vazamento, rinsagem e homogeneização do aço, de maneira consistente para uso no modelo a ser empregado no desenvolvimento desse trabalho.

Tabela 9 – Dados de entrada e comentários sobre o método de aquisição e introdução no modelo.

Dado	Comentário sobre método
Peso de aço vazado	Adotado o peso de 227 toneladas para todas as corridas. Esse valor é adotado pela usina em todos os seus cálculos e é verificado periodicamente dentro do controle de rendimento metálico da usina.
Temperatura do aço vazado e concentração de oxigênio dissolvido no aço	A medição da temperatura foi realizada por dois métodos distintos: (a) de forma manual, com o equipamento Celox durante o basculamento do conversor, cerca de 30s antes do vazamento ou, (b) de maneira automatizada, por meio da sub-lança (robô), cerca de 3min antes do vazamento. O tempo entre a medida de temperatura e o início de vazamento não é considerado no modelo. Assumiu-se que a temperatura da escória, no momento do vazamento é 30K superior à temperatura do aço, no mesmo instante.
Composição química do metal	As amostras foram coletadas manualmente durante o basculamento do conversor, cerca de 30s antes do vazamento, ou pela sub-lança, cerca de 3min antes do vazamento.

Dado	Comentário sobre método
	<p>O tempo entre a coleta de amostra e o início de vazamento não é considerado no modelo.</p> <p>As amostras são submetidas a espectrometria de emissão óptica para análise química. A análise do teor de carbono pode ser feita também por estimativa, através de dados coletados pela sub-lança.</p>
Análise química da escória do conversor	<p>Nas corridas em que foi usado sub-lança, a escória foi amostrada manualmente, pelo operador, ao final do vazamento. Quando não foi usado a sub-lança, a escória foi amostrada no momento da amostragem do metal e medida da temperatura.</p> <p>O eventual tempo entre a amostragem e o início do vazamento não é considerado no modelo.</p> <p>A amostra foi enviada ao laboratório, onde passou por um processo de pulverização e análise por fluorescência de Raios X.</p> <p>Os valores medidos foram normalizados para incluir apenas os óxidos: Al_2O_3, CaO, FeO, MgO, MnO e SiO_2.</p>
Momento início do vazamento	<p>Obtido do registro do sistema de controle da aciaria.</p>
Adições durante o vazamento (peso e momento)	<p>A massa das adições foi obtida do registro do sistema de controle da aciaria.</p> <p>As composições usadas foram listadas nas Tabelas 10, 11 e 12.</p> <p>Quanto ao momento da adição, há apenas registro da sequência. Assim, para o modelo adotou-se com base nas informações da usina, as seguintes aproximações: (a) início da adição do primeiro material adicionado a panela no momento correspondente a 25% da massa de aço vazado; (b) As adições seguintes foram consideradas com intervalo de 0,2 min; (c) Para todas as adições foi considerada a adição completa no mesmo instante.</p> <p>Em alguns casos, para viabilizar a convergência do modelo, as adições realizadas em maior quantidade foram divididas em intervalos de alguns segundos (ver os <i>Process Schedules</i> do Apêndice A).</p>
Espessura de escória passante	<p>Ao final do vazamento foi medida, com vergalhão, a espessura de escória total na panela.</p>

Dado	Comentário sobre método
Distribuição temporal da passagem de escória	A passagem de escória foi dividida em dois momentos distintos. Inicialmente, foi considerado que 25% do peso total de escória passante (calculado conforme descrito na Seção 3.1.3) ocorre em $t = 0,01$ min, momento correspondente ao início do basculamento do conversor. A passagem do restante da escória, foi arbitrado como ocorrendo a partir de 0,17 min antes do término do vazamento, de acordo com informações obtidas pela usina (com base em observações do processo, especialmente das imagens registradas pelo sistema AMEPA).
Momento do final do vazamento	Obtido do registro do sistema de controle da aciaria. O tempo de vazamento foi obtido pela diferença entre este registro e o registro do momento do início do vazamento. O cálculo da taxa de vazamento, para uso no modelo, é apresentado na Seção 3.1.1.
Tempo de rinsagem	O tempo de rinsagem foi considerado conforme os tempos medidos para cada corrida.
Adições de ajuste	Quando ocorreram adições pós-vazamento, o momento e a quantidade adicionada foram obtidos por meio do registro do sistema de controle da aciaria.
Temperatura e composição química do aço na liberação	Ao final do tempo de ajuste foi medida a temperatura, o oxigênio solúvel no aço (com o equipamento Celox) e removida uma amostra para composição química, manualmente. As amostras foram analisadas por espectrometria de emissão óptica. O momento de liberação do aço, no modelo, é considerado o momento em que a panela foi liberada após análise dos resultados dessa amostragem.
Análise química da escória da panela na liberação	Em 6 corridas foi obtida, por amostragem manual, uma amostra da escória da panela, no mesmo momento da medida da temperatura e composição química do aço para a liberação.

Fonte: O autor (2025).

3.1.1 Taxa de vazamento

A taxa de vazamento (em kg/min) foi considerada constante ao longo do tempo de vazamento para cada corrida e determinada pela razão entre o peso total de aço da corrida (227 t) e o tempo total de vazamento (medido em cada corrida), através da Equação 53.

$$Taxa\ de\ vazamento = \frac{227000\ kg}{t_{vazamento}} \quad (53)$$

3.1.2 Composição química das adições

As Tabelas 10, 11 e 12 apresentam as composições químicas das adições efetuadas durante o processo, de ligas a granel, fundentes formadores de escória e ligas em arame, respectivamente. No modelo, essas adições podem ser realizadas em duas zonas distintas: no aço (*STEEL*) ou na escória (*SLAG*), conforme será discutido na Seção 3.2.

Tabela 10 – Composição média das ligas a granel (% em massa) adicionadas durante o vazamento das corridas selecionadas (valores informados pelo fornecedor).

Liga a granel (adicionadas na região <i>STEEL</i>)	%Mn	%C	%Si	%Nb	%Al	%Si
FeMnMC	76	2				
FeMnST	77	7				
FeNb			1,6	66		
Alumínio gotão					98,5	1,5
Alumínio granulado					98	2
Coque		100				

Fonte: O autor (2025).

Tabela 11 – Composição média de formadores de escória adicionados durante o vazamento das corridas selecionadas (valores informados pelo fornecedor).

Fundente (adicionados na região <i>SLAG</i>)	%CaO	%MgO
Cal	95,66	4,34

Fonte: O autor (2025).

Tabela 12 – Composição média das ligas em arame adicionadas após o vazamento das corridas selecionadas (valores informados pelo fornecedor).

Liga em arame (adicionadas na região <i>STEEL</i>)	%Al
Alumínio em fio	100

Fonte: O autor (2025).

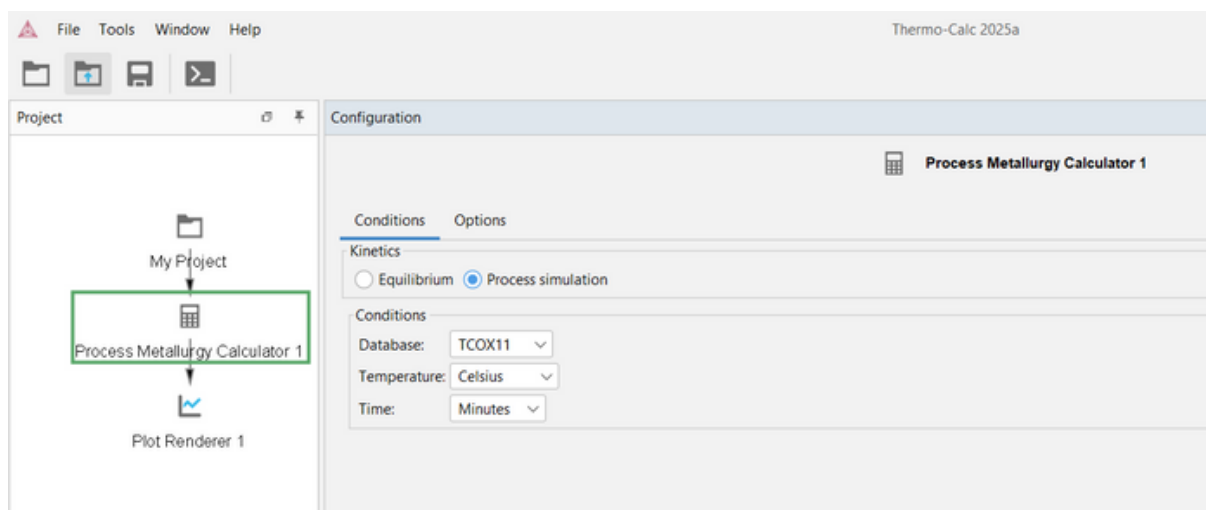
3.1.3 Estimativa de peso da escória passante

O peso da escória que passa durante o vazamento foi calculado com base na espessura da escória medida ao final do processo de vazamento. A partir dessa espessura, utilizou-se a densidade da escória e a área da seção da panela correspondente ao nível da linha de escória (como indicadas na Tabela 13). Desse valor foram subtraídas as contribuições oriundas da adição de cal e alumínio em cada corrida. Para estimar o peso de escória passante subtraiu-se, portanto, da massa total de escória na panela, o peso da cal adicionada durante o vazamento e uma estimativa, com base em estequiometria, da quantidade de alumina formada na desoxidação e escorificada.

3.2 VARIÁVEIS DO MODELO

Para o modelamento termodinâmico e cinético, utilizou-se o modelo *Effective Equilibrium Reaction Zone* (EERZ) do módulo *Process metallurgy* do software ThermoCalc® (SUNDMAN; JANSSON; ANDERSON, 1985), versão 2025a. O modelo assume condições adiabáticas. Empregou-se o banco de dados TCOX11, temperaturas em *Celsius* e tempo em minutos, conforme é possível observar na Figura 67.

Figura 67 – Tela do módulo *Process Metallurgy* do Thermo-Calc®, na opção *Process Simulation* que corresponde ao uso do modelo EERZ, mostrando banco de dados utilizado e unidades de medida de temperatura e tempo.



Fonte: O autor (2025).

O modelo considera duas zonas, aço (*STEEL*) e escória (*SLAG*), permitindo que adições sejam feitas a qualquer uma delas. No presente trabalho, o aço vazado, assim como os materiais metálicos são adicionados à zona do aço (*STEEL*), com exceção do alumínio granulado adicionado no momento de homogeneização (pós vazamento), que é adicionado à zona da escória (*SLAG*). A escória passante e as adições de cal foram adicionadas à zona da escória (*SLAG*). O oxigênio absorvido durante o vazamento foi adicionado à zona do aço (*STEEL*). A Figura 68 apresenta um exemplo de materiais adicionados a essas zonas, bem como a inserção da composição química e da temperatura iniciais de cada uma.

Figura 68 – Tela do Thermo-Calc®, *Process Metallurgy Module*, mostrando exemplos de definição de materiais adicionados a cada zona. Exemplo da entrada da composição química do aço vazado e da escória passante, nas zonas “aço” (*STEEL*) e "escória" (*SLAG*), respectivamente.

The image shows two panels of the Thermo-Calc software interface for defining materials. The top panel is for 'Steel' and the bottom panel is for 'Slag'.

Steel Panel:

- Material: Steel
- Added to: Zone Steel
- Input type: Mass percent
- Major component: Element
- Temperature: 1657.0
- Buttons: Hide Composition, Save Material
- Major components:

+	-	Fe	99.8051
+	-	C	0.027
+	-	Mn	0.03
+	-	O	0.1379
Total:			100.0

Slag Panel:

- Material: Slag
- Added to: Zone Slag
- Input type: Mass percent
- Major component: Component
- Temperature: 1687.0
- Buttons: Hide Composition, Save Material
- Major components:

+	-	CaO	41.56
+	-	FeO	31.29
+	-	MgO	14.77
+	-	MnO	2.68
+	-	SiO2	8.94
+	-	Al2O3	0.76
Total:			100.0

Fonte: O autor (2025).

O modelo requer que exista material em todas as zonas no momento inicial da simulação e, para tal, foram consideradas pequenas quantidades de metal e escória (com pouco efeito sobre o resultado do modelo), no sistema, no tempo zero, conforme ilustrado pela Figura 69.

Figura 69 – Tela do Thermo-Calc®, *Process Schedule*, onde é introduzida a cronologia de cada corrida, incluindo as quantidades iniciais de metal e escória. Condição inicial ($t = 0$): A fim de atender à condição de existência de material no sistema no instante inicial, foi considerado, o valor de 1 tonelada de aço e 100 kg de escória presentes na panela em $t=0$.

Materials		Process schedule									
Plot	Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	1.5	2.1	5.83	6.0	7.0	10.0
<input checked="" type="checkbox"/>	AC	090 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		38151.3			0.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	AC	090 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	ESC	090 (SLAG)	Kilogram	100.0	227.0						
<input checked="" type="checkbox"/>	ESC	090 (SLAG)	Kilogram per minute					3418.0	0.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC	(STEEL)	Kilogram				400.0				
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL	cMgO (SLAG)	Kilogram			300.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	AL	GRcSi (STEEL)	Kilogram							100.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	AL	FIO (STEEL)	Kilogram							220.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined	(GAS)	Normal m ³ per minute	3.38					0.5		0.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics	Steel	m/s	0.0112					0.0056		
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics	Slag	m/s	0.00224					0.00112		
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag		Percent per minute	60.0							40.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel		Percent per minute	50.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento		Megawatt		-20.8				-15.0		

Fonte: O autor (2025).

A taxa de vazamento de aço adicionado à panela, peso de escória passante do conversor LD para a panela, formadores de escória e ferro-ligas e desoxidantes adicionados foram também introduzidos no *Process Schedule* (Figura 68).

Os valores de área da interface da panela, e as densidades do aço e da escória são apresentados na Tabela 13 e são considerados constantes ao longo do processo, assim como a pressão do sistema.

Tabela 13 – Variáveis de entrada para o modelamento cinético.

Dado	Valor adotado	Referência	Comentário
Área da interface	15 m ²	TOLEDO (2024)	A área foi estimada a partir da seção transversal da panela na altura média da linha de escória, que é de 12 m ² . O valor de 15 m ² é um valor aproximado, devido às diversas incertezas e variações envolvidas. Por exemplo, a interface metal escória apresenta grande variabilidade até o final do vazamento, e, após este momento, a interface é irregular, em função da agitação. Por outro lado, na modelagem cinética, a área nunca é utilizada isoladamente, mas sempre em conjunto com o coeficiente de

Dado	Valor adotado	Referência	Comentário
			transporte de massa (Ak). Assim, incertezas e variações podem ser incorporadas, também ao k , que, no <i>Process Metallurgy Module</i> do Thermo-calc®, pode variar com o tempo, o que não é possível para a área.
Densidade do aço	6,9 t/m ³	TURKDOGAN (1996) GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023)	
Densidade da escória	2,5 t/m ³	TURKDOGAN (1996) GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023)	Esse valor busca aproximar a densidade de escórias com teor de FeO relativamente baixo, inferior a aproximadamente 5%.

Fonte: O autor (2025).

Os coeficientes de transporte de massa, as perdas e entradas de energia, assim como as taxas de passagem de fases de uma região para outra (emulsificação de escória e remoção de inclusões, por exemplo), que também são dados de entrada do modelo, são variáveis ao longo do tempo e inseridos por meio da opção *Table Input*, conforme Figura 70. O coeficiente de transmissão de calor entre o metal e a escória foi considerado constante ao longo do processo.

Figura 70 – Tela do Thermo-Calc®, *Table Input*, onde são introduzidas as densidades do aço e da escória e programadas alterações de inclusão no *Process Metallurgy Module*.

Fonte: O autor (2025).

3.2.1.1 Taxa de transferência de óxidos do metal para a escória e da escória para o banho

Usaram-se os valores propostos por GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023) e TOLEDO (2024), para as taxas de transferência de óxidos do metal para a escória (transferência da região *STEEL* para a região *SLAG*) e de transferência de elementos metálicos da escória para o aço (como Fe, Si e Mn reduzidos).

Considerou-se que a transferência de metal da escória para o banho se mantém constante em 50%/min durante toda a etapa do vazamento, período em que se espera que a redução dos óxidos FeO e MnO seja mais intensa. Como não existem medidas experimentais dessas taxas, os valores usados pelos autores citados foram mantidos para a etapa de tratamento em panela.

Assumiu-se ainda que, durante o vazamento e rinsagem da corrida, a transferência de óxidos da região do metal para a região da escória é mais intensa devido à maior energia de agitação do banho (60%/min). No intervalo em que não há agitação por argônio, considerou-se uma redução dessa taxa para 40%/min. Os valores encontram-se detalhados na Tabela 14.

3.2.1.2 Coeficiente de transmissão de calor entre o metal para a escória

O coeficiente de transmissão de calor entre metal e escória foi obtido de dados de trabalhos anteriores (GOULART; CASTRO; COSTA E SILVA, 2023). Este coeficiente foi obtido de dados da tese de BALLANTYNE (1978), foi considerado constante ao longo do tempo, assim como a área interfacial por onde ocorreria a transmissão de calor, e encontra-se detalhado na Tabela 14. No *Process Metallurgy Module* só é possível considerar a troca de calor entre as fases por condução.

Tabela 14 – Variáveis para o modelamento cinético.

Variável	Estágio de vazamento	Após o vazamento até a liberação para o transporte	
		Com rinsagem de argônio	Sem rinsagem de argônio
Transferência de óxidos do aço para a escória [%/min]	60		40
Transferência do metal reduzido da escória para o aço [%/min]		50	

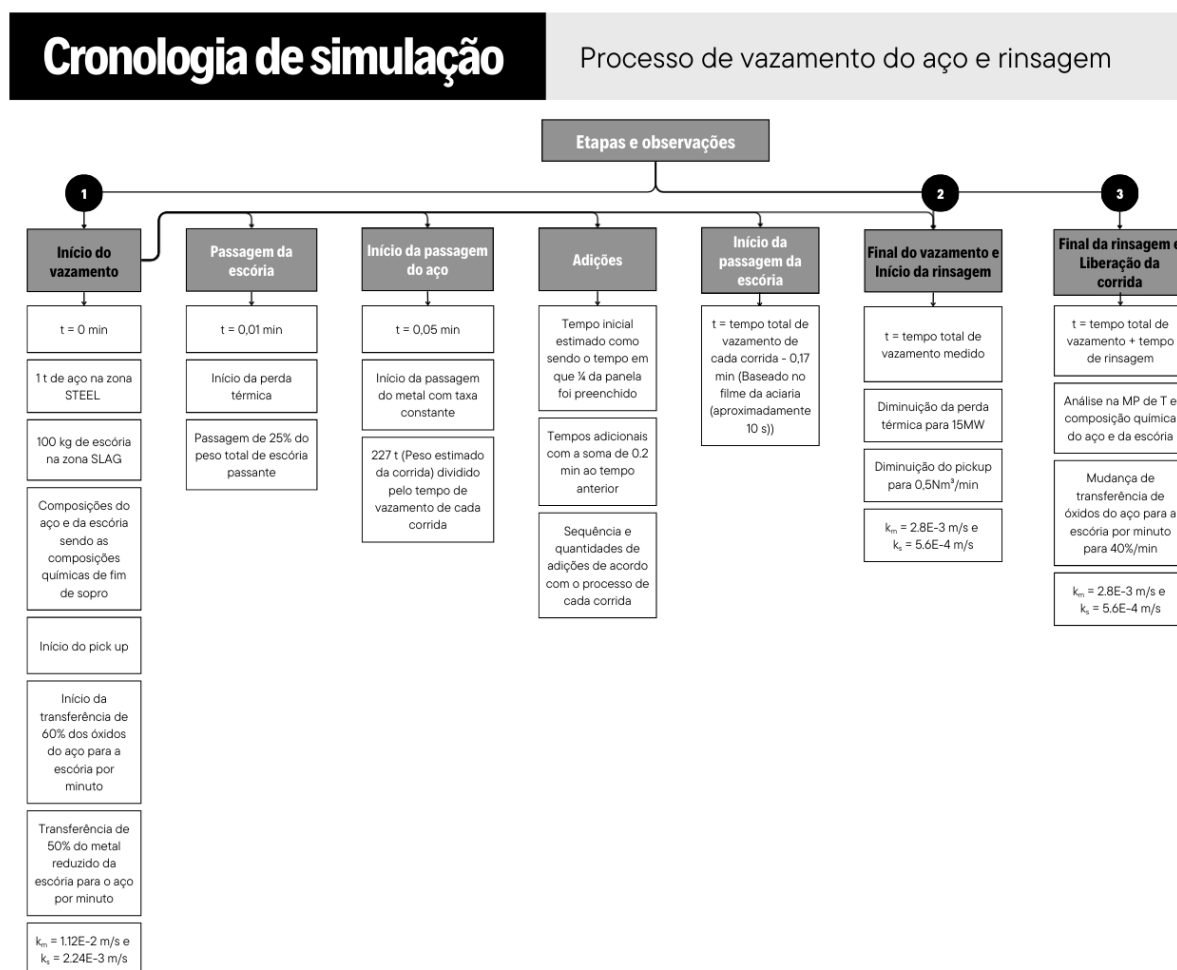
Variável	Estágio de vazamento	Após o vazamento até a liberação para o transporte
Coefficiente de transferência de calor metal-escória [W/(m²K)]		8300

Fonte: O autor (2025).

3.3 CRONOLOGIA DE SIMULAÇÃO

Para melhor entendimento, a Figura 71 ilustra a cronologia e os pontos principais abordados nesta Seção.

Figura 71 – Cronologia de simulação.



Fonte: O autor (2025).

Para viabilizar a convergência dos cálculos de equilíbrio e manter a variação de temperatura em cada passo do cálculo dentro de um limite aceitável, o *Process Metallurgy*

Module ajusta, automaticamente, o incremento de tempo no cálculo pelo modelo EERZ, dentro de limitações estabelecidas pelo usuário. Os valores *default* do *Process Metallurgy Module* são um incremento de tempo mínimo de 1 segundo, e um incremento máximo de 10% do tempo total de simulação. Dentro desses limites ainda é estabelecido que a variação da temperatura não pode exceder $\pm 10\text{K}$ (*default*) e que a simulação deve iniciar com um incremento de 1% do tempo total de simulação. Nesse trabalho, esses parâmetros foram ajustados de forma mais rigorosa durante o vazamento, com incremento inicial e mínimo de 1% e máximo de 5% do tempo total de simulação, mantendo o limite de $\pm 10\text{K}$ por incremento. Esse ajuste permitiu que o modelo acompanhasse tanto as mudanças bruscas decorrentes das adições ao aço líquido ou à escória quanto as variações significativas de volume dessas fases.

3.3.1 Cronologia das corridas de ajuste

As corridas selecionadas foram divididas em dois conjuntos: um destinado ao ajuste do modelo (tópico corrente) e outro à sua validação (tópico seguinte). A escolha das corridas de ajuste foi feita para permitir contemplar diferentes condições operacionais, com dados que cobrem uma faixa de valores de parâmetros representativa do processo.

A Tabela 15 apresenta um exemplo da cronologia de uma das corridas selecionadas para o grupo de ajuste, com identificação dos momentos determinados para cada evento, pesos e taxas de aço vazado e escória passante, adições realizadas durante o vazamento e observações pertinentes.

Tabela 15 – Cronologia da Corrida 3579.

Tempo a partir do início do vazamento (min)	Evento	Evento no modelo	Observações
0	Início do vazamento	Início (1 t de aço na zona <i>STEEL</i> e 100 kg de escória na zona <i>SLAG</i> (ambos com a composição do conversor)	Análise do aço no conversor (valores) de T, %C, %Mn, ppmO, %CaO, %FeO, %MgO, %MnO, %SiO ₂ e %Al ₂ O ₃ ; <i>k</i> e pick up a serem determinados no ajuste do modelo.

Tempo a partir do início do vazamento (min)	Evento	Evento no modelo	Observações
0,01	Passagem de escória	Passagem de 477 kg de escória	Adotou-se 25% do peso total como passando ao bascular o conversor; Perda térmica constante até o final do vazamento de -24,9 MW, calculada conforme descrito na Seção 4.1.1.2.
0,05		Início da passagem do metal, com taxa constante de 45858,6 kg/min	227 t (peso estimado da corrida) dividido por 5 min.
1,24	Adição de 300 kg de cal	Adição de 300 kg de cal na zona <i>SLAG</i>	Tempo inicial estimado como sendo o tempo em que $\frac{1}{4}$ da panela foi preenchido.
1,44	Adição de 497 kg de Al gotão	Adição de 497 kg de Al puro na zona <i>STEEL</i>	Tempos adicionais com a soma de 0,2 min ao tempo anterior.
1,64	Adição de 75 kg de coque	Adição 75 kg de coque na zona <i>STEEL</i>	Tempos adicionais com a soma de 0,2 min ao tempo anterior.
1,84	Adição de 1000 kg de FeMnST	Adição de 1000 kg de FeMnST na zona <i>STEEL</i>	Tempos adicionais com a soma de 0,2 min ao tempo anterior.
4,83	Início de passagem de escória	Início da passagem de 7828 kg/min de escória com composição do conversor na zona <i>SLAG</i>	Arbitrado que a escória começa a passar 0,17 min antes do final do vazamento, de acordo com informações obtidas pela usina (com base em observações do processo) (aproximadamente 10 s).
5	Final do vazamento	Vazão do aço igual a zero Diminuição da perda térmica e do k_m	Medido; Perda térmica = -15 MW, ajustada conforme descrito na Seção 4.1.1.2; k e pick up a serem determinados no ajuste do modelo.
6	Adição de 60kg de Al granulado	Adição de 60kg de Al granulado na zona <i>SLAG</i>	Estimado como realizado 1 min após o final do vazamento.
10	Amostragem e liberação da	Final da simulação	Análise na MP de T e composição química do aço.

Tempo a partir do início do vazamento (min)	Evento	Evento no modelo	Observações
	corrida para transporte da MP		

Fonte: O autor (2025).

3.3.2 Cronologia das corridas de validação

As corridas utilizadas para a etapa de validação do modelo foram selecionadas com o objetivo de testar sua capacidade preditiva frente a diferentes cenários operacionais, sem que seus dados tivessem sido previamente utilizados no processo de ajuste. A seleção abrangeu corridas realizadas em um intervalo de tempo bem definido, assegurando representatividade estatística e permitindo avaliar a robustez do modelo frente à variabilidade real do processo.

A Tabela 16 apresenta um exemplo da cronologia de uma das corridas selecionadas para o grupo de validação, com identificação dos códigos de produção, tempos determinados para cada evento, pesos e taxas de aço vazado e escória passante, adições realizadas durante o vazamento e observações pertinentes.

Tabela 16 – Cronologia da Corrida 3541.

Tempo a partir do início do vazamento (min)	Evento	Evento no modelo	Observações
0	Início do vazamento	Início (1 t de aço na zona <i>STEEL</i> e 100 kg de escória na zona <i>SLAG</i> (ambos com a composição do conversor)	Análise do aço no conversor (valores) de T, %C, %Mn, ppmO, %CaO, %FeO, %MgO, %MnO, %SiO ₂ e %Al ₂ O ₃ ; <i>k</i> e pick up determinados no ajuste do modelo.
0,01	Passagem de escória	Passagem de 373 kg de escória	Adotou-se 25% do peso total como passando ao bascular o conversor; Perda térmica constante até o final do vazamento de -20,8 MW,

Tempo a partir do início do vazamento (min)	Evento	Evento no modelo	Observações
			calculada conforme descrito na Seção 4.1.1.2.
0,05		Início da passagem do metal com taxa constante de 33284,5 kg/min	227 t (peso estimado da corrida) dividido por 6,87 min.
1,72	Adição de 300 kg de cal	Adição de 300 kg de cal na zona <i>SLAG</i>	Tempo inicial estimado como sendo o tempo em que ¼ da panela foi preenchido.
1,92	Adição de 520 kg de Al gotão	Adição de 520 kg de Al puro na zona <i>STEEL</i>	Tempos adicionais com a soma de 0,2 min ao tempo anterior.
2,12	Adição de 505 kg de FeMnMC	Adição de 505 kg de FeMnMC na zona <i>STEEL</i>	Tempos adicionais com a soma de 0,2 min ao tempo anterior.
6,0		Diminuição da perda térmica	Perda térmica = -15 MW, ajustada conforme descrito na Seção 4.1.1.2.
6,7	Início de passagem de escória	Início da passagem de 5987 kg/min de escória com composição do conversor na zona <i>SLAG</i>	Arbitrado que a escória começa a passar 0,17 min antes do final do vazamento, baseado no filme da aciaria (aproximadamente 10 s).
6,87	Final do vazamento Início da rinsagem	Vazão do aço igual a zero Diminuição do k_m	Medido; k e pick up determinados no ajuste do modelo.
11,87	Fim da rinsagem Amostragem e liberação da corrida para transporte da MP	Final da simulação	Análise na MP de T e composição química do aço.

Fonte: O autor (2025).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 RESULTADOS DO AJUSTE

Nesta seção, são apresentados e discutidos a metodologia de ajuste, as variáveis ajustadas e os resultados obtidos a partir das simulações das corridas do grupo de ajuste, comparados com os valores medidos.

4.1.1 Variáveis ajustadas

4.1.1.1 Perdas térmicas

Inicialmente, adotou-se uma hipótese simplificadora em que as perdas térmicas foram representadas por um valor constante de 15 MW, em linha com a abordagem de GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023). Entretanto, ao comparar as previsões do modelo com as temperaturas observadas ao final do vazamento, verificou-se que essa aproximação não reproduzia adequadamente a queda térmica do sistema. Diante disso, buscou-se uma estratégia de cálculo mais aderente ao processo.

Os modelos disponíveis para o cálculo de perda térmica durante o vazamento e mesmo durante a operação em metalurgia de panela são bastante complexos (PAN; GRIP; BJÖRKMAN, 2003; HE *et al.*, 2014) e dependem de um conjunto de variáveis, nem sempre fáceis de determinar, embora algumas sejam registradas pela aciaria, como o estado da panela (sob a forma de número de corridas já vazadas nessa panela), e o pré-aquecimento da panela (sob a forma de informação sobre a panela estar ou não “no ciclo” de operação).

Assim, optou-se por um ajuste empírico da perda térmica no vazamento, rinsagem e homogeneização, baseado em observações práticas de aciarias similares.

Considerou-se, inicialmente, as informações sobre a queda de temperatura durante o vazamento. As informações disponíveis indicam que, tipicamente, uma queda de 40K ocorre entre a temperatura medida no conversor e a temperatura ao final da operação de vazamento. Quando a temperatura final de sopro é muito elevada, quedas de ordem de 50K são observadas. Acredita-se que essa diferença esteja associada à contribuição da radiação, que não varia linearmente com a temperatura.

Assim, empregando-se a Equação 54, determinou-se a entalpia, associada a uma variação de 40K e uma variação de 50K, para uma massa de 227000kg de aço líquido (m). O C_p do aço líquido foi considerado constante e independente da temperatura e da composição, com valor de 824 J/kg·K (uma premissa aceitável para essa fase e para as composições consideradas) (THERMO-CALC SOFTWARE AB, 2025).

$$\Delta H = m \cdot C_p \cdot \Delta T \quad (54)$$

Assumiu-se que corridas com temperatura de fim de sopro inferior a 1688°C, tem a variação de entalpia calculada para o ΔT de 40 K, pela Equação 54.

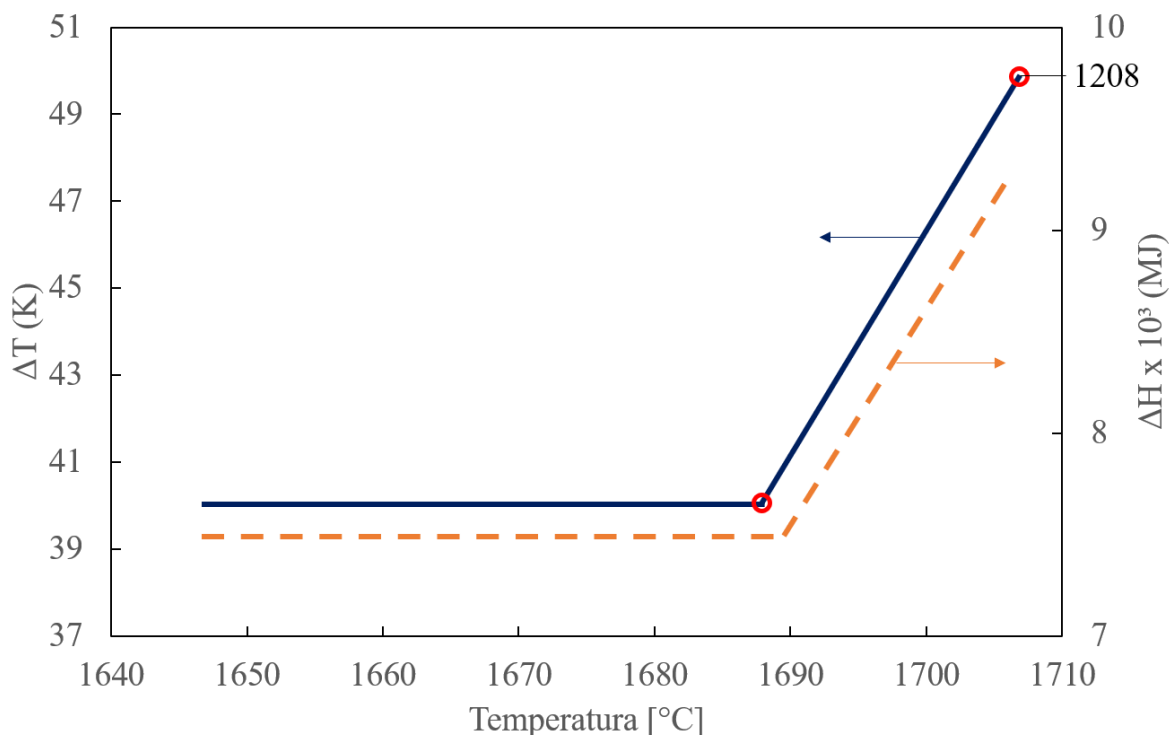
Para a corrida de ajuste 1208, com a maior temperatura de fim de sopro (1705°C) dentre as corridas de ajustes, assumiu-se a variação de entalpia calculada para o ΔT de 50 K, pela Equação 54.

Para corridas com temperatura de fim de sopro entre 1688° e 1705°C, adotou-se uma interpolação linear entre os dois valores de entalpia mencionados, como mostra a Figura 72.

Como a entrada no *Process Metallurgy Module* emprega dados de potência (MW), o valor da variação da entalpia é dividido pelo tempo de vazamento de cada corrida, para se obter a perda média, em MW, durante o vazamento de cada corrida, conforme Equação 55.

$$\text{Perda térmica (MW)} = \frac{\Delta H}{t_{\text{vazamento}}} \quad (55)$$

Figura 72 – Gráfico ilustrativo da definição de perdas térmicas, destacando a Corrida 1208.



Fonte: O autor (2025).

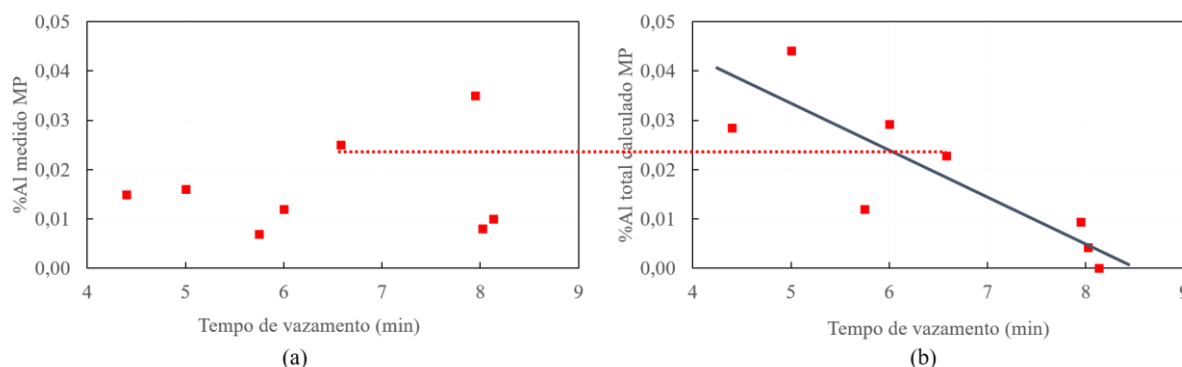
4.1.1.2 Absorção de oxigênio

Foram consideradas duas condições para a absorção de oxigênio: a primeira, durante o vazamento. A segunda, durante o tempo em que o aço permanece na panela até a liberação da corrida. Essa segunda foi dividida, ainda, em duas condições: uma que ocorreu durante rinsagem e outra quando não houve injeção de argônio, por qualquer motivo.

A inclusão dessa absorção é necessária no modelo, pois além de refletir um fenômeno real, baseou-se no conhecimento do modelo desenvolvido por GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023) para sua incorporação ao presente trabalho.

A primeira tentativa de modelar a absorção de oxigênio durante o vazamento envolveu o uso de uma taxa de absorção constante, inicialmente o valor usado em outro modelamento previamente publicado. A variação da quantidade de oxigênio absorvido dependeria, assim, essencialmente, do tempo de vazamento. A Figura 73 mostra a comparação dos valores medidos e calculados, assumindo um valor constante de 2,86 Nm³/min de oxigênio, baseado nos trabalhos anteriores, especialmente GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023).

Figura 73 – Primeiro cálculo do *pick-up* considerando, para o grupo das corridas de ajuste, o: (a) Teor de alumínio dissolvido no aço medido após o vazamento *versus* tempo de vazamento, e, (b) Teor de alumínio dissolvido no aço calculado após o vazamento *versus* tempo de vazamento.



Fonte: O autor (2025).

Observando a Figura 73 (b), percebeu-se uma tendência à diminuição do teor de alumínio calculado, no final do vazamento com o tempo de vazamento. Essa tendência não corresponde ao observado nos valores medidos na liberação das corridas (Figura 73 (a)). Supôs-se, então, que a corrida com tempo de vazamento de cerca de 6,5 min, em que os valores calculados e medidos são muito próximos (linha vermelha tracejada) indicaria uma absorção de oxigênio corretamente estimada.

Para corridas com tempo de vazamento inferiores aos da interseção com a linha vermelha (aproximadamente 6,5 min) as corridas estariam perdendo pouco alumínio por oxidação no modelo e, para as corridas com tempos de vazamento superiores a aproximadamente 6,5 min a oxidação do alumínio estaria sendo excessiva, devido a ser considerada uma absorção excessiva de oxigênio no modelo.

Assim, decidiu-se descartar a hipótese da taxa constante de absorção de oxigênio e buscar correlacionar a absorção de oxigênio à turbulência no vazamento, que seria maior quando o vazamento é mais rápido e menor quando o vazamento é mais lento.

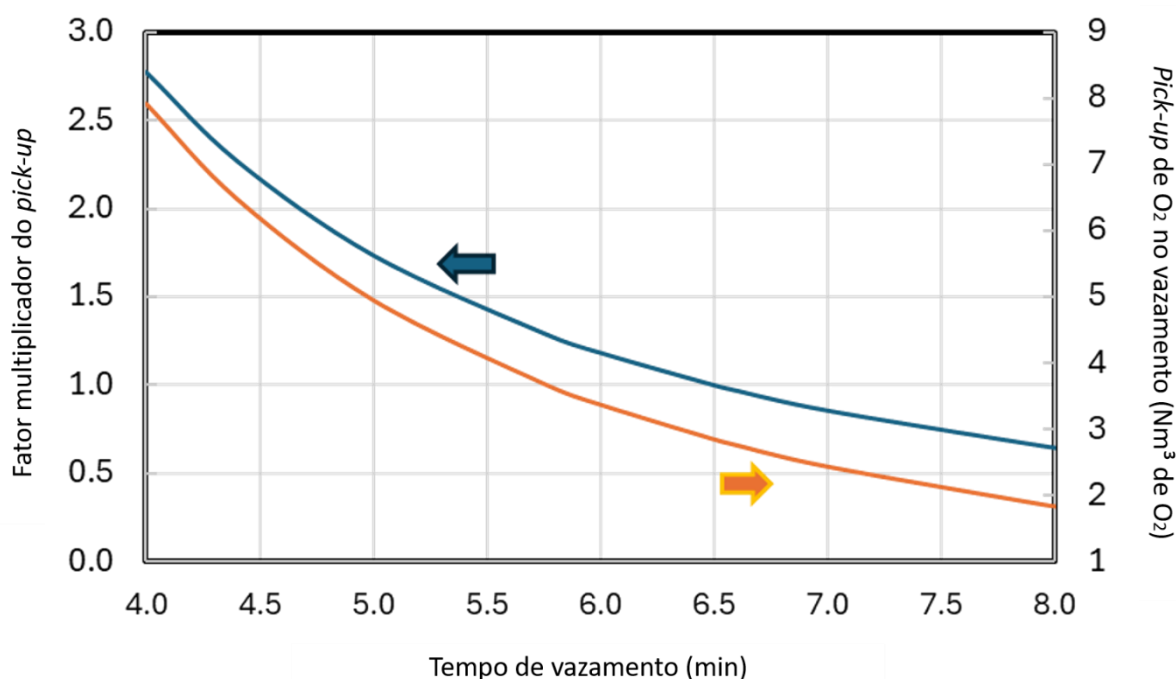
Para essa correlação, usou-se o formato da relação entre o coeficiente de transporte de massa e a energia de agitação proposta por ASAI, MUCHI e KAWACHI (1988), mostrado pela Equação 56.

$$k \propto \varepsilon^n \quad (56)$$

Para uma mesma energia total dissipada no vazamento, obtém-se, em função do tempo de vazamento e assumindo a dissipação constante ao longo do tempo, uma relação entre o tempo de vazamento e a taxa de dissipação de energia.

Empregando um expoente de aproximadamente $n = 0,21$, e supondo que, para o tempo de 6,5 min de vazamento a absorção de oxigênio de $2,86 \text{ Nm}^3/\text{min} \times 6,5 \text{ min}$ ($18,59 \text{ Nm}^3$) é o valor correto, pode-se obter uma relação que permita corrigir esse valor para outros tempos de vazamento, como mostra a Figura 74.

Figura 74 – Relação de correção para o cálculo do *pick-up*.



Fonte: O autor (2025).

Já a absorção de oxigênio durante a rinsagem foi considerada de $0,5 \text{ Nm}^3/\text{min}$, conforme empregado por GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023) e TOLEDO (2024). E, no período de manutenção do aço na panela, sem agitação, adotou-se $0,25 \text{ Nm}^3/\text{min}$. Esse valor, arbitrado, mostrou-se adequado para corrigir o balanço de oxigênio no sistema.

4.1.1.3 Coeficientes de transporte de massa

Todos os coeficientes de transporte de massa foram ajustados usando a área estimada de 15 m^2 , como mencionado na Tabela 13. No início do vazamento, pode-se esperar que, em função da pouca quantidade de escória presente, mesmo que fosse emulsificada, a área poderia ser menor. Dessa forma, toda a variação que se espere na área, foi introduzida no coeficiente de transporte de massa, ajustando-se, portanto, o termo Ak .

4.1.1.3.1 *Relação entre os coeficientes de transporte de massa*

No presente trabalho, a primeira amostragem no período de modelamento é realizada na liberação do aço da metalurgia da panela. Não foi possível, especialmente por condições operacionais, obter amostras imediatamente na conclusão do vazamento. Assim, pelo menos dois períodos em que a agitação, e, portanto o transporte de massa, são significativamente diferentes, precisam ser ajustados com dados obtidos ao final do segundo período.

Para limitar o número de parâmetros arbitrários no modelo, em vista do número de dados experimentais disponíveis para o ajuste, decidiu-se estabelecer uma relação entre os vários coeficientes de transporte de massa, nas etapas do processo modelado.

Estabeleceu-se como premissas para o modelamento:

- i. $k_s/k_m = 1/5$, distinguindo o presente modelo dos apresentados nos trabalhos de demais autores como YOU *et al.* (2021), e GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023), que utilizaram relações k_s/k_m diferentes, conforme Tabela 7;
- ii. $k_{m,vaz}$ de vazamento sendo o dobro de $k_{m,Ar}$ no momento da rinsagem (com agitação provocada pelo borbulhamento de argônio); e,
- iii. $k_{m,Ar}$ no momento da rinsagem sendo o dobro de $k_{m,homo}$ no momento da homogeneização (sem agitação).

Dessa forma, definiram-se três coeficientes de transporte de massa distintos ao longo do tempo de simulação. Isso é uma diferença em relação aos modelos abordados na Seção 2.8.2, que, como, por exemplo GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023), adotam dois coeficientes de transporte de massa diferentes durante o processo.

4.1.1.3.2 *Efeito da alteração do coeficiente de transporte de massa*

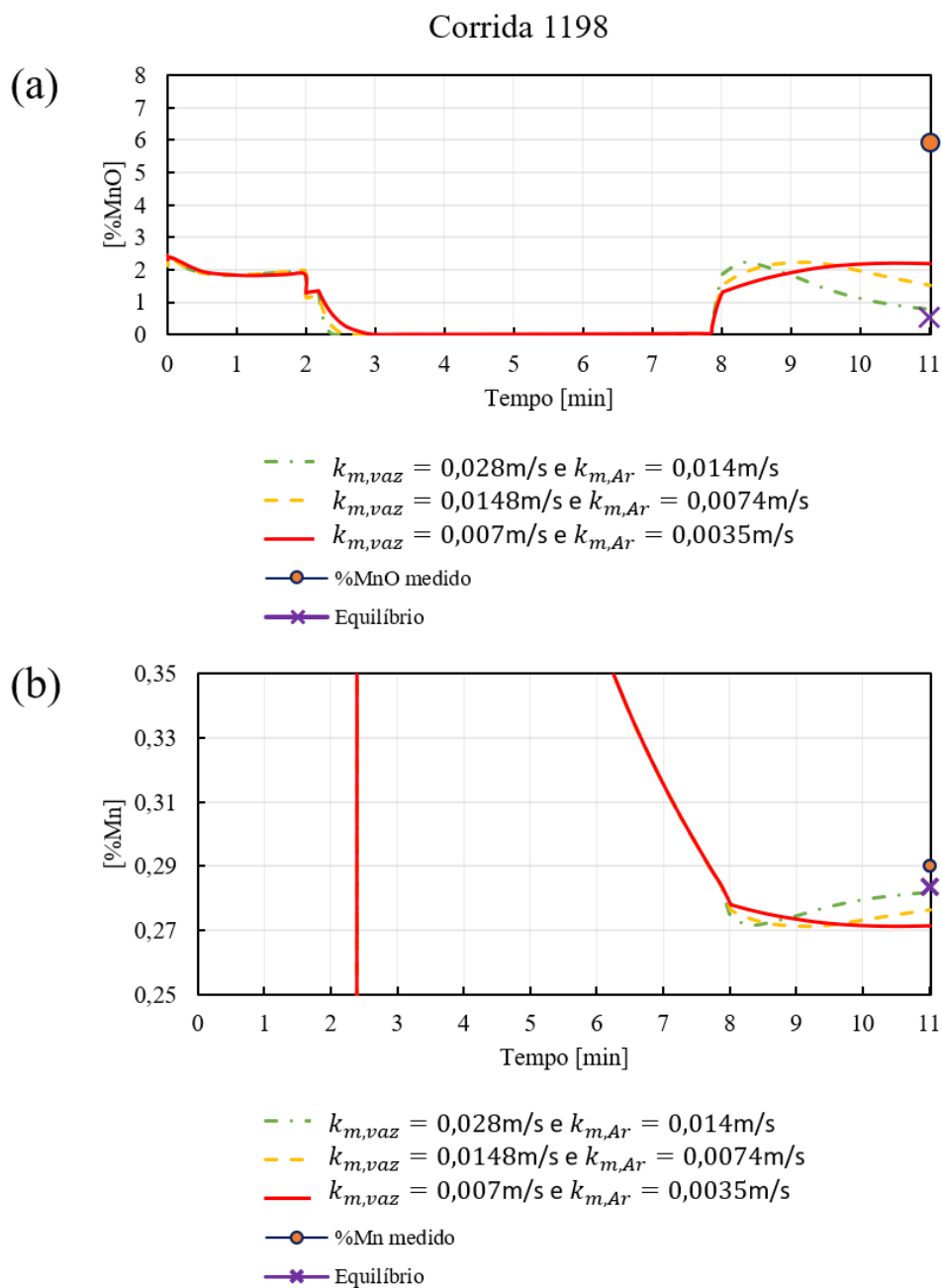
O ajuste visual foi realizado a partir da comparação entre os valores apresentados em gráficos obtidos para diferentes combinações de variáveis, incluindo o coeficiente de transporte de massa, k_m e as medidas experimentais.

Os resultados apresentados a seguir, utilizando os dados da Corrida 1198, são um exemplo de como alterações de $k_{m,vaz}$ provocam mudanças nos resultados de modelamento, em particular os resultados da composição química do aço e da escória.

As Figuras 75 e 76 apresentam os efeitos da alteração do coeficiente de transporte de massa das espécies no aço e na escória sobre os teores de MnO na escória e Mn dissolvido no

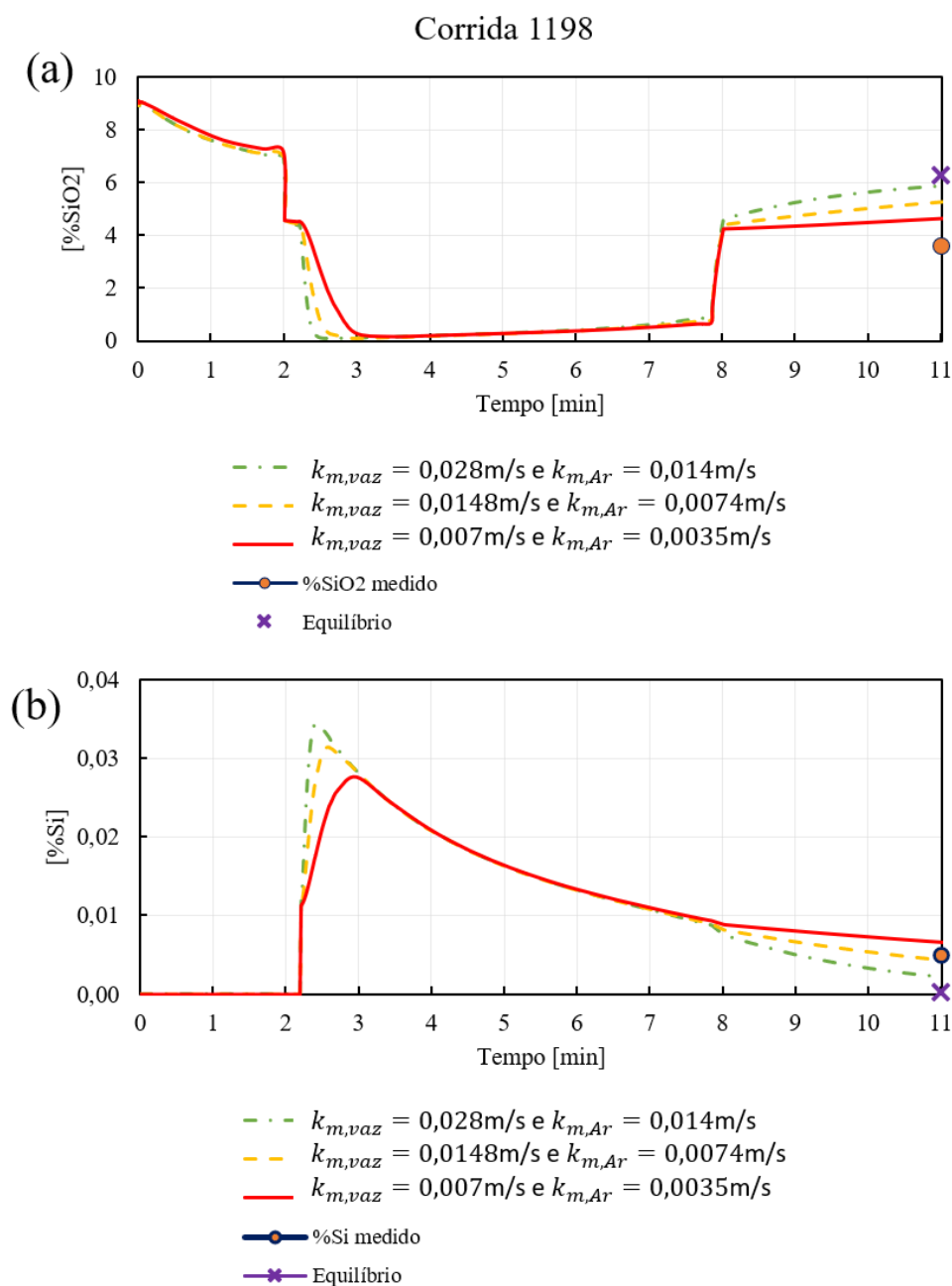
aço (Figura 75), SiO_2 na escória e Si dissolvido no aço (Figura 76). São expostos resultados da simulação considerando três valores de coeficiente de transporte de massa diferentes: um de referência, $k_{m,vaz} = 0,0148 \text{ m/s}$; o dobro do valor de referência, $k_{m,vaz} = 0,028 \text{ m/s}$; e, por fim, a metade do valor de referência, $k_{m,vaz} = 0,007 \text{ m/s}$.

Figura 75 – Efeito da alteração do coeficiente de transporte de massa sobre: (a) os teores de MnO medido e calculados, e (b) os teores de Mn medido e calculados, no momento da liberação das corridas de ajuste.



Fonte: O autor (2025).

Figura 76 – Efeito da alteração do coeficiente de transporte de massa sobre: (a) os teores de SiO₂ medido e calculados, e (b) os teores de Si medido e calculados, no momento da liberação das corridas de ajuste.



Fonte: O autor (2025).

Ao avaliar as Figuras 75 e 76, pode-se perceber que a alteração de k_m provoca diversos efeitos na composição química do aço e nos teores de óxidos calculados.

Em particular, para os dois elementos apresentados e seus óxidos, nota-se que o aumento do transporte de massa tende a oxidar mais o silício para a escória, reduzindo o manganês para o aço, como esperado em função da estabilidade relativa dos óxidos desses elementos. Além

disso, verifica-se que a condição medida, no momento de liberação da corrida, se encontra fora de equilíbrio, como esperado. Nota-se ainda que o aumento do coeficiente de transporte de massa aproxima os resultados da simulação do equilíbrio, conforme esperado.

4.1.1.3.3 Ajuste do coeficiente de transporte de massa

Variando-se o coeficiente $k_{m,vaz}$ e, por consequência, os demais coeficientes dele dependentes, compararam-se os resultados obtidos para as variáveis calculadas e medidas T, %C, %Al, %Mn, %Si nas 7 corridas de ajuste. Observou-se, também, os resultados da composição da escória, para as duas dessas corridas em que a escória foi amostrada na liberação da panela. Dessa observação, escolheu-se, visualmente, o coeficiente que resultou em um melhor ajuste global entre os valores calculados pelo modelo e os resultados medidos, no momento da liberação da panela. Os valores apresentados na Tabela 17, correspondem àqueles que proporcionaram o melhor ajuste visual dos resultados.

Tabela 17 – Variáveis para o modelamento cinético.

Variável	Estágio de vazamento	Após o vazamento até a liberação para o transporte	
		Com rinsagem de argônio	Sem rinsagem de argônio
k das espécies no aço [m/s]	0,0112	0,0056	0,0028
k das espécies na escória [m/s]	0,00224	0,00112	0,00056
Perda térmica (MW)	Calculada com base na Equação 53. (Ver Seção 4.1.1.2)	15	
Oxigênio absorvido [Nm ³ /min]	Calculado com base no tempo de vazamento de cada corrida. (Ver Seção 4.1.1.3)	0,5	0,25

Fonte: O autor (2025).

Após os ajustes dos coeficientes de transporte de massa como aqui realizado, tanto GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023) e TOLEDO (2024) notaram que essa variável se relacionava, aproximadamente, de forma linear com a vazão do gás injetado. Assim,

esses autores usaram essas correlações para a previsão dos valores de Ak para corridas com vazões de argônio semelhantes.

No entanto, no presente trabalho não foi possível seguir o mesmo procedimento, pois não havia dados experimentais de vazão de gás para as corridas amostradas. Por esse motivo, optou-se por diferenciar os valores de Ak e demais parâmetros ajustados, para cada etapa do processo, visando o melhor ajuste possível com os dados disponíveis.

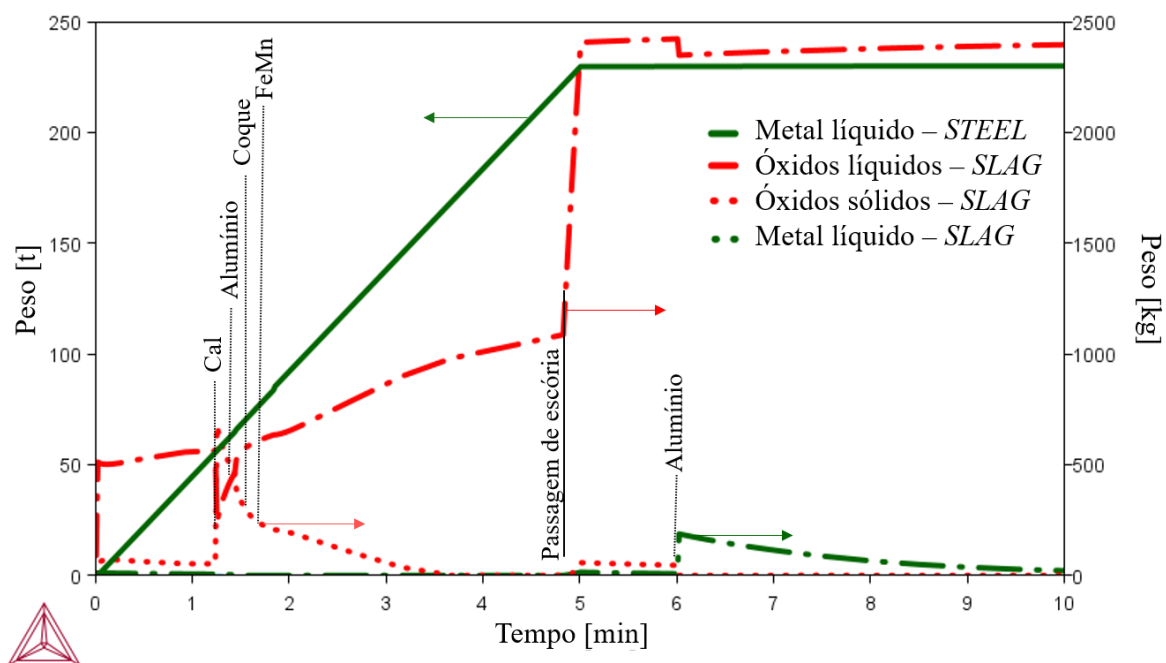
4.1.2 Resultados das corridas de ajuste

Os resultados apresentados nesta Seção englobam a evolução: das quantidades dos grupos de fases (metal líquido, óxidos sólidos e óxidos líquidos) nas regiões “aço” (*STELL*) e “escória” (*SLAG*), das temperaturas do aço e da escória, dos teores de alumínio, oxigênio e manganês dissolvidos no aço, e dos teores de óxidos na escória e no aço ao longo de toda a simulação da Corrida 3579. As demais corridas de ajuste apresentaram comportamentos semelhantes a essas e seus resultados estão detalhados no Apêndice B.

4.1.2.1 Evolução das massas das diferentes fases e regiões e evolução da temperatura no modelo

A Figuras 77 mostra a evolução das quantidades dos grupos de fases (metal líquido, metal sólido, óxidos sólidos e óxidos líquidos) nas regiões aço (*STELL*) e escória (*SLAG*) ao longo de toda a simulação da Corrida 3579.

Figura 77 – Evolução do peso de metal líquido na região *STEEL*, e do peso dos grupos das fases (metal líquido, óxidos sólidos e óxidos líquidos) na região *SLAG* ao longo da simulação completa da Corrida 3579, destacando as adições realizadas.

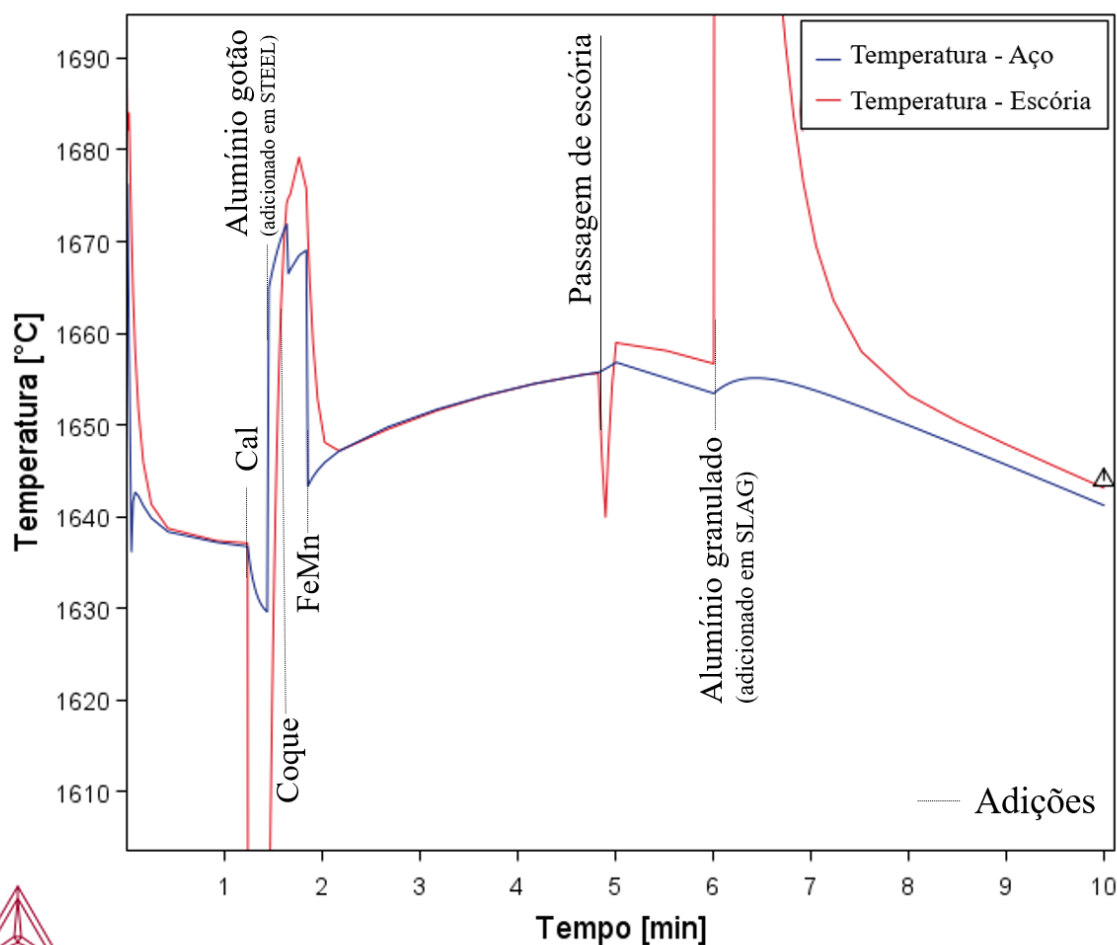


Fonte: O autor (2025).

Observa-se o aumento linear da massa de aço líquido até o final do vazamento, em aproximadamente 5 min, uma vez que a taxa de vazamento empregada no modelo foi constante. A adição de cal promove além do aumento na basicidade e na reatividade da escória (conforme discutido na Seção 2.4.2.1), também o aparecimento de quantidade significativa de óxidos sólidos na escória. A partir da adição de alumínio, a alumina formada pela desoxidação auxilia na dissolução da cal (ver Figura 24). Como a alumina se forma na região *STEEL* e a sua passagem para a região *SLAG* é gradativa, definida pelo coeficiente do modelo que estabelece a taxa de transferência de óxidos do aço para a escória [%/min] (ver Tabela 17), o aumento da quantidade de escória líquida também é gradativo.

A Figura 78 mostra a evolução das temperaturas do aço e da escória ao longo de toda a simulação da Corrida 3579, destacando as adições realizadas.

Figura 78 – Evolução da temperatura do aço e da escória ao longo da simulação completa da Corrida 3579, destacando as adições realizadas. Ponto experimental referente à medição da temperatura do aço.



Fonte: O autor (2025).

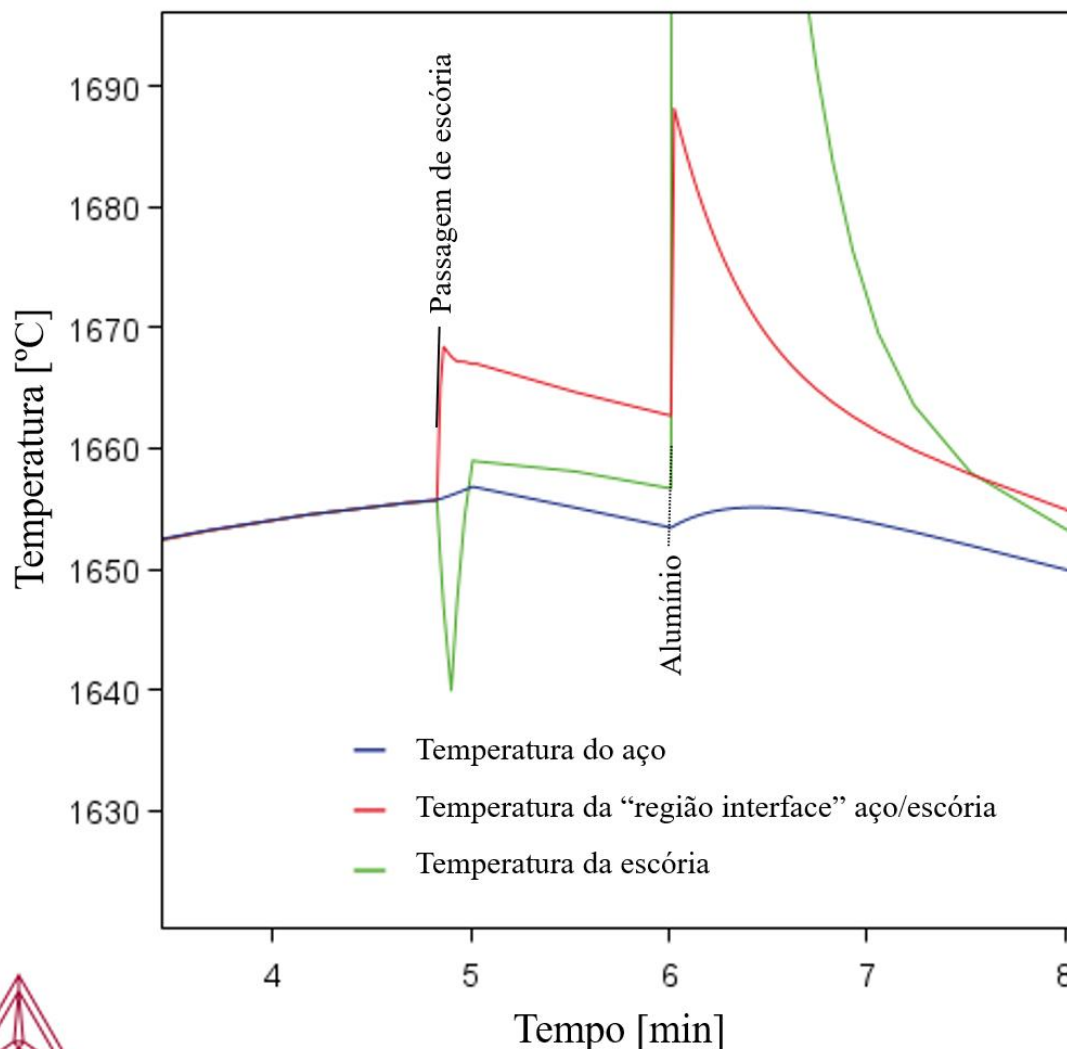
Espera-se que a perda térmica ao longo do processo leve à diminuição gradual da temperatura do aço e da escória. Entretanto, essa tendência é modificada pelos efeitos térmicos das adições realizadas durante o vazamento e pelas reações que ocorrem no decorrer do tempo. Verifica-se, por exemplo, que a temperatura da escória apresenta uma queda mais acentuada logo após a adição de cal, realizada à temperatura ambiente, e, um aumento súbito após a adição de alumínio granulado, aos 6 minutos. Entre a adição de FeMn e a passagem de escória, observa-se elevação nas temperaturas do aço e da escória, possivelmente associada à reação exotérmica de formação de alumina no aço e à continuidade no vazamento de metal líquido a alta temperatura.

De acordo com TURKDOGAN (1996), a adição de FeMn provocaria um resfriamento de aproximadamente $10,6^{\circ}\text{C}$, valor estimado a partir da relação de 30°C de queda de

temperatura para cada 1% de manganês adicionado ao aço, considerando recuperação de 100%. No caso analisado, foram adicionados 1000kg de FeMn contendo cerca de 77% de Mn a um banho de 227t de aço, o que corresponde a um aumento de 0,352% de Mn. Assim, a queda de temperatura calculada foi de 10,6°C. Entretanto, o valor observado na simulação foi superior, em torno de 30°C, conforme mostrado na Figura 78.

A adição de 1kg de CaO por tonelada de aço a 1630°C provoca uma redução de aproximadamente 2,16°C na temperatura do aço, enquanto a adição de 1kg de Al por tonelada de aço eleva a temperatura do aço em cerca de 0,14°C, em razão do efeito exotérmico da reação de desoxidação (TURKDOGAN, 1996). Esses valores, calculados por tonelada de aço, são independentes da massa total do banho, mas o efeito térmico resultante no sistema pode ser mais perceptível quando o volume de aço na panela é reduzido. Esse comportamento é ilustrado na Figura 79. Ressalta-se que o uso de um modelo que incorpora dados termodinâmicos consistentes é vantajoso, pois permite representar adequadamente os efeitos térmicos das adições, algo de difícil quantificação direta. Na prática, contudo, é comum empregar aproximações baseadas em valores como os propostos por TURKDOGAN (1996) para estimar a temperatura de fim de sopro do aço.

Figura 79 – Evolução da temperatura do aço, da escória e da “região interface” aço/escória (volume hipotético contendo porção das duas fases e equilibrado pelo modelo conforme Figura 77) no intervalo de tempo da simulação em torno do momento da passagem de escória e adição de alumínio granulado.



Fonte: O autor (2025).

A queda observada na temperatura da escória no momento da passagem da escória pode ser explicada por um efeito físico, decorrente do contato da escória mais quente com o sistema, o que provoca uma rápida troca de calor entre as regiões. No modelo, esse efeito é amplificado pelo incremento de tempo (Δt), adotado nas iterações, que faz com que a variação de temperatura associada à entrada da escória passante e à sua reação imediata com os componentes presentes na região seja registrada de forma abrupta.

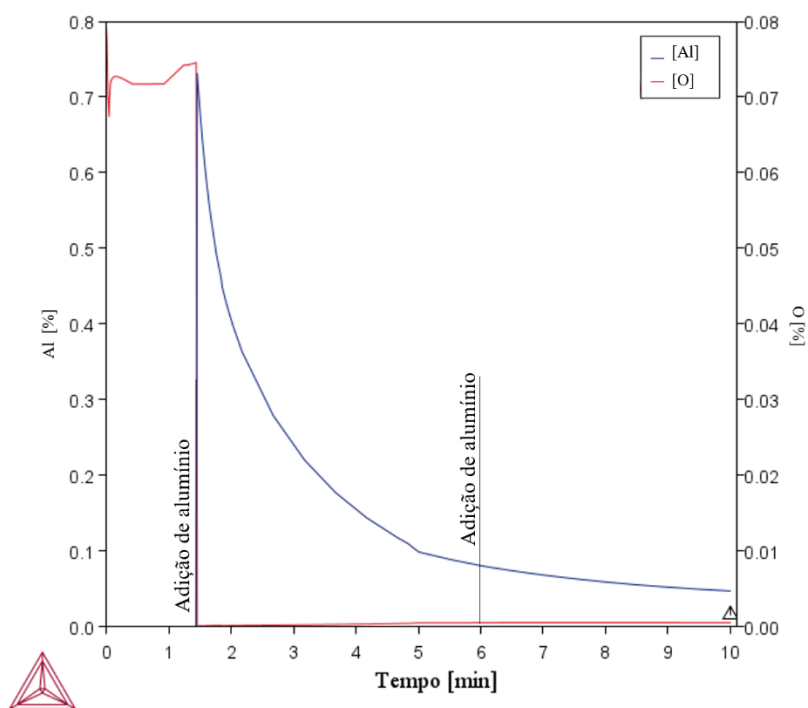
A escória passante do conversor é originalmente líquida, vazada com elevada temperatura e elevados teores de FeO e MnO (como toda escória de fim de sopro de conversor). O modelo imediatamente incorpora e homogeneiza as adições à região onde são introduzidas. Como a escória passa em um curto espaço de tempo, antes da interrupção do vazamento, o equilíbrio dentro da região escória, decorrente dessa adição, causa uma mudança brusca na composição da escória, rica em CaO e Al₂O₃ e já bastante desoxidada. O resultado do cálculo, no modelo, é a formação de magnesiowustita, sólida. Observa-se, também, uma redução de temperatura associada ao rápido processo de mistura e a precipitação da fase sólida.

Por fim, a adição de alumínio granulado à zona *SLAG* (ver Figura 78), promove a redução de FeO (fortemente exotérmica) e MnO. Nesse momento, aparece, no modelo, uma quantidade significativa de ferro metálico na escória, que é transferido, paulatinamente, para o banho.

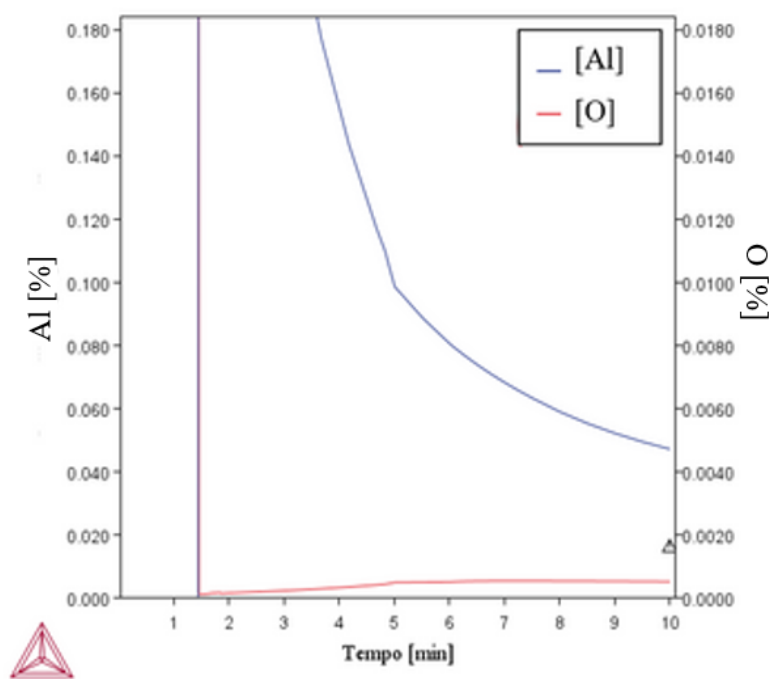
4.1.2.2 Evolução da composição química do aço no modelo

As Figuras 80 e 81 mostram a evolução dos teores de alumínio (dissolvido no aço) e oxigênio (total e dissolvido no aço) ao longo de toda a simulação da Corrida 3579.

Figura 80 – (a) Evolução dos teores de alumínio e oxigênio dissolvido no aço no decorrer do tempo simulado da Corrida 3579; (b) Escala expandida da evolução dos teores de alumínio e oxigênio dissolvidos no aço no decorrer do tempo simulado da Corrida 3579. Concentrações expressas em percentual em massa. Os pontos experimentais representam o teor de Al (%Al).



(a)

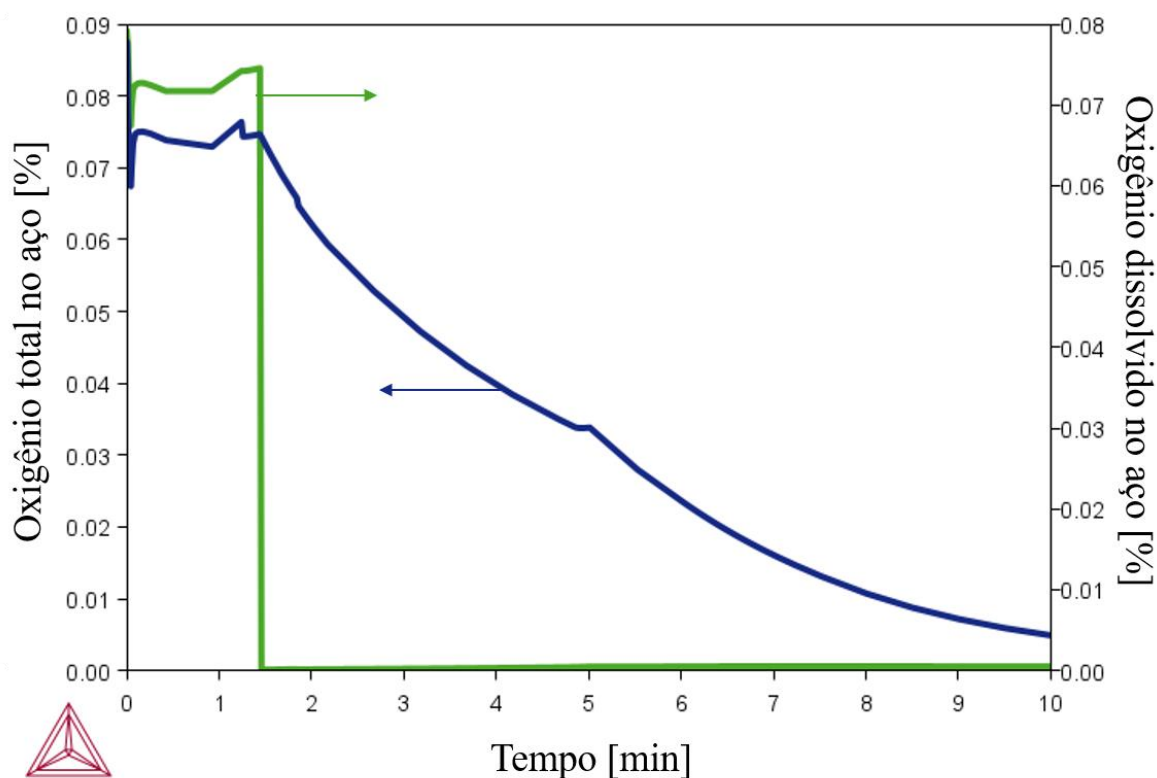


(b)

Fonte: O autor (2025).

A concentração de oxigênio dissolvido no aço apresenta uma queda brusca após a adição de alumínio. O teor de alumínio dissolvido no aço exibe um pico inicial de concentração na primeira adição, seguido de uma queda, indicando rápida dissolução e consumo, uma vez que o modelo estabelece essa condição. À medida que o tempo avança, o teor de alumínio em solução diminui devido à dissolução no aço que vai sendo adicionado à panela e à sua participação nas reações de desoxidação associada à formação de alumina. Esse comportamento está de acordo com a cinética de nucleação discutida na Seção 2.7.1, que indica que a formação de alumina não enfrenta barreiras significativas de nucleação (vide Figura 46). Assim, o oxigênio em solução é rapidamente consumido, enquanto a redução do oxigênio total ocorre de forma mais gradual, conforme Figura 81. A queda do teor de alumínio ao longo do tempo decorre principalmente do aumento da quantidade de aço na panela durante o vazamento e da progressiva desoxidação do banho.

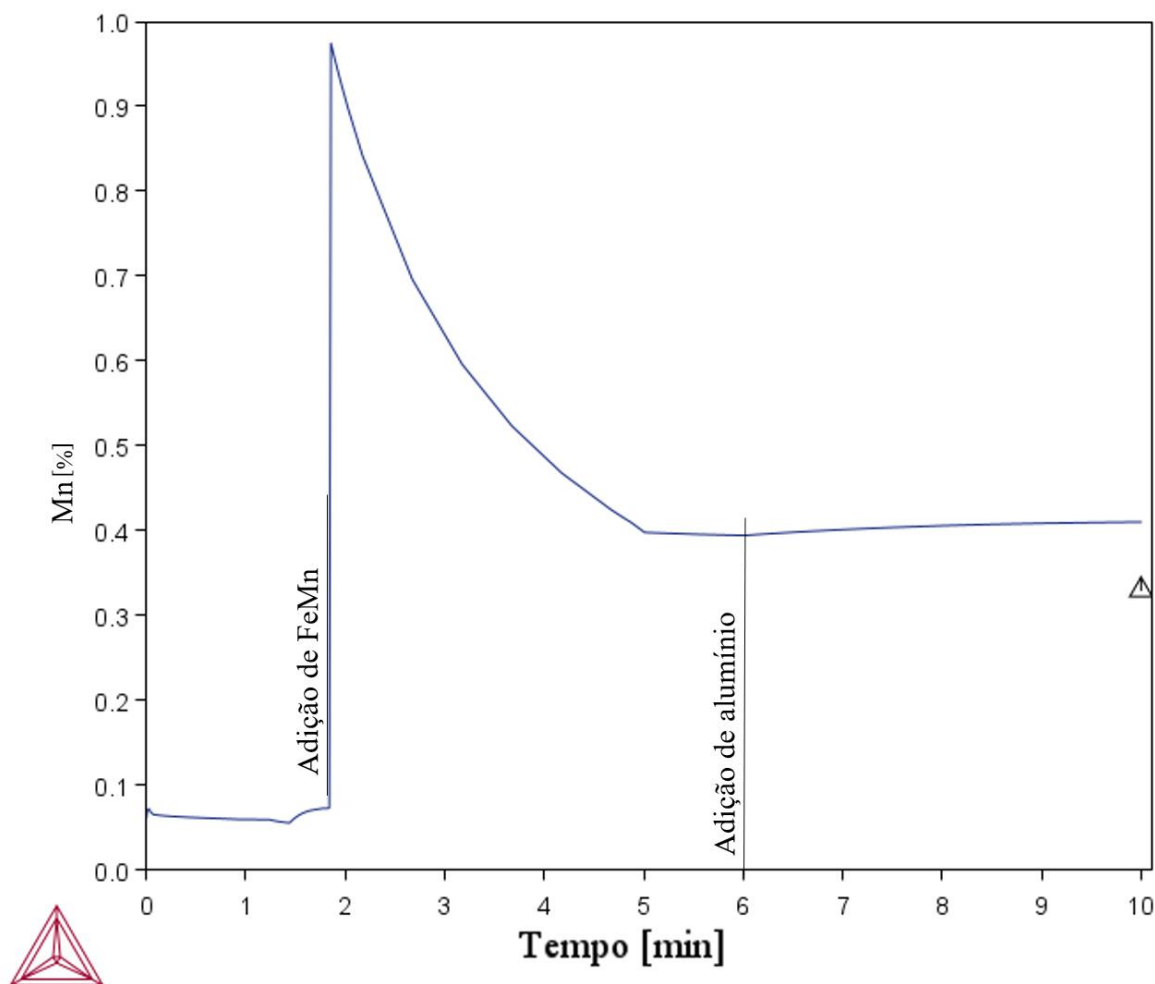
Figura 81 – Oxigênio total no aço e oxigênio dissolvido no aço no decorrer de uma simulação completa da Corrida 3579.



Fonte: O autor (2025).

A Figura 82 mostra a evolução do teor de manganês dissolvido no aço ao longo de toda a simulação da Corrida 3579.

Figura 82 – Evolução do teor de manganês dissolvido no aço no decorrer do tempo simulado da Corrida 3579. Concentrações expressas em percentual em massa. O ponto experimental se refere ao teor de manganês dissolvido no aço (%Mn) medido.



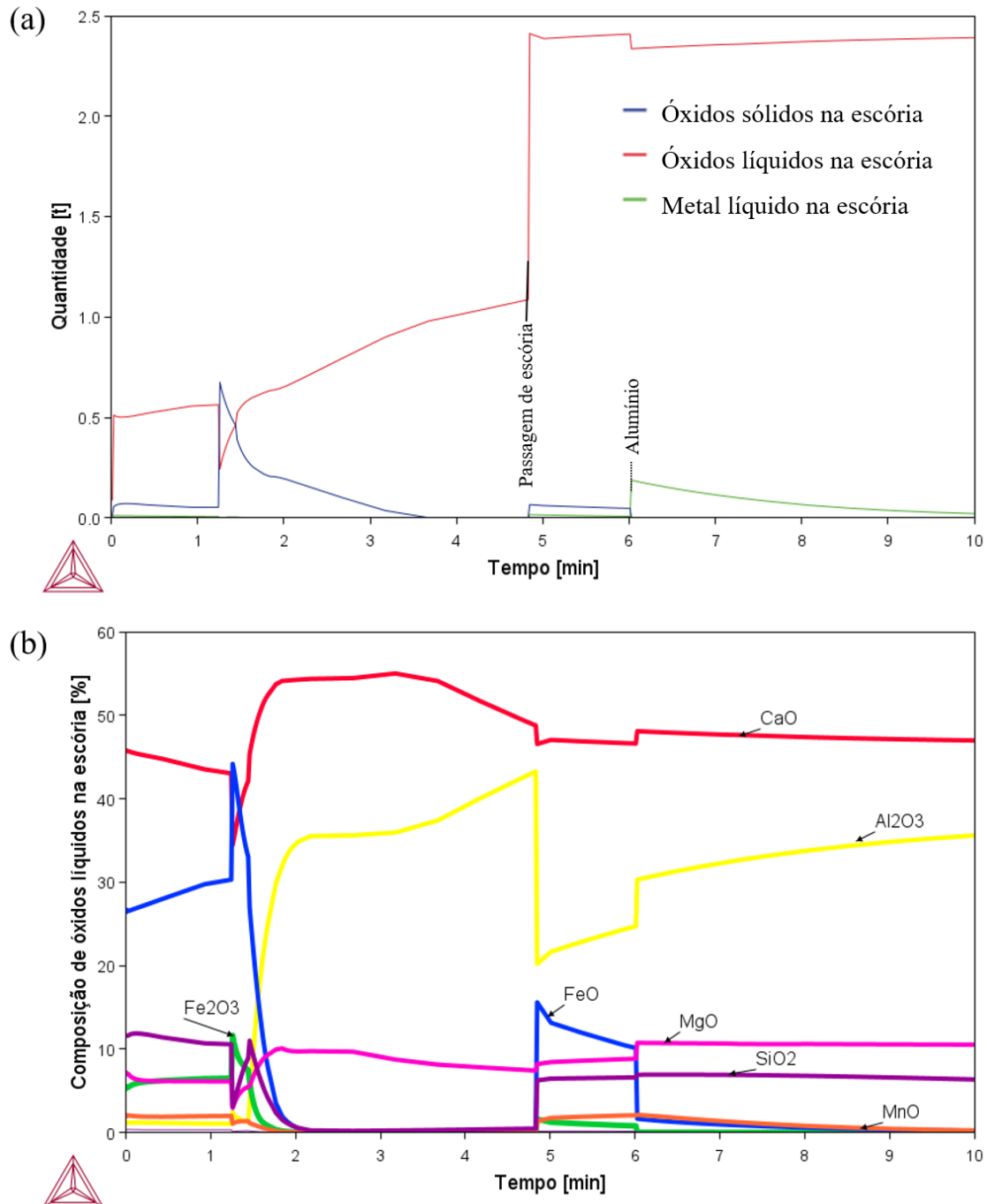
Fonte: O autor (2025).

O teor de manganês dissolvido no aço mostra um aumento abrupto com a adição de FeMn, seguido por uma diminuição gradual, devido à diluição do manganês no aço que está sendo vazado, até atingir um patamar de relativa estabilidade, ao final do vazamento. Observa-se ainda que a adição de alumínio granulado provoca um leve incremento no teor de manganês. Isso porque a adição do alumínio reduz parcialmente o óxido de manganês da escória, causando um retorno parcial de manganês para o aço.

4.1.2.3 Evolução dos óxidos nas diferentes fases e regiões no modelo

As Figuras 83 e 84 mostram a evolução dos óxidos ao longo de toda a simulação da Corrida 3579. A Figura 83 mostra a evolução da quantidade de óxidos e metal líquido na região *SLAG* e a composição dos óxidos líquidos da mesma região.

Figura 83 – (a) Evolução das quantidades de óxidos na região *SLAG*; e, (b) Composição de óxidos líquidos na região *SLAG*, ao longo da simulação completa da Corrida 3579. Concentrações expressas em percentual em massa.



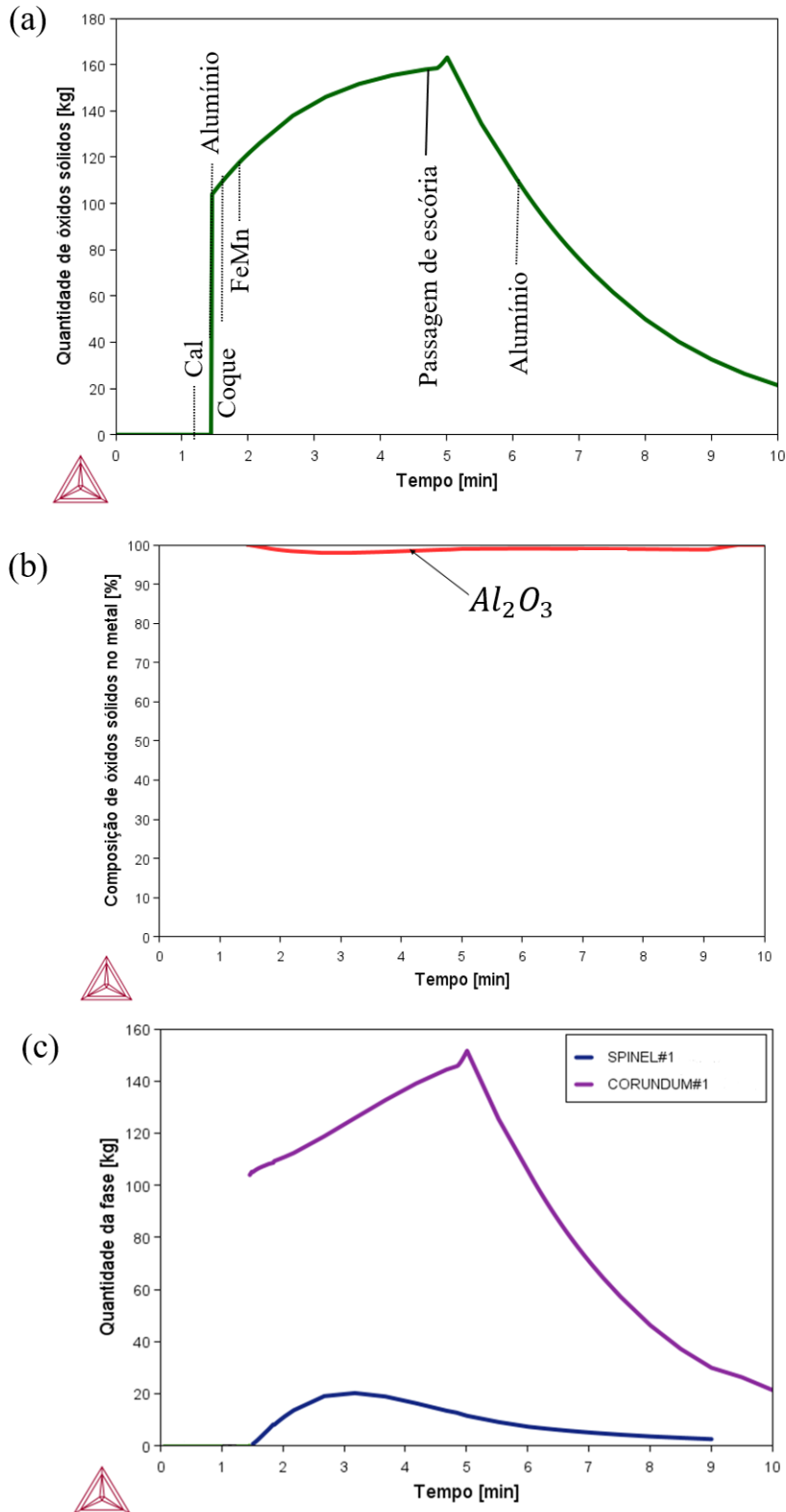
Fonte: O autor (2025).

A Figura 83 (a) mostra o aparecimento de óxidos sólidos após adição de cal e após a passagem de escória, conforme discutido na Seção 4.1.2.1.

Observa-se que, assim como nas demais corridas, a simulação da Corrida 3579 apresenta passagem de escória oxidada, com altos teores de FeO e MnO. Após a adição de alumínio granulado à região *SLAG*, verifica-se redução dos teores de FeO e MnO, seguida pelo aumento do teor de Al₂O₃ na região *SLAG*.

Além da evolução dos óxidos presentes na escória, destaca-se também o cálculo das inclusões presentes no aço líquido, que apresenta resultados relevantes em modelos como o de YOU *et al.* (2021) e GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023), discutidos na Seção 2.8.2. A Figura 84 mostra a evolução da quantidade de óxidos na região *STEEL*, a composição dos óxidos sólidos e a quantidade das fases na mesma região, ao longo da simulação completa da Corrida 3579.

Figura 84 – (a) Evolução das quantidades de óxidos sólidos na região *STEEL*; (b) Composição de óxidos sólidos na região *STEEL*; e, (c) Evolução das quantidades das fases presentes na região *STEEL*, ao longo da simulação completa da Corrida 3579. Concentrações expressas em percentual em massa.



Fonte: O autor (2025).

Na simulação da Corrida 3579, observa-se a formação exclusiva de óxidos sólidos, majoritariamente Al_2O_3 , associada à adição de alumínio, o que está de acordo com o esperado, uma vez que o alumínio é adicionado como desoxidante, conforme discutido na Seção 2.4.

Embora o modelo mostre a presença da fase espinélio, não foi possível examinar sua composição química, em função de limitação do software. Não é possível afirmar, com segurança, se a previsão da presença dessa fase, é confiável, com base nos resultados que puderam ser extraídos do módulo *Process Metallurgy*, por diferentes métodos. Como discutido anteriormente, várias composições são descritas por essa fase (hercinita, $MgO.Al_2O_3$, etc) e essas fases podem ter desvios estequiométricos significativos, mas o resultado da composição química dos óxidos formados (Figura 84 (a)) é aparentemente incompatível com a quantidade de espinélio mostrada na (Figura 84 (b)). Assim, com os resultados atuais não é possível confirmar a presença de espinélio prevista nos cálculos. É preciso verificar se a presença dessa fase nos resultados decorre de algum problema associado ao *Process Metallurgy Module* ou ao banco de dados TCOX11, ou se é uma precisão confiável. Sugere-se que esse ponto seja melhor investigado.

Verifica-se aumento na formação de alumina à medida que o aço mais oxidado é vazado e se mistura com o aço de maior teor de alumínio dissolvido. Esse comportamento ocorre porque o volume de aço na panela era reduzido no momento da adição de alumínio.

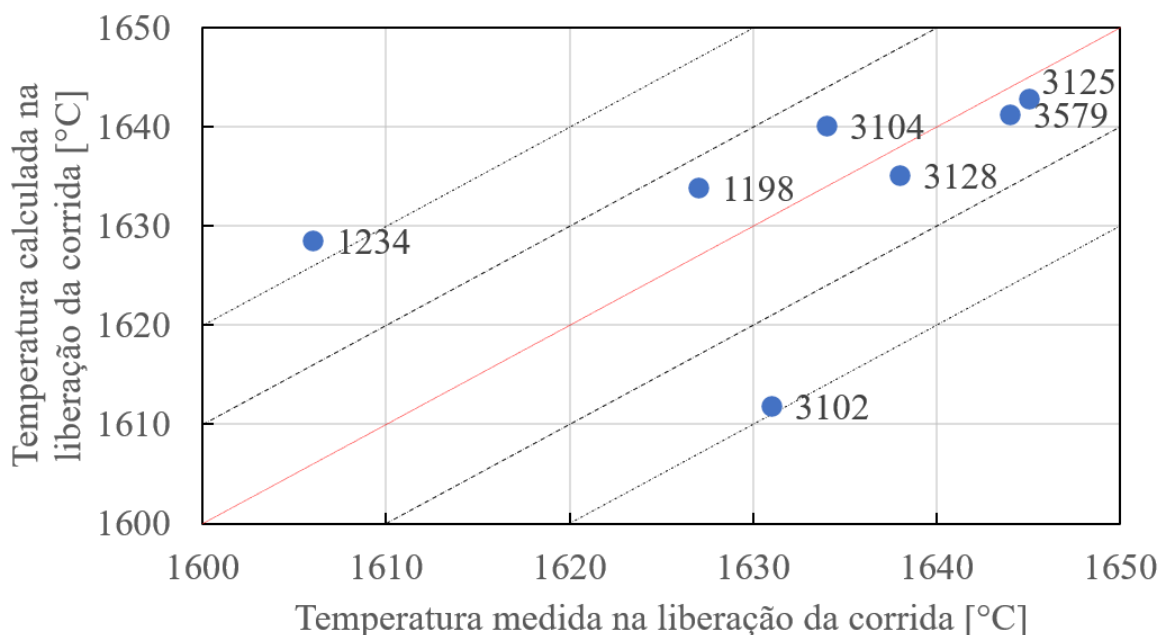
4.1.3 Comparação entre os valores calculados e medidos

A presente Seção apresenta os resultados de comparação entre os dados medidos e os calculados, oferecendo uma visão geral do ajuste do modelo.

4.1.3.1 Temperatura do aço

A Figura 85 apresenta a comparação entre as temperaturas do aço, calculadas pelo modelo e os valores medidos na liberação das corridas que compõem o grupo de ajuste. A linha vermelha representa a linha de identidade ($y = x$), enquanto as linhas tracejadas indicam as faixas de desvio de ± 10 °C e ± 20 °C, permitindo a avaliação da precisão do ajuste do modelo.

Figura 85 – Comparação entre as temperaturas do aço medidas e as temperaturas calculadas no momento da liberação das corridas de ajuste. Linhas de indicação de igualdade (em vermelho) e erro de $\pm 10^\circ$ e $\pm 20^\circ\text{C}$ (em preto).



Fonte: O autor (2025).

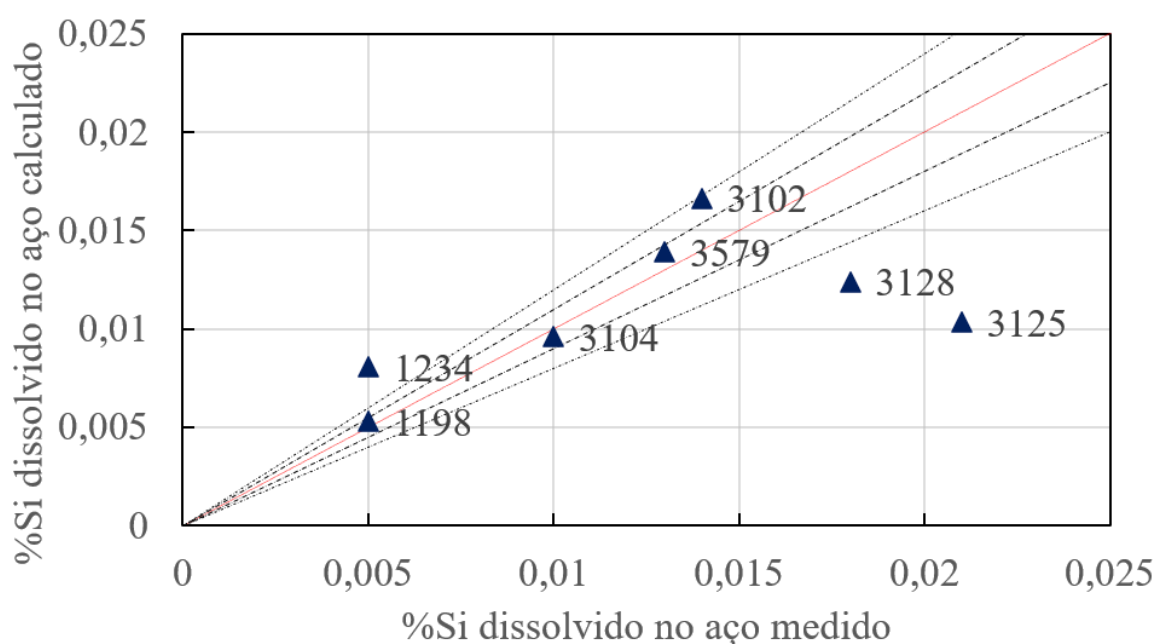
Observa-se que, de maneira geral, o modelo foi capaz de reproduzir de forma razoável as temperaturas medidas observadas nas corridas de ajuste, com a maioria dos pontos próxima à linha de identidade. Ainda assim, a dispersão evidencia a dificuldade de obter alta precisão quando se confronta um modelo com dados industriais reais, sujeitos a variabilidade operacional e incertezas de medição. Enquanto as Corridas 3104, 3125, 3579 e 3128, apresentam diferenças inferiores a 10°C entre os valores calculados e os valores medidos, outras se afastam de modo mais significativo (3102 e 1234), com desvios da ordem de $\sim 20\text{--}25^\circ\text{C}$.

A Figura 85 mostra melhor concordância entre as temperaturas simuladas e as medidas quando comparadas à Figura 58 de GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023), cujos resultados apresentaram erros que chegam a ser superiores a $\pm 25^\circ\text{C}$. Os tempos de simulação mais curtos, no presente modelamento, possivelmente contribuem para esse melhor ajuste em relação aos resultados daqueles autores. Contudo, a presença de desvios pontuais e a própria dispersão em torno da identidade reforçam que, mesmo com melhorias, a precisão do modelamento é limitada pela variabilidade inerente do processo.

4.1.3.2 Silício dissolvido no aço

A Figura 86 apresenta a comparação entre os teores de silício dissolvido no aço calculados pelo modelo e os teores medidos na liberação das corridas que compõem o grupo de ajuste. A linha contínua representa a linha de identidade ($y = x$), enquanto as linhas tracejadas indicam as faixas de desvio de $\pm 10\%$ e $\pm 20\%$.

Figura 86 – Comparação entre os teores de silício medidos e os teores de silício calculados no momento da liberação das corridas de ajuste. Linhas de indicação de igualdade (em vermelho) e variação de $\pm 10\%$ e $\pm 20\%$ (em preto).



Fonte: O autor (2025).

A maior parte das corridas encontra-se dentro das faixas de desvio de $\pm 10\%$, como as Corridas 1198, 3104 e 3579, e até $+20\%$, como observado na Corrida 3102.

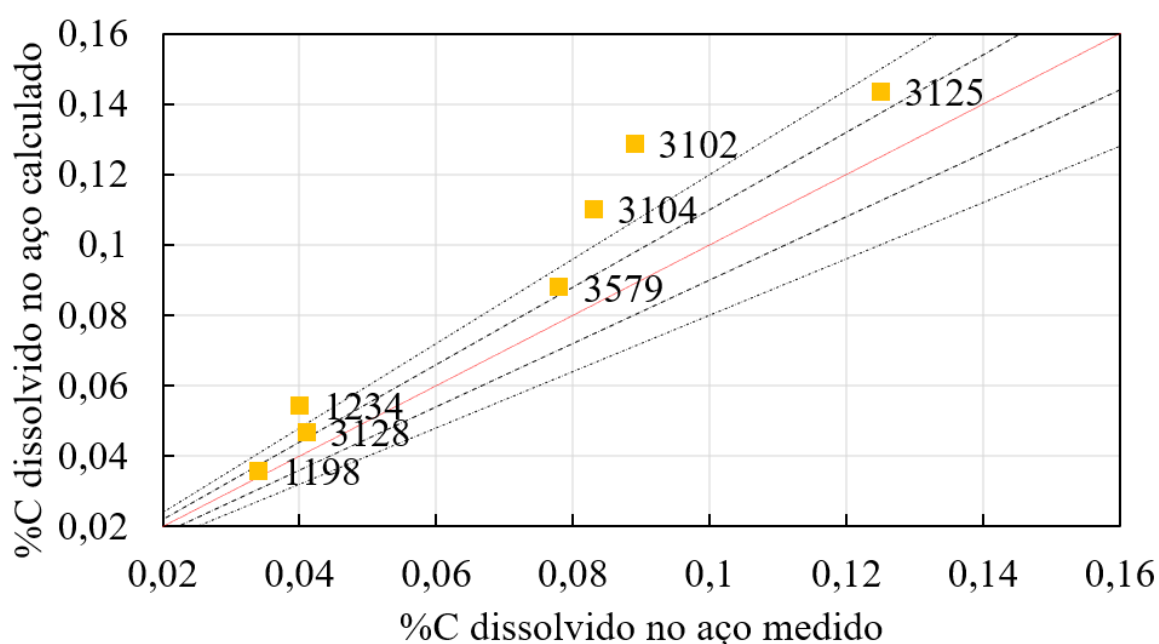
Nota-se uma tendência aparente de subestimação nos teores mais elevados de silício (Corridas 3128 e 3125), enquanto a Corrida 1234 apresenta superestimação do teor calculado em relação ao valor medido.

Sendo assim, espera-se que os valores calculados para o teor de sílica na escória (discutido na Seção 4.1.3.6) sejam subestimados, dado que a quantidade total de silício no sistema é constante após a conclusão das adições. Assim, esse elemento está distribuído entre metal e óxidos, fora de equilíbrio, porém respeitado o balanço de massa.

4.1.3.3 Carbono dissolvido no aço

A Figura 87 apresenta a comparação entre os teores de carbono dissolvido no aço calculados pelo modelo e os teores medidos na liberação das corridas que compõem o grupo de ajuste. A linha vermelha representa a linha de identidade ($y = x$), enquanto as linhas tracejadas indicam as faixas de desvio de $\pm 10\%$ e $\pm 20\%$.

Figura 87 – Comparação entre os teores de carbono medidos e os teores de carbono calculados no momento da liberação das corridas de ajuste. Linhas de indicação de igualdade (em vermelho) e variação de $\pm 10\%$ e $\pm 20\%$ (em preto).



Fonte: O autor (2025).

Os resultados mostram que os valores calculados tendem a acompanhar a tendência dos valores medidos, com a maioria dos pontos próximos à linha de identidade (linha vermelha), que representa a condição ideal onde os valores calculados e medidos são iguais.

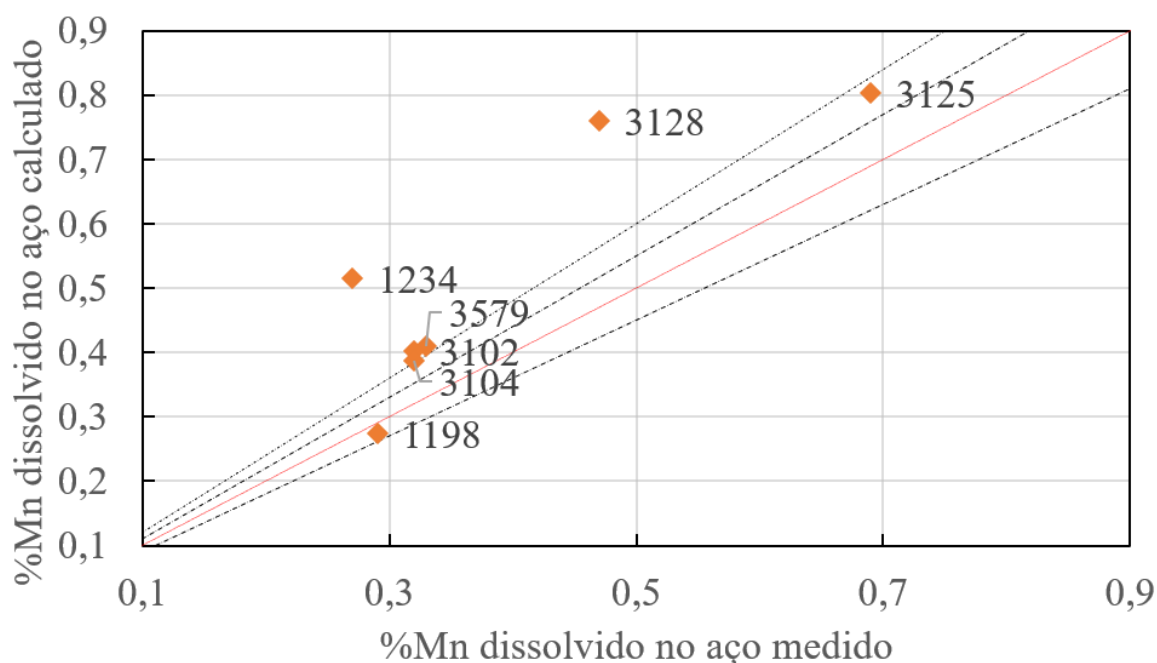
A maior parte das corridas permanece dentro das faixas de desvio de $\pm 10\%$ (como a 1198) e $\pm 20\%$ (casos das Corridas 3128, 3579 e 3125), o que sugere uma aderência razoável do modelo aos dados utilizados no ajuste.

A dispersão dos pontos em torno da linha de identidade apresenta-se relativamente simétrica. Nota-se, entretanto, uma tendência de superestimação, principalmente em algumas corridas específicas, como a 3102, 3104 e 1234, nas quais os valores calculados superam em mais de 20% os valores medidos.

4.1.3.4 Manganês dissolvido no aço

A Figura 88 apresenta a comparação entre os teores de manganês dissolvido no aço calculados pelo modelo e os teores medidos na liberação das corridas que compõem o grupo de ajuste. A linha vermelha representa a linha de identidade ($y = x$), enquanto as linhas tracejadas indicam as faixas de desvio de $\pm 10\%$ e $\pm 20\%$.

Figura 88 – Comparação entre os teores de manganês medidos e os teores de manganês calculados no momento da liberação das corridas de ajuste. Linhas de indicação de igualdade (em vermelho) e variação de $\pm 10\%$ e $\pm 20\%$ (em preto).



Fonte: O autor (2025).

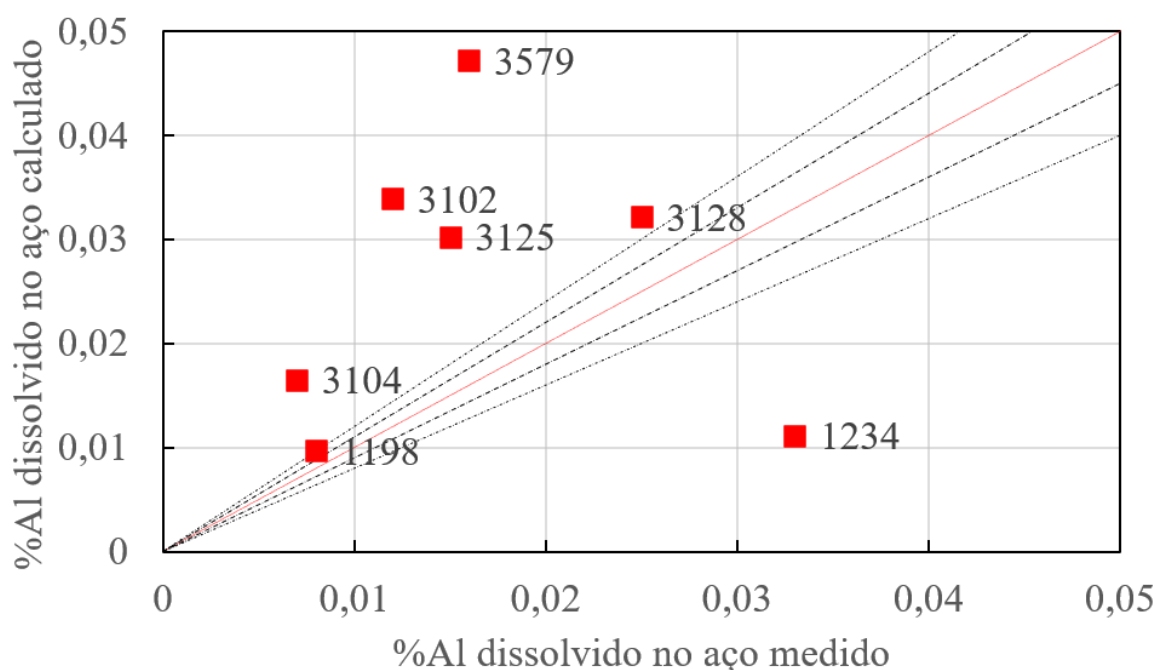
Observa-se que, embora a maioria dos pontos se concentre nas proximidades da linha de identidade, de modo geral, o ajuste do modelo aparenta uma superestimação dos valores medidos de manganês, especialmente em algumas corridas, como a 1234 e a 3128, cujos desvios ultrapassam 20% em relação aos valores experimentais.

As Corridas 1198 e 3125, no entanto, permanecem nas faixas de desvio de -10% a $+20\%$. E as Corridas 3102, 3104 e 3579, apesar de apresentarem desvios superiores a 20%, localizam-se próximas da linha que representa esse limite.

4.1.3.5 Alumínio dissolvido no aço

A Figura 89 apresenta a comparação entre os teores de alumínio dissolvido no aço calculados pelo modelo e os teores medidos na liberação das corridas que compõem o grupo de ajuste. A linha vermelha representa a linha de identidade ($y = x$), enquanto as linhas tracejadas indicam as faixas de desvio de $\pm 10\%$ e $\pm 20\%$.

Figura 89 – Comparação entre os teores de alumínio medidos e os teores de alumínio calculados no momento da liberação das corridas de ajuste. Linhas de indicação de igualdade (em vermelho) e variação de $\pm 10\%$ e $\pm 20\%$ (em preto).



Fonte: O autor (2025).

A análise dos dados revela uma tendência consistente de superestimação por parte do modelo, com a maioria dos pontos posicionados acima da linha de identidade. Em diversos casos, os desvios ultrapassam 20%, indicando que os valores calculados para o teor de alumínio são sistematicamente superiores aos valores medidos.

Sendo assim, espera-se que os valores calculados para o teor de alumina na escória (discutido na Seção 4.1.3.6) sejam subestimados, em função da conservação da massa de alumínio no sistema.

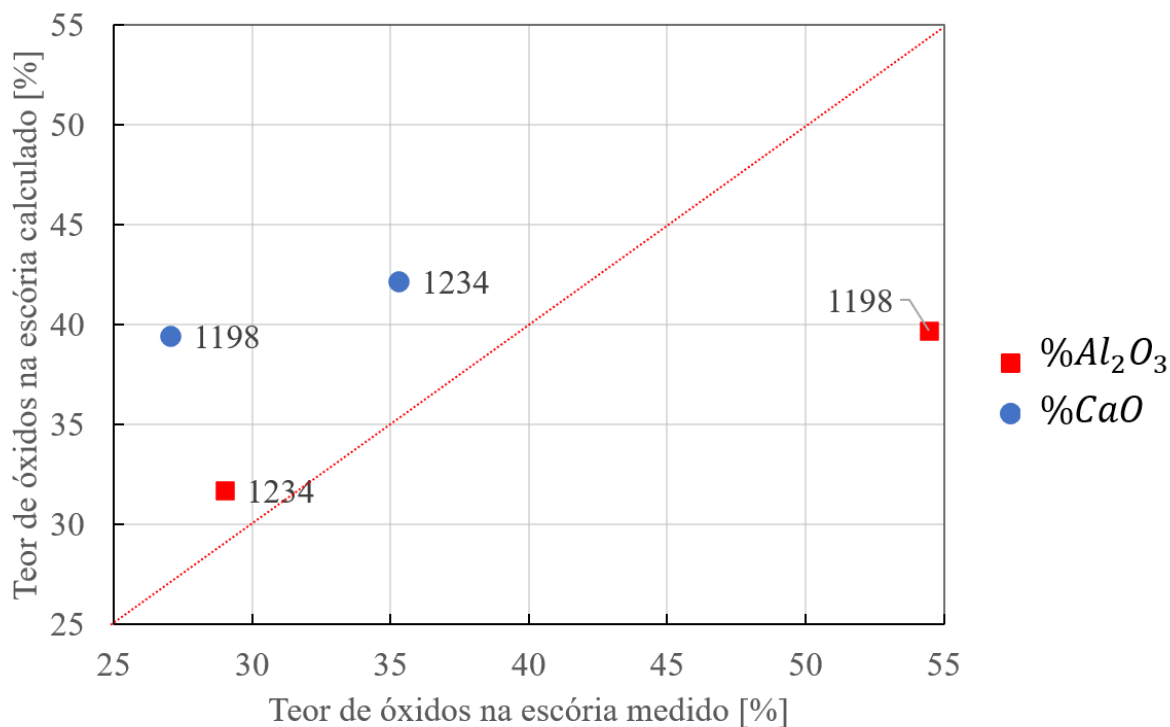
Os resultados das Corridas 3579, 3102 e 3125 exemplificam claramente essa discrepância. A única exceção observada é a Corrida 1234, que se encontra abaixo da linha de identidade, indicando uma subestimação pontual por parte do modelo.

Dessa forma, o alumínio dissolvido no aço foi o elemento que apresentou menor concordância, no ajuste, entre os valores calculados pelo modelo e os medidos. Por sua vez, os resultados de YOU *et al.* (2021), apresentados nas Figuras 54 e 55, evidenciam melhor concordância entre os valores calculados e medidos, além de erros significativamente menores. Isso é possivelmente associado ao fato de que esse autor introduz uma variável adicional de ajuste, o “rendimento” do alumínio. Entretanto, essa variável não tem significado metalúrgico no modelo, já que uma premissa básica do modelamento deve ser a conservação da massa dos elementos adicionados ao sistema (e que não são transferidos a uma fase gasosa, como o caso do carbono).

4.1.3.6 Teores de óxidos na escória

As Figuras 90 e 91 apresentam as comparações complementares entre os teores dos óxidos (calculados e medidos) no momento da liberação das corridas do grupo de ajuste (Corridas 1198 e 1234). Considera-se a composição global da escória, isto é, a composição do sistema composto pela fase líquida e da porção composta por fases sólidas. Os pontos representam os dados simulados por meio do modelo em comparação com os valores obtidos experimentalmente. A linha tracejada vermelha refere-se à linha de tendência ideal (linha 1:1), na qual os valores calculados coincidem exatamente com os valores medidos.

Figura 90 – Comparação entre os teores de Al_2O_3 e CaO (considerando a composição global da escória, ou seja, a composição do sistema composto pela fase líquida e da porção composta por fases sólidas) medidos e calculados. Linha identidade em vermelho.



Fonte: O autor (2025).

Na Figura 90, são apresentados os óxidos majoritários da escória, CaO e Al_2O_3 . Observa-se que ambos apresentam desvios significativos entre os valores medidos e calculados. No caso do CaO , o modelo superestima os valores em ambas as corridas amostradas. Para o Al_2O_3 , a Corrida 1234 apresenta uma leve superestimação, enquanto na Corrida 1198 o desvio é ainda mais expressivo, com o modelo prevendo uma concentração consideravelmente inferior à medida.

A magnitude desses desvios indica a existência de dificuldades específicas no ajuste correto desses dois óxidos. Essa limitação deve decorrer da complexidade em representar a distribuição do alumínio entre o metal (Seção 4.1.3.5) e a escória (presente Seção), o que afeta diretamente a previsão de alumina, uma vez que o alumínio do sistema deve estar presente ou no aço ou na escória.

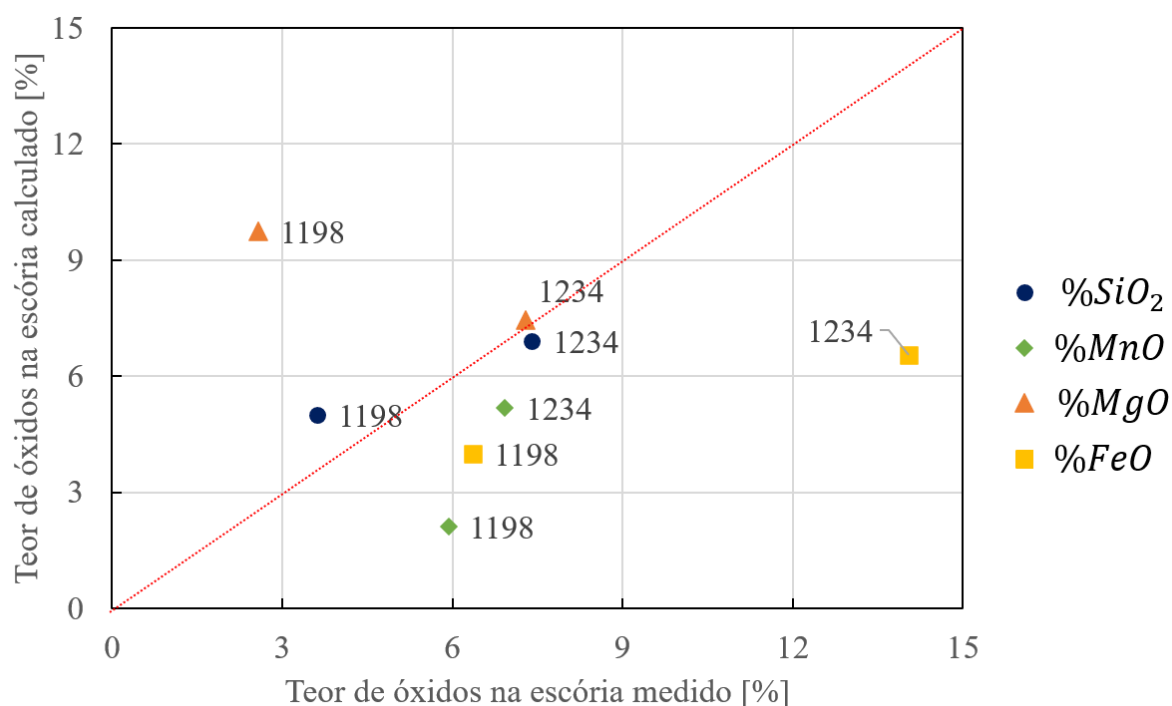
Constatou-se, especialmente por meio da Corrida 1198, conforme discutido na Seção 4.1.3.5, que o modelo superestimou o teor de alumínio dissolvido no aço e subestimou o teor de alumina na escória.

É possível que YOU *et al.* (2021) tenham utilizado um fator de rendimento da adição de alumínio como um fator de ajuste adicional por terem encontrado dificuldade em modelar adequadamente o comportamento da reação da Equação 19.

É possível que uma amostragem de maior número de escória na liberação das corridas pudesse auxiliar na compreensão da origem dos desvios observados.

Como há desvio significativo nos teores de CaO, também, é possível que existam problemas associados a estimativa da quantidade de escória passante, pelo método empregado, discutido na Seção 3.1.3.

Figura 91 – Comparação entre os teores de FeO, MgO, MnO e SiO₂ (considerando a composição global da escória, ou seja, a composição do sistema composto pela fase líquida e da porção composta por fases sólidas) medidos e calculados. Linha identidade em vermelho.



Fonte: O autor (2025).

Já a Figura 91 contempla os principais óxidos minoritários: SiO₂, MnO, MgO e FeO.

A dispersão dos pontos em relação à linha de identidade também é perceptível.

No caso do SiO₂, os pontos estão relativamente próximos da linha de identidade, indicando aproximação entre os valores calculados e os valores medidos. Por essa razão, não foi possível constatar, a partir da Figura 91 e conforme discutido na Seção 4.1.3.2, que o modelo

subestima o teor de sílica na escória em decorrência da superestimação do teor de silício dissolvido no aço.

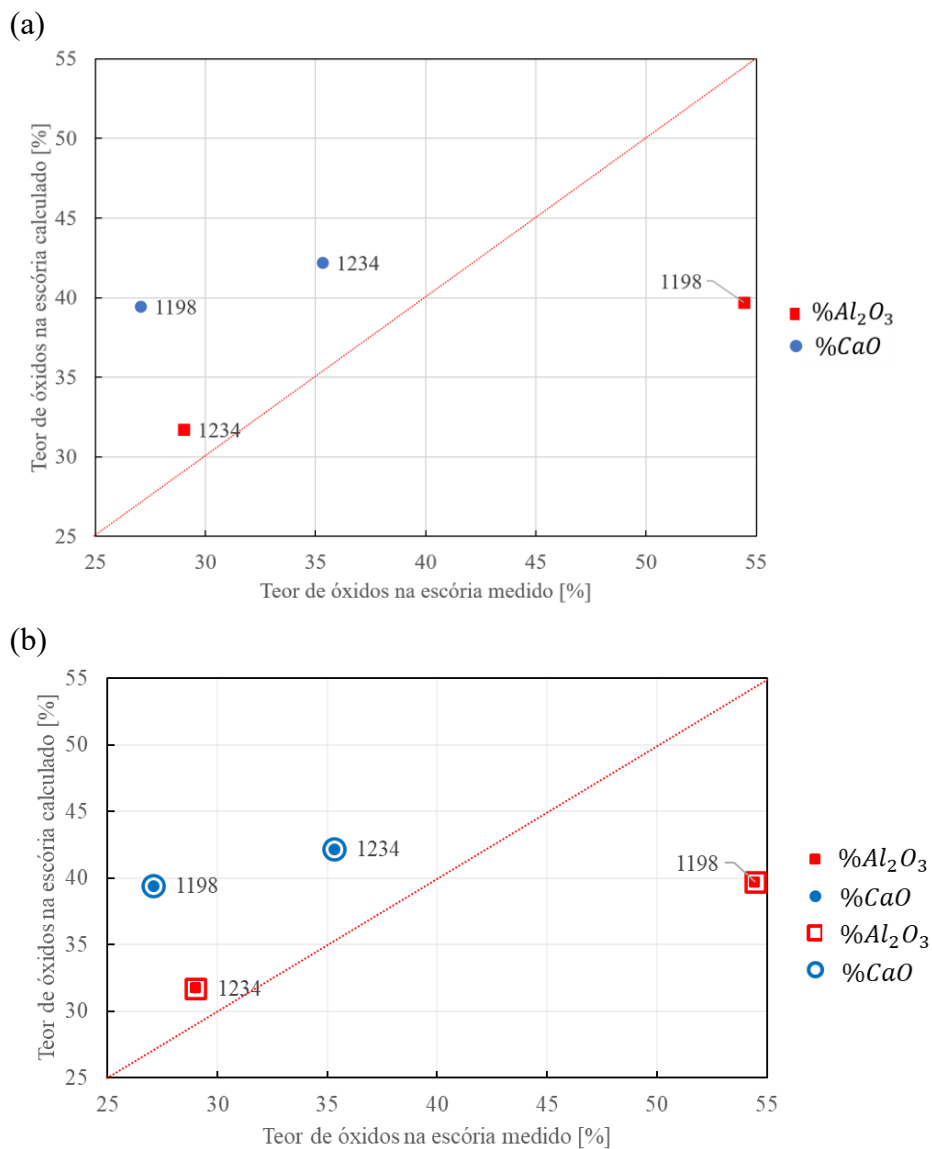
Para o MnO, observa-se uma subestimação nas duas corridas, com os pontos posicionados abaixo da linha de identidade, o que é consistente com a superestimação do Mn dissolvido no metal (Seção 4.1.3.4), considerando que o manganês (assim como o silício e o alumínio) se dissolve e/ou oxida de distribuindo apenas no metal ou na escória.

No caso do MgO, o desvio na Corrida 1198 é expressivo, evidenciando superestimação. Esse resultado pode estar relacionado, também, a incertezas na estimativa da quantidade de escória passante, algo esperado devido às limitações da técnica de medição e estimativa descritas na Seção 3.1.3.

Já para o FeO, nota-se uma tendência de subestimação, especialmente na Corrida 1234, cujo valor calculado se afasta de forma mais marcante da linha de identidade.

As Figuras 92 e 93 apresentam as comparações complementares entre os teores dos óxidos (calculados e medidos), considerando a composição apenas da fração líquida da escória no momento da liberação das corridas do grupo de ajuste. Esse procedimento busca verificar se a discrepância observada na composição total da escória pode estar associada à representatividade da amostra de escória obtida. Como a amostragem é realizada pela solidificação da escória aderida a uma haste metálica submersa, existe a possibilidade de que a fração sólida não seja completamente coletada, o que poderia ampliar as diferenças entre valores medidos e calculados.

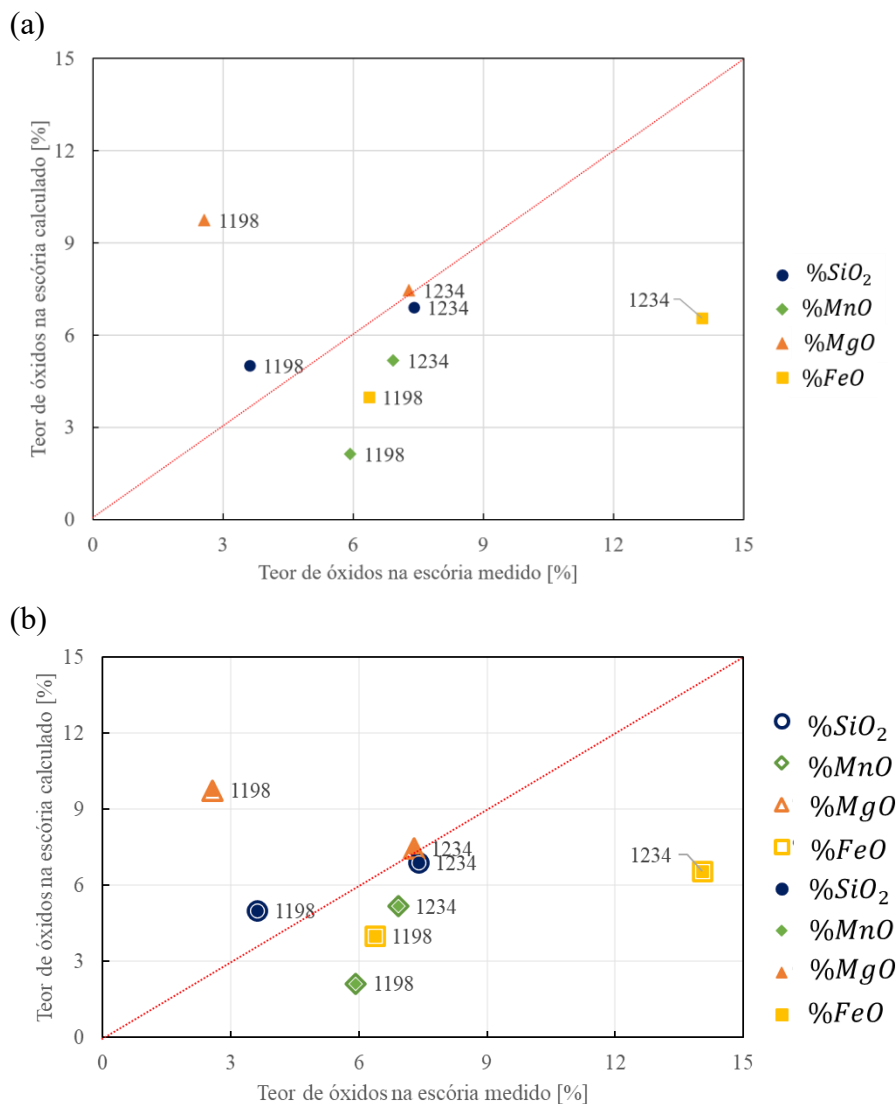
Figura 92 – Comparação entre o teor de Al_2O_3 e CaO medidos e calculados. Linha identidade em vermelho. (a) Considerando apenas o sistema composto pela fase líquida da escória. (b) Sobreposição dos resultados considerando apenas a fase líquida da escória (indicados pelos símbolos preenchidos) e considerando a composição global da escória (sistema composto pela fase líquida e pela porção de fases sólidas) (indicados pelos símbolos vazados).



Fonte: O autor (2025).

A Figura 90, que apresenta os óxidos majoritários, exibe comportamento semelhante ao observado na Figura 92, de modo que as considerações feitas sobre os teores de CaO e Al_2O_3 permanecem válidas.

Figura 93 – Comparação entre o teor de FeO, MgO, MnO e SiO₂ medidos e calculados. Linha identidade em vermelho. (a) Considerando apenas o sistema composto pela fase líquida da escória. (b) Sobreposição dos resultados considerando apenas a fase líquida da escória (indicados pelos símbolos preenchidos) e considerando a composição global da escória (sistema composto pela fase líquida e pela porção de fases sólidas) (indicados pelos símbolos vazados).



Fonte: O autor (2025).

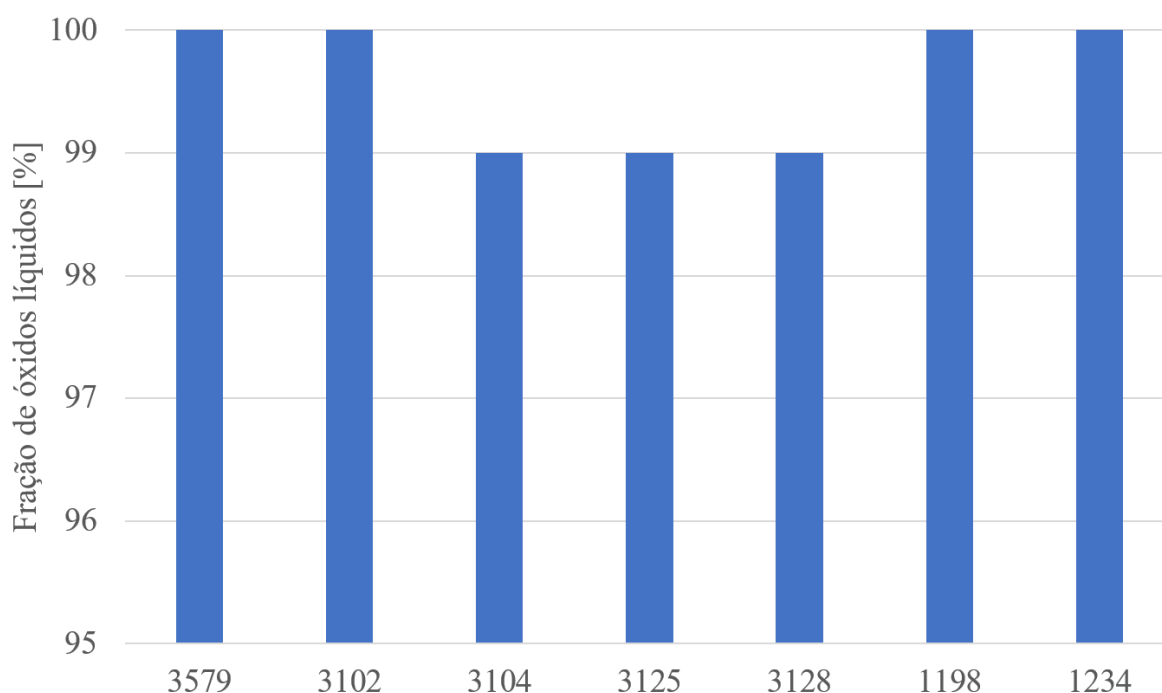
A Figura 91 (a), que apresenta os óxidos minoritários, exibe comportamento semelhante ao observado na Figura 93 (comparação na Figura 91 (b)), de modo que as considerações feitas sobre os teores de SiO₂, MnO, MgO e FeO permanecem válidas.

Destaca-se a Corrida 1234, por ter apresentado o melhor ajuste entre os resultados experimentais e os valores previstos pelo modelo. Nessa corrida, o modelo previu teores de Al₂O₃, SiO₂ e MgO próximos aos valores medidos, embora tenha subestimado o teor de alumínio dissolvido no aço, superestimado as concentrações de Si e Mn dissolvidos e calculado

um FeO significativamente inferior ao experimental. Esse comportamento decorre da forma como o modelo trata o transporte de massa: utiliza-se um único coeficiente para todos os óxidos presentes na fase, o que impede distinguir adequadamente as diferenças entre as velocidades de reação de cada espécie. Como consequência, o modelo não diferencia a cinética individual dos pares metal-óxido envolvidos. Cabe destacar que os metais e seus óxidos se encontram em equilíbrio por meio das reações que envolvem o oxigênio dissolvido no aço, o qual apresenta um valor único em cada instante do processo. Assim, as variações observadas entre os pares metal-óxido refletem a resposta conjunta do sistema metal-escória às condições instantâneas de oxigênio dissolvido no aço e às limitações inerentes ao modelo utilizado.

A Figura 94 evidencia a fração de óxidos líquidos calculada no momento de amostragem da metalurgia de panela (MP) para liberação das corridas do grupo de ajuste.

Figura 94 – Fração de óxidos líquidos no interior da escória no momento de liberação das corridas do grupo de ajuste.



Fonte: O autor (2025).

Como a fração de óxidos líquidos calculada em relação ao total de óxidos é superior a 99% em todas as corridas do grupo de ajuste, os gráficos das Figuras 90 e 92 apresentam grande semelhança com os das Figuras 91 e 93, indicando que a técnica de amostragem não deve ter contribuído para a dispersão observada.

Assim, o coeficiente de transporte de massa adotado nas simulações (ver Tabela 17) mostrou-se mais adequado, por apresentar melhor aderência entre os valores calculados e medidos quando analisados todos os resultados descritos na Seção 4.1.2.

O ajuste do modelo pode ser influenciado por diferentes fontes de incerteza, entre as quais se destaca o método de medição da espessura de escória passante, realizado com lança ou vergalhão ao final do vazamento, conforme descrito na Tabela 9 e na Seção 3.1.1. Esse procedimento apresenta baixa precisão e, conseqüentemente, impacto significativo nos resultados. Por isso, diversos autores, como FRUEHAN (1998), BOTELHO *et al.* (2017, 2018) e PISTORIUS (2019), propuseram alternativas essa medição.

A incerteza associada a essa estimativa impacta também o cálculo de absorção de oxigênio do sistema, determinado por balanço de massa, comprometendo a acurácia das previsões de teores de óxidos e de elementos dissolvidos obtidas pelo modelo. A própria estimativa de absorção de oxigênio adotada neste trabalho, descrita na Seção 4.1.1.3, constitui outra fonte de incerteza, uma vez que se baseia nos trabalhos de GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023) e TOLEDO (2024). Sensores têm sido desenvolvidos para a medição da espessura da escória com maior precisão (SILVA *et al.*, 2025). Seu uso, ao menos na etapa de desenvolvimento de processos e ajuste de modelos pode ser extremamente valioso.

Além dessas incertezas experimentais, a própria formulação do modelo EERZ envolve uma simplificação importante do comportamento das inclusões não metálicas (ver Seção 2.6). Em particular, a escolha de um único coeficiente efetivo de transporte de massa para cada fase implica representar, de forma condensada, todo o mecanismo de nucleação, aglomeração, transporte e dissolução na escória das inclusões não metálicas, discutido na Seção 2.7. Nesta abordagem, todos esses fenômenos são incorporados em um parâmetro efetivo k , eventualmente dependente do tempo. Essa simplificação é necessária, mas deve ser levada em conta na interpretação dos resultados.

4.2 RESULTADOS DA VALIDAÇÃO

Nesta Seção são apresentadas as comparações entre os resultados calculados e medidos, de temperatura e composição química do aço (teores de silício, carbono, manganês e alumínio dissolvidos no aço) para dezenove corridas, bem como os teores de óxidos na escória, em cinco corridas, seguidas das evoluções de duas corridas que se diferenciaram das demais.

Essa Seção representa o teste de validação do modelo ajustado, conforme descreve a Seção 4.1, uma vez que os parâmetros ajustados são aplicados a corridas não utilizadas no ajuste, permitindo a avaliação da capacidade do modelo de reprodução de resultados experimentais reais. Diferentemente, por exemplo, de KÁVIC *et al.* (2024), cujo modelo foi ajustado a um único conjunto de dados e recorreu a muitos fatores de ajuste empíricos, sem fundamentação metalúrgica consistente.

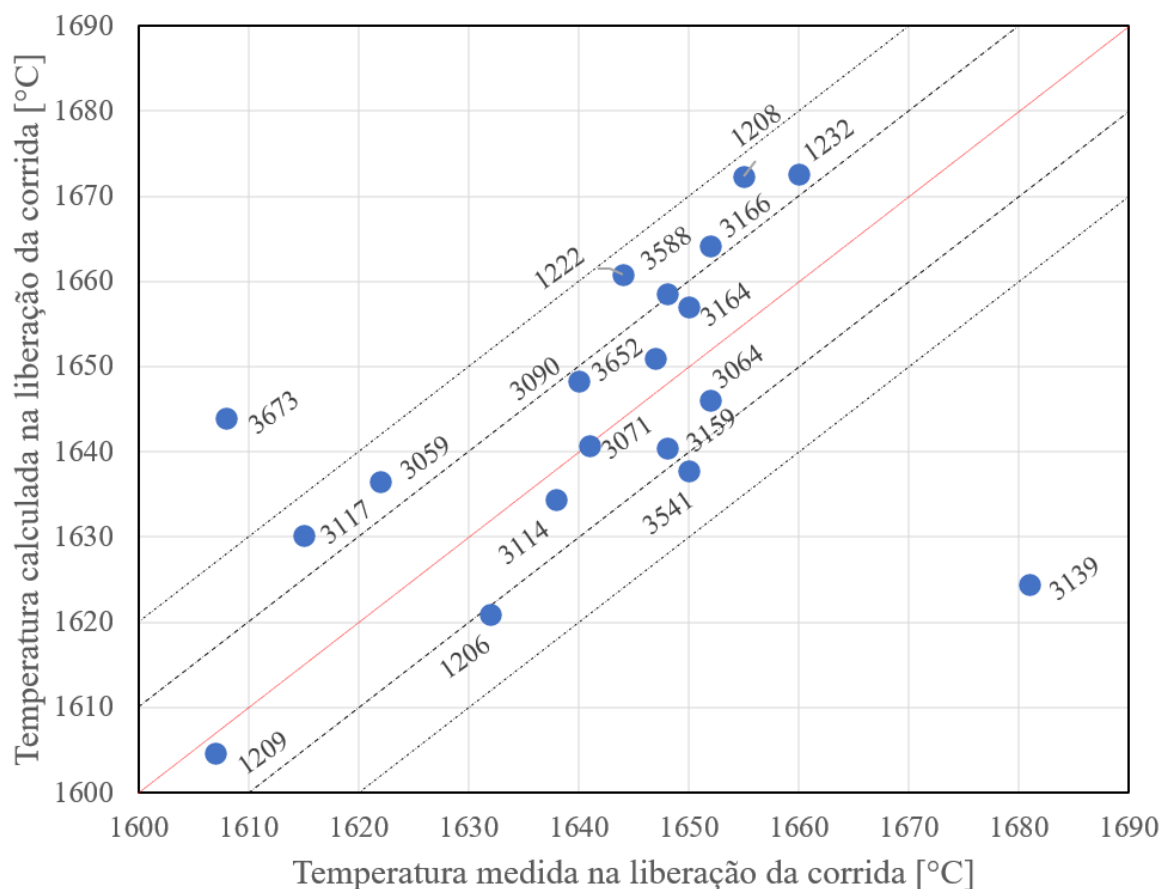
A evolução da temperatura e dos teores de alumínio, oxigênio e manganês nas simulações das corridas do grupo de validação é semelhante à apresentada na Seção 4.1.2, motivo pelo qual os resultados detalhados estão reunidos no Apêndice B.

4.2.1 Comparação entre os valores calculados e medidos

4.2.1.1 Temperatura do aço

A Figura 95 apresenta a comparação entre os valores de temperatura do aço calculados pelo modelo ajustado, conforme descrito na Seção 4.1, e os valores medidos experimentalmente na liberação das corridas do grupo de validação. A linha vermelha indica a linha de identidade ($y = x$), enquanto as linhas tracejadas representam faixas de desvio ($\pm 10^\circ\text{C}$ e $\pm 20^\circ\text{C}$), permitindo a avaliação da validação do ajuste do modelo.

Figura 95 – Comparação entre as temperaturas do aço medidas e as temperaturas calculadas no momento da liberação das corridas de validação. Linhas de indicação de igualdade (em vermelho) e erro de $\pm 10^\circ$ e $\pm 20^\circ\text{C}$ (em preto).



Fonte: O autor (2025).

Observa-se que a maioria dos pontos se distribui em torno da linha de identidade, com destaque para uma concentração significativa dentro da faixa de $\pm 10^\circ\text{C}$.

Entretanto, algumas discrepâncias relevantes merecem destaque. A Corrida 3673 mostra temperatura calculada consideravelmente superior à medida. Essa divergência pode estar relacionada à ausência de adição de alumínio durante o vazamento, característica que também se observa na Corrida 3090. No entanto, a Corrida 3090 apresentou um erro menor na estimativa da temperatura, possivelmente devido às adições mais expressivas de alumínio realizadas durante a rinsagem e homogeneização: 100kg de alumínio granulado e 220kg de alumínio em fio, contra apenas 150kg de alumínio em fio na Corrida 3673.

Por outro lado, a Corrida 3139 apresenta o comportamento oposto, com a temperatura medida significativamente superior à calculada. Nesta corrida, a temperatura medida no fim de sopro foi apenas 1°C superior à temperatura de liberação, situação única entre todas as corridas

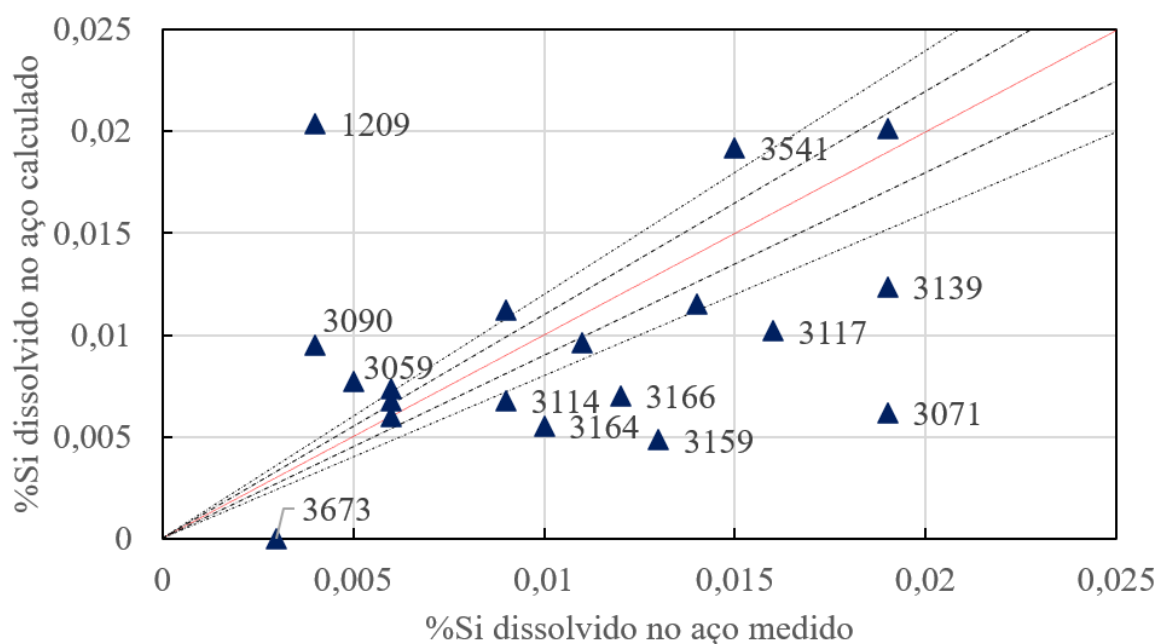
analisadas, tanto do grupo de ajuste quanto do grupo de validação. Dessa forma, a Corrida 3139 pode ser considerada um caso atípico.

De maneira geral, o acordo entre valores medidos e calculados foi bastante similar ao observado nas corridas de ajuste.

4.2.1.2 Silício dissolvido no aço

A Figura 96 apresenta a comparação entre os teores de silício dissolvido no aço calculados pelo modelo e os teores medidos na liberação das corridas que compõem o grupo de validação. A linha vermelha representa a linha de identidade ($y = x$), enquanto as linhas tracejadas indicam as faixas de desvio de $\pm 10\%$ e $\pm 20\%$.

Figura 96 – Comparação entre os teores de silício medidos e os teores de silício calculados no momento da liberação das corridas de ajuste. Linhas de indicação de igualdade (em vermelho) e variação de $\pm 10\%$ e $\pm 20\%$ (em preto).



Fonte: O autor (2025).

Na maioria dos casos, os desvios ultrapassam $\pm 20\%$ de erro, superiores, por exemplo, aos obtidos por YOU *et al.* (2021) (Seção 2.8.2.1.1), GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023) (Seção 2.8.2.1.2) e KÁVIC *et al.* (2024) (Seção 2.8.2.1.3). Vale notar, no entanto, que o modelo de KÁVIC *et al.* (2024) ajustou diversos parâmetros adicionais sem

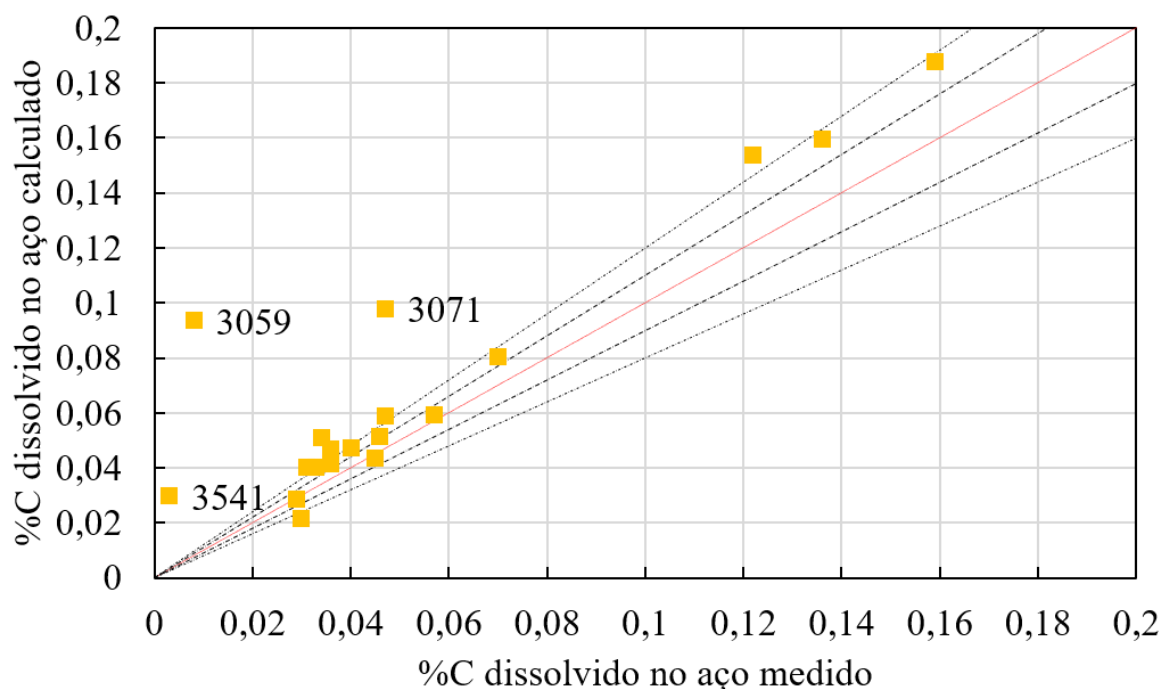
fundamentação teórica, incluindo o uso de um fator de rendimento das ligas, o que torna a comparação direta limitada.

A análise dos dados indica que a tendência de subestimação observada nas corridas de ajuste se mantém no grupo de validação, já que a maioria das corridas deste grupo também apresenta valores subestimados.

4.2.1.3 Carbono dissolvido no aço

A Figura 97 apresenta a comparação entre os teores de carbono dissolvido no aço calculados pelo modelo e os teores medidos na liberação das corridas que compõem o grupo de validação. A linha vermelha representa a linha de identidade ($y = x$), enquanto as linhas tracejadas indicam as faixas de desvio de $\pm 10\%$ e $\pm 20\%$.

Figura 97 – Comparação entre os teores de carbono medidos e os teores de carbono calculados no momento da liberação das corridas de validação. Linhas de indicação de igualdade (em vermelho) e variação de $\pm 10\%$ e $\pm 20\%$ (em preto).



Fonte: O autor (2025).

Os resultados mostram que os valores calculados tendem a acompanhar a tendência dos valores medidos, com a maioria dos pontos próximos à linha de identidade (linha vermelha), que representa a condição ideal onde os valores calculados e medidos são iguais.

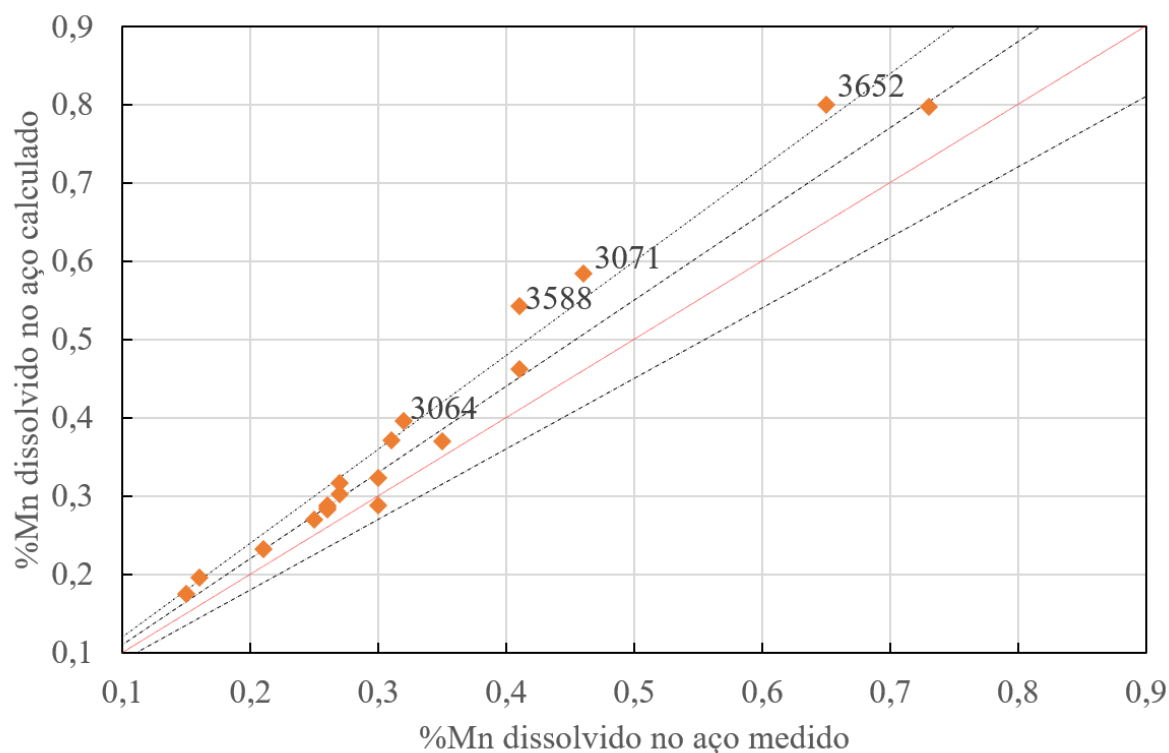
Observa-se que a maior parte das corridas permanece dentro das faixas de desvio de $\pm 10\%$ e $\pm 20\%$, desvios maiores que, por exemplo, os obtidos por YOU *et al.* (2021) (Seção 2.8.2.1.1) e KÁVIC *et al.* (2024) (Seção 2.8.2.1.3).

As discrepâncias entre os pares de dados são, em geral, pouco significativas, e a dispersão dos pontos em torno da linha de identidade apresenta-se relativamente simétrica. No entanto, destaca-se uma tendência à superestimação em algumas corridas específicas (notadamente as Corridas 3541, 3059 e 3071) nas quais os valores calculados superam em mais de 20% os valores medidos.

4.2.1.4 Manganês dissolvido no aço

A Figura 98 apresenta a comparação entre os teores de manganês dissolvido no aço calculados pelo modelo e os teores medidos na liberação das corridas que compõem o grupo de validação. A linha vermelha representa a linha de identidade ($y = x$), enquanto as linhas tracejadas indicam as faixas de desvio de -10% e $\pm 20\%$.

Figura 98 – Comparação entre os teores de manganês medidos e os teores de manganês calculados no momento da liberação das corridas de validação. Linhas de indicação de igualdade (em vermelho) e variação de +/-10 e +20% (em preto).



Fonte: O autor (2025).

Observa-se que, a maioria dos pontos se concentra nas proximidades da linha de identidade, e que a dispersão dos teores de manganês dissolvido no aço é menor que a dispersão dos teores de carbono dissolvido no aço, comportamento que é oposto no grupo das corridas de ajuste.

Os resultados de YOU *et al.* (2021) (Seção 2.8.2.1.1) apresentam menor variação em comparação aos resultados de manganês dissolvido no aço calculados pelo modelo descrito no presente trabalho. Já os resultados de GOULART, CASTRO e COSTA E SILVA (2023) (Seção 2.8.2.1.2) apresentaram maior variação.

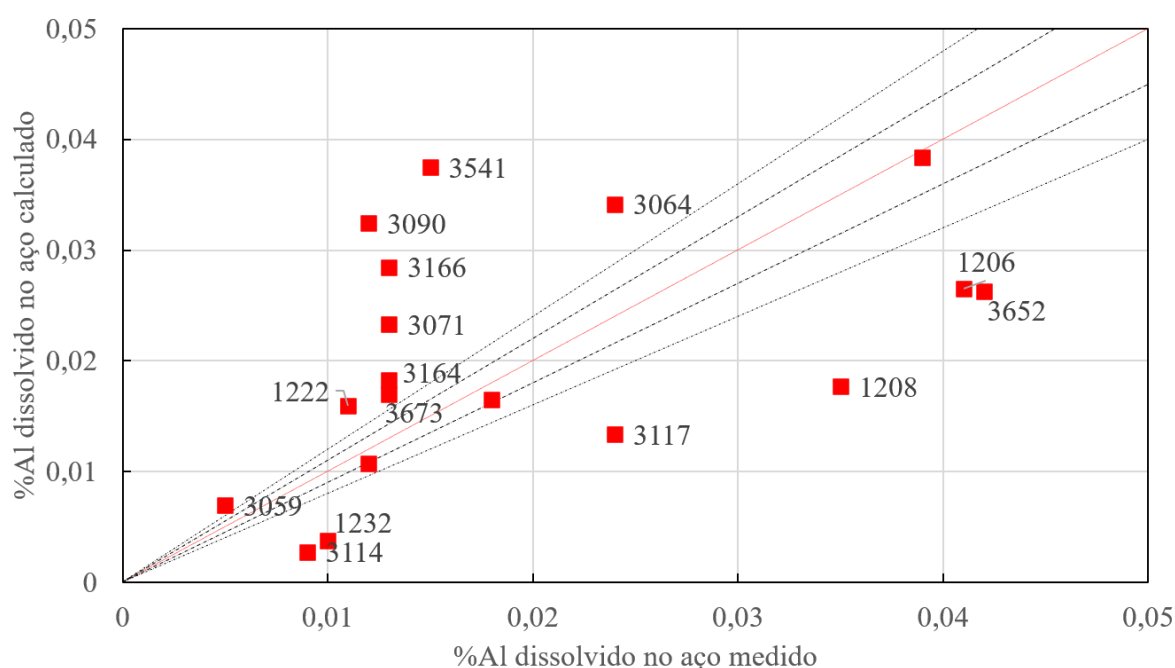
De modo geral, o modelo tende a superestimar os valores medidos de manganês, especialmente em algumas corridas, como a 3064, 3588, 3071 e a 3652, cujos desvios ultrapassam 20% em relação aos valores experimentais, apesar de apresentarem desvios superiores a 20%, localizam-se próximas da linha que representa esse limite.

As corridas demais corridas, no entanto, permanecem contidas nas faixas de desvio de $\pm 10\%$ a $+20\%$.

4.2.1.5 Alumínio dissolvido no aço

A Figura 99 apresenta a comparação entre os teores de alumínio dissolvido no aço calculados pelo modelo e os teores medidos na liberação das corridas que compõem o grupo de validação. A linha vermelha representa a linha de identidade ($y = x$), enquanto as linhas tracejadas indicam as faixas de desvio de $\pm 10\%$ e $\pm 20\%$.

Figura 99 – Comparação entre os teores de alumínio medidos e os teores de alumínio calculados no momento da liberação das corridas de validação. Linhas de indicação de igualdade (em vermelho) e variação de $\pm 10\%$ e $\pm 20\%$ (em preto).



Fonte: O autor (2025).

A análise dos dados revela que a tendência de superestimação, observada nas corridas de ajuste (Seção 4.1.3.5), e na maioria das corridas do grupo de validação. Isso indica que os valores calculados para o teor de alumínio são majoritariamente superiores aos valores medidos.

Na maioria dos casos, os desvios ultrapassam $\pm 20\%$ de erro. Corroborando com os resultados de ajuste, o alumínio dissolvido no aço foi o elemento que apresentou menor concordância, também na validação, entre os valores calculados pelo modelo e medidos.

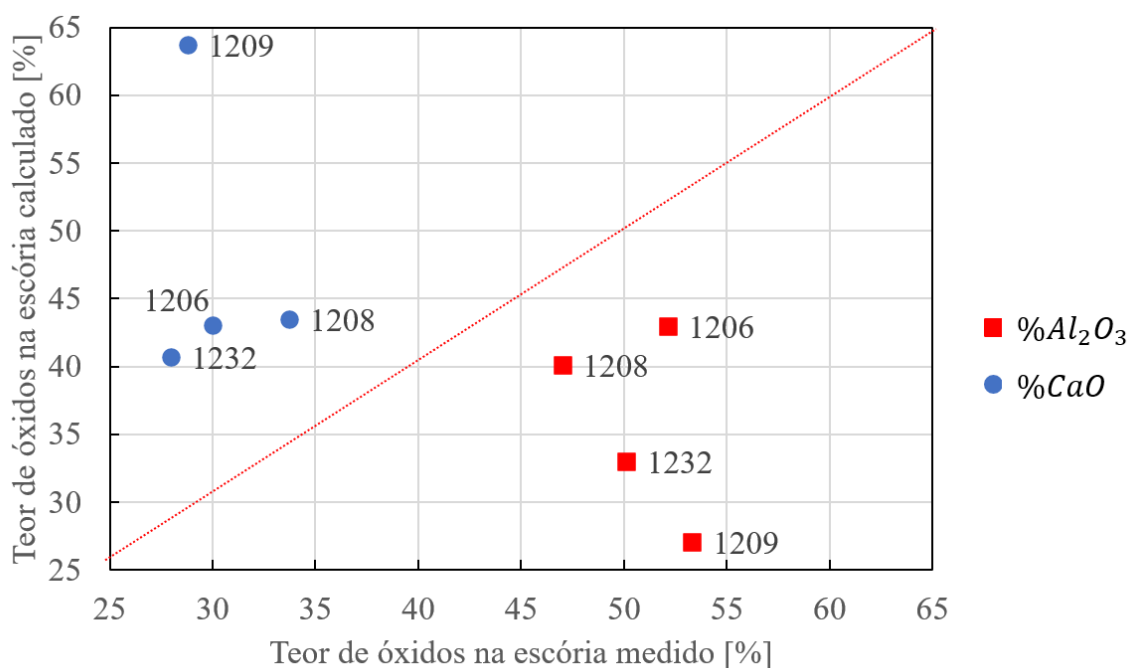
Os resultados obtidos por YOU *et al.* (2021) (Seção 2.8.2.1.1) apresentaram menor variação quando comparados ao presente trabalho.

4.2.1.6 Teores de óxidos na escória

Para avaliação e comparação dos teores de óxidos na escória foram utilizados dados e medidas de quatro corridas, dentro da população das corridas do grupo de validação.

As Figuras 100 e 101 apresentam as comparações complementares entre os teores dos óxidos (calculados e medidos) no momento da liberação das corridas do grupo de validação, considerando a composição global da escória, isto é, a composição do sistema composto pela fase líquida e da porção composta por fases sólidas.

Figura 100 – Comparação entre o teor de Al_2O_3 e CaO (considerando a composição global da escória, ou seja, a composição do sistema composto pela fase líquida e da porção composta por fases sólidas) medidos e calculados. Linha identidade em vermelho.



Fonte: O autor (2025).

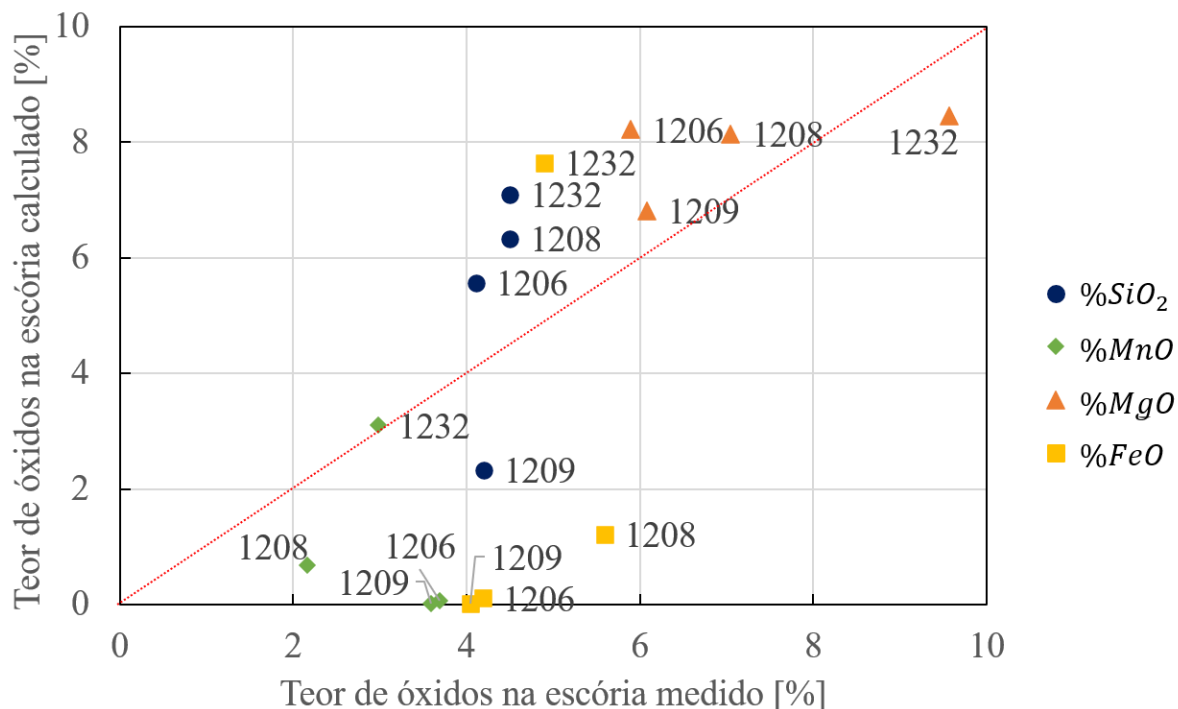
De modo análogo ao ajuste, observa-se que tanto o CaO quanto o Al_2O_3 apresentam desvios significativos entre os valores medidos e os calculados, importantes de serem investigados. No caso do CaO , as corridas estão superestimadas, com os valores calculados acima dos medidos. Em relação ao Al_2O_3 , ocorre o oposto, as corridas estão subestimadas, com os valores calculados abaixo dos medidos.

Na validação, em contraste com as corridas de ajuste, observou-se apenas a tendência a subestimação do teor de alumina na escória. Como os desvios no teor de alumínio dissolvido

no aço não apresentam sempre a mesma tendência, o que seria esperado se as discrepâncias tivessem origem relativamente simples, é possível supor que mais de um fator contribuem para o desvio observado na previsão da distribuição do alumínio entre aço e escória. A estimativa do peso total de escória passante é uma variável adicional as variáveis do modelo que pode ter tido uma importância significativa nesses valores. Isso é especialmente relevante no caso do alumínio em função do efeito da relação $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre a atividade da alumina.

A magnitude desses desvios sugere que existem dificuldades específicas para realizar o ajuste correto desses dois óxidos, corroborando com a observação das corridas de ajuste. Essa limitação, conforme discutido na Seção 4.1.3.6, decorre da complexidade em representar o balanço do alumínio entre metal (Seção 4.1.3.5) e escória, afetando diretamente a previsão de alumina, já que o alumínio tem apenas dois caminhos possíveis: o metal ou a escória. Considera-se a possibilidade de YOU *et al.* (2021) (Seção 2.8.2.1.1) terem utilizado um fator de rendimento como ajuste adicional por esse motivo.

Figura 101 – Comparação entre o teor de FeO, MgO, MnO e SiO₂ (considerando a composição global da escória, ou seja, a composição do sistema composto pela fase líquida e da porção composta por fases sólidas) medidos e calculados. Linha identidade em vermelho.



Fonte: O autor (2025).

A Figura 101 contempla os principais óxidos minoritários: SiO₂, MnO, MgO e FeO, e apresenta dispersão perceptível dos pontos em relação à linha de identidade.

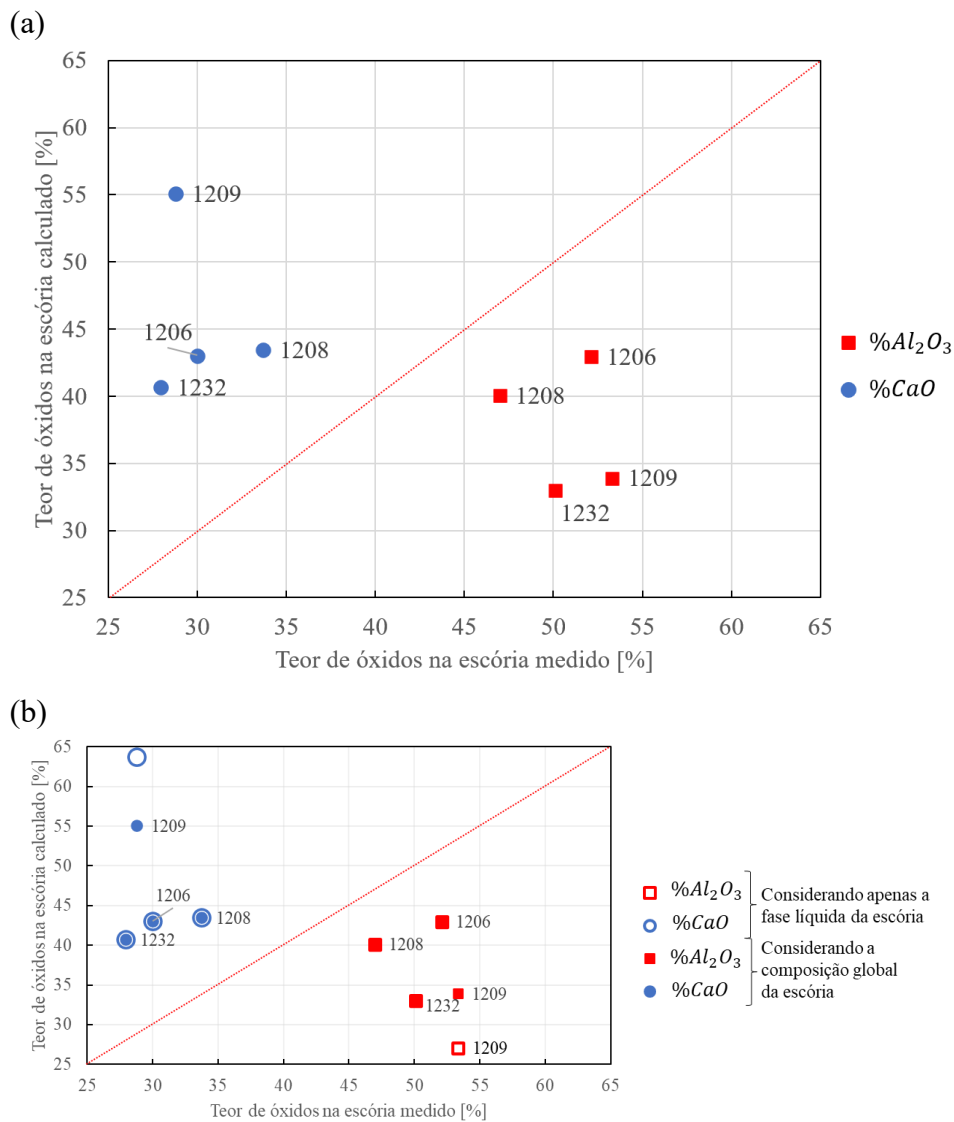
No caso do SiO₂ e MgO, os pontos estão relativamente próximos da linha de identidade, o que significa que os valores calculados se aproximaram dos valores medidos.

Para o MnO e para o FeO, observa-se uma subestimação sistemática, principalmente para as Corridas 1208, 1206 e 1209, com os pontos posicionados abaixo da linha de identidade. A subestimação do MnO é, por sua vez, consistente com a superestimação do Mn dissolvido no metal (Seção 4.1.3.4), considerando que o manganês, assim como o alumínio e o silício, também se dissolve e/ou oxida apenas no metal ou na escória.

Percebe-se que os valores calculados para a Corrida 1232 estão mais próximos aos valores medidos.

As Figuras 102 e 103 apresentam as comparações complementares entre os teores dos óxidos (calculados e medidos), considerando a fração líquida da escória no momento da liberação das corridas do grupo de validação. Esse procedimento busca verificar se a discrepância observada na composição total da escória pode estar associada à representatividade da amostra obtida. Pois, como a amostragem é realizada pela solidificação da escória aderida a uma haste metálica submersa, existe a possibilidade de que a fração sólida não seja completamente coletada, o que poderia ampliar as diferenças entre valores medidos e calculados.

Figura 102 – Comparação entre o teor de Al_2O_3 e CaO medidos e calculados. Linha identidade em vermelho. (a) Considerando apenas o sistema composto pela fase líquida da escória. (b) Sobreposição dos resultados considerando apenas a fase líquida da escória e considerando a composição global da escória (sistema composto pela fase líquida e pela porção de fases sólidas).

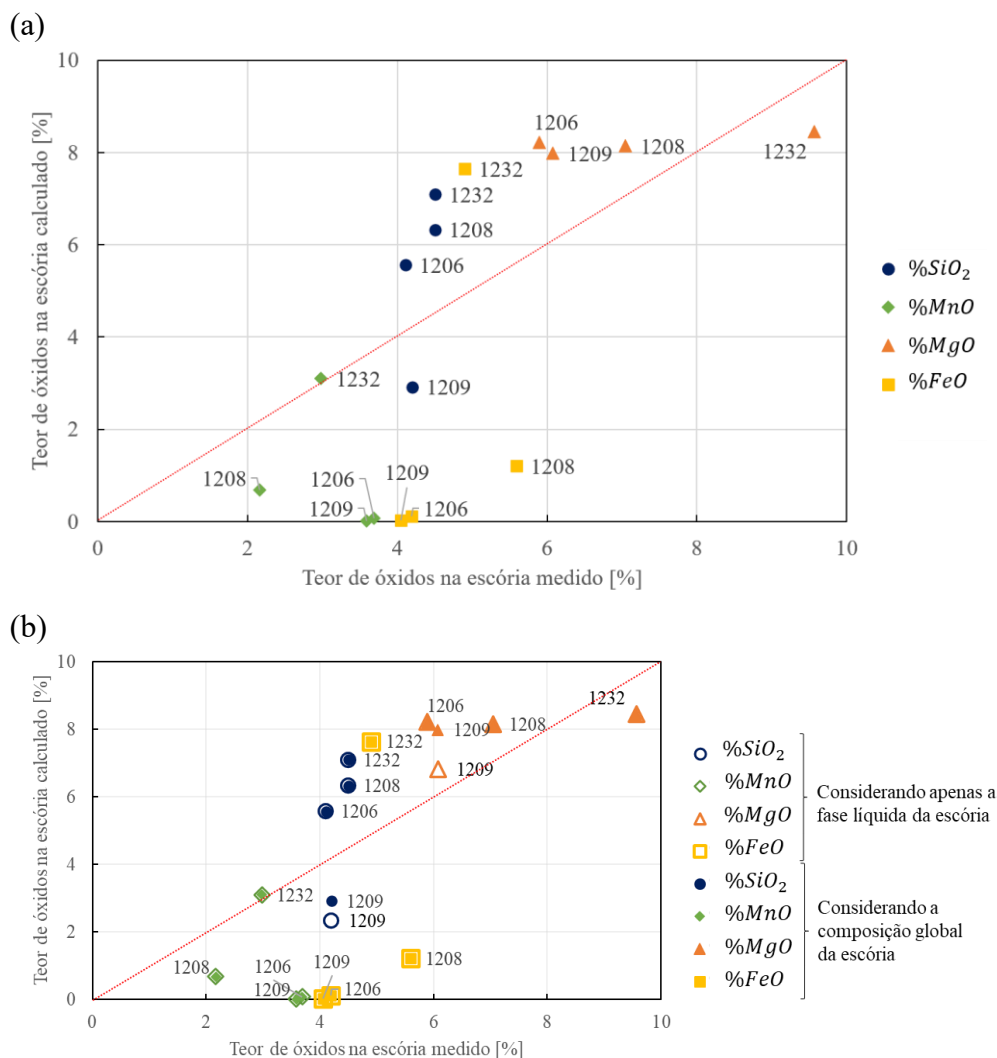


Fonte: O autor (2025).

A Figura 102, que apresenta os óxidos majoritários, exibe comportamento semelhante ao observado na Figura 100, de modo que as considerações feitas sobre os teores de CaO e Al_2O_3 permanecem válidas.

É importante destacar, contudo, que o teor de CaO na Corrida 1209 apresentou uma queda significativa, enquanto o teor de Al_2O_3 , por sua vez, teve um aumento expressivo.

Figura 103 – Comparação entre o teor de FeO, MgO, MnO e SiO₂ medidos e calculados. Linha identidade em vermelho. (a) Considerando apenas o sistema composto pela fase líquida da escória. (b) Sobreposição dos resultados considerando apenas a fase líquida da escória e considerando a composição global da escória (sistema composto pela fase líquida e pela porção de fases sólidas).



Fonte: O autor (2025).

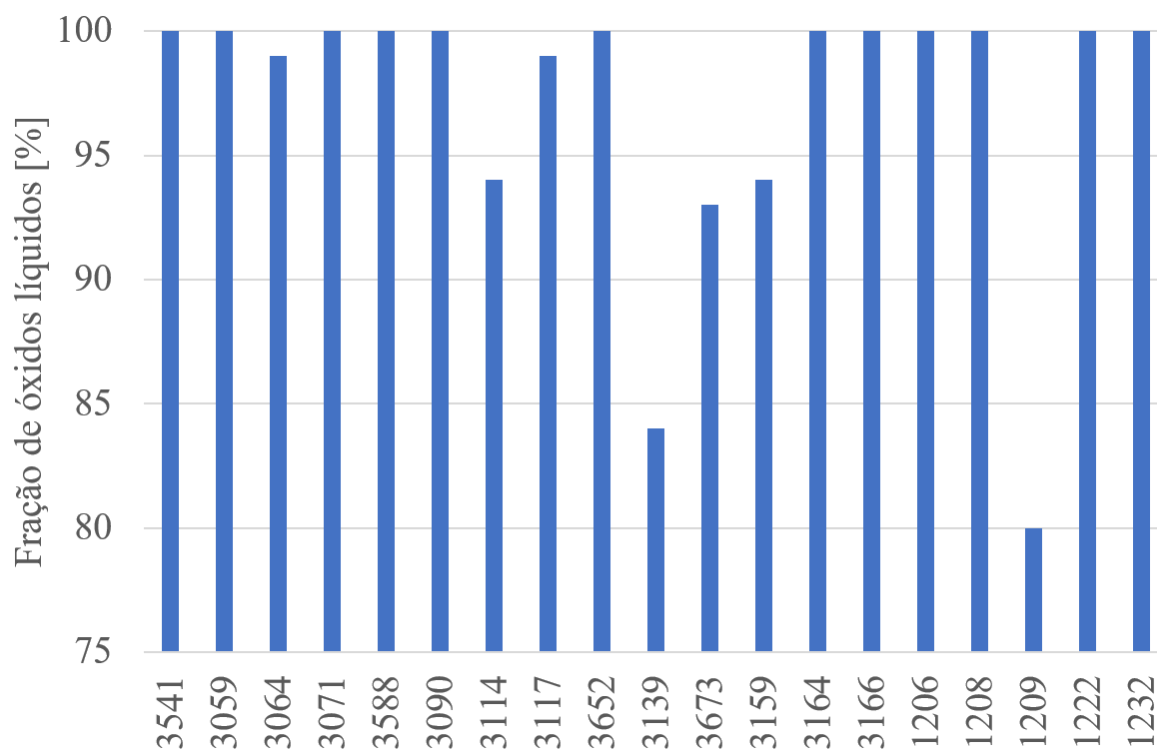
A Figura 103, que apresenta os óxidos minoritários, exibe comportamento semelhante ao observado na Figura 101, de modo que as considerações feitas sobre os teores de SiO₂, MnO, MgO e FeO permanecem válidas.

Cabe destacar que os teores de SiO₂ e MgO na Corrida 1209 apresentaram um aumento expressivo.

Os resultados de validação indicam desempenho comparável, em termos de aderência e erro, aos obtidos por YOU *et al.* (2021).

A Figura 104 evidencia a fração de óxidos líquidos no momento de amostragem da metalurgia de panela (MP) para liberação das corridas do grupo de validação.

Figura 104 – Fração de óxidos líquidos no interior da escória no momento de liberação das corridas do grupo de validação.



Fonte: O autor (2025).

Como a fração de óxidos líquidos em relação ao total de óxidos, no interior da escória, nas corridas do grupo de validação varia de 80% a 100% (vide Figura 93), os gráficos complementares das Figuras 100 e 101 apresentam diferenças significativas (principalmente para a Corrida 1209, que tem menor fração de óxidos líquidos) em relação aos das Figuras 102 e 103, indicando que a técnica de amostragem pode ter contribuído mais para a dispersão observada no grupo de validação que para a dispersão observada no grupo de ajuste.

Observa-se que os comportamentos das variáveis ao longo do tempo, em geral, seguem padrões semelhantes em cada corrida, corroborando com a observação feita nas corridas do grupo de ajuste.

As discrepâncias observadas em algumas corridas não invalidam o modelo; ao contrário, evidenciam com clareza os limites de precisão do modelamento frente a dados reais. Três fontes de incerteza se destacam: (i) a estimativa da escória passante (especialmente quando baseada

em medições indiretas), (ii) a própria quantificação do *pick-up* de oxigênio por balanço de massa e (iii) a limitação inerente do formalismo EERZ ao representar, por etapa, a cinética de múltiplas espécies por meio de um parâmetro efetivo único por fase. Além disso, variáveis operacionais nem sempre registradas (vazão de gás, tempo efetivo de homogeneização antes da coleta das amostras, ou ainda a presença de escórias com basicidade superior à desejada, que dificultam o equilíbrio na interface metal/escória, condição térmica real do refratário e da panela) podem contribuir também como fontes de incertezas.

Em síntese, o modelo desenvolvido atinge o objetivo de representar com robustez o intervalo entre o vazamento e a liberação da panela, fornecendo uma base técnica sólida para a próxima etapa natural do projeto (já prevista inicialmente): estender a simulação até a estação seguinte da metalurgia secundária e reduzir incertezas com maior instrumentação e amostragem do processo. Em razão de diversas limitações, essa parte não pôde ser concluída, mas sua execução representaria uma extensão lógica e necessária do modelo desenvolvido.

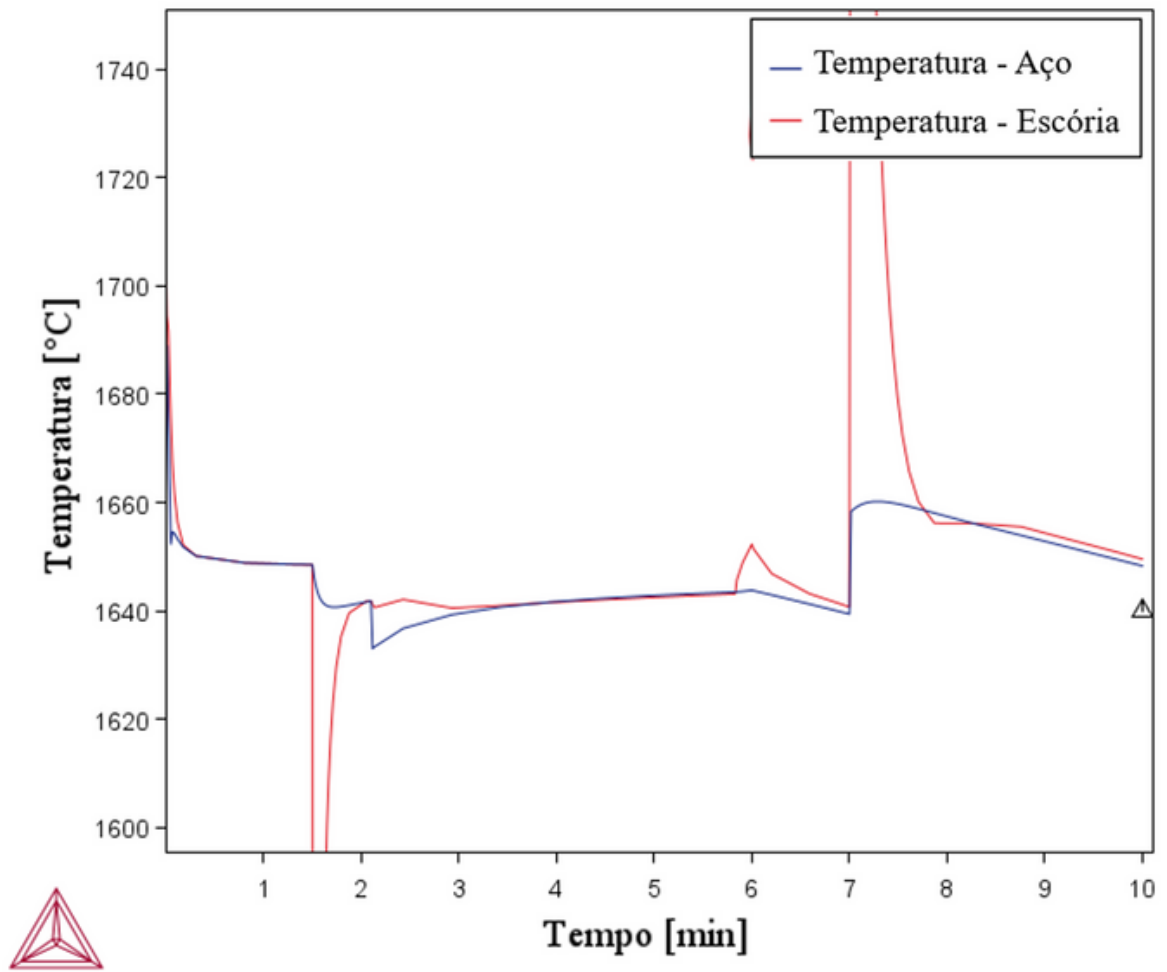
4.2.2 Evolução temporal das corridas com comportamento distinto

A Corrida 3579 apresentada na Seção 4.1.2 é considerada padrão, pois suas evoluções de quantidades, temperatura, composição química do aço e teores de óxidos na escória representam o comportamento geral observado nas simulações. As demais corridas apresentaram tendências semelhantes, com exceção de duas, que serão discutidas nesta Seção.

4.2.2.1 Corrida 3090

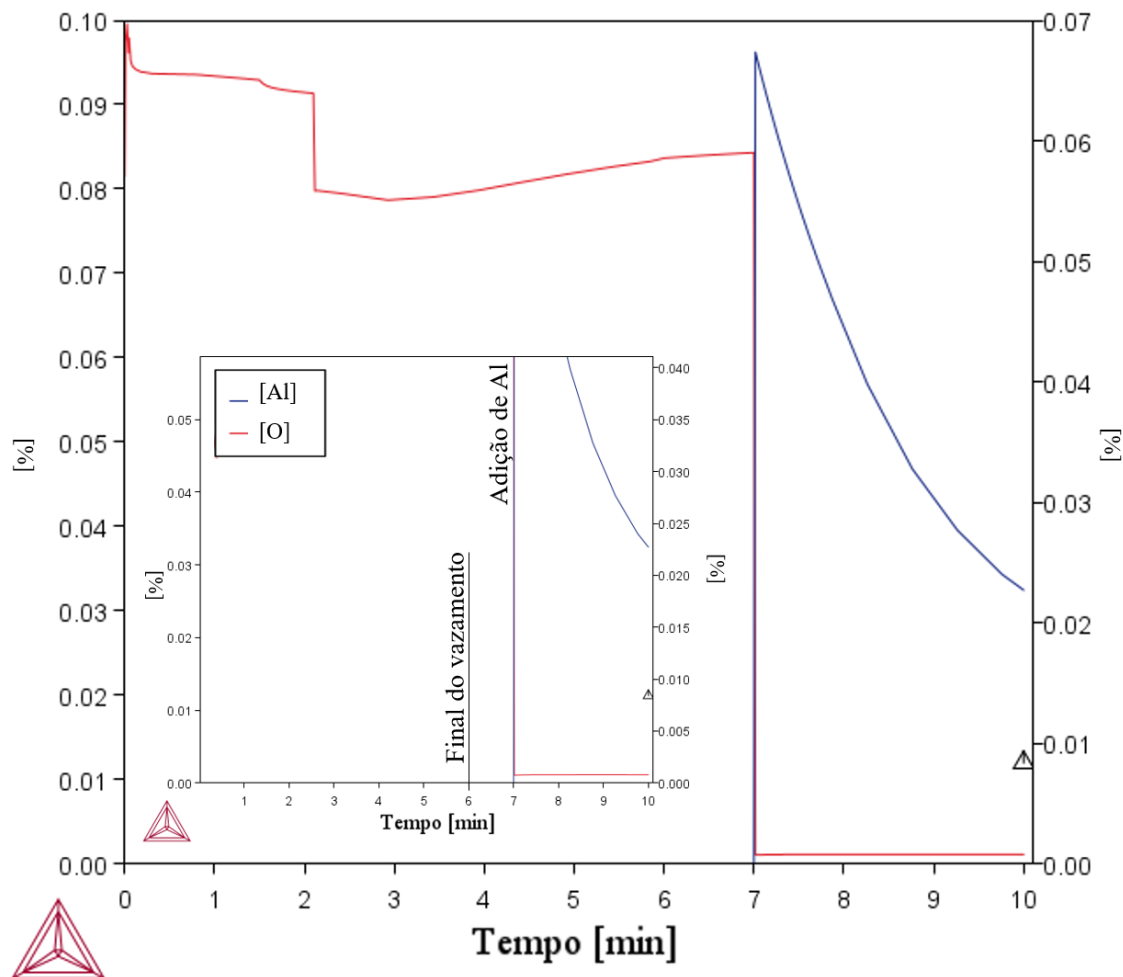
As Figuras 105, 106, 107 e 108 apresentam os gráficos de temperatura, e teores de alumínio, oxigênio e manganês no decorrer do tempo de simulação da Corrida 3090.

Figura 105 – Evolução da temperatura do aço e da escória no decorrer do tempo simulado da Corrida 3090. O ponto experimental (triângulo) se refere à temperatura do aço medida.



Fonte: O autor (2025).

Figura 106 – Evolução dos teores de alumínio e oxigênio dissolvidos no aço no decorrer do tempo simulado da Corrida 3090. Concentrações expressas em percentual em massa. O ponto experimental (indicado pelo triângulo) representa o teor de Al (%Al).



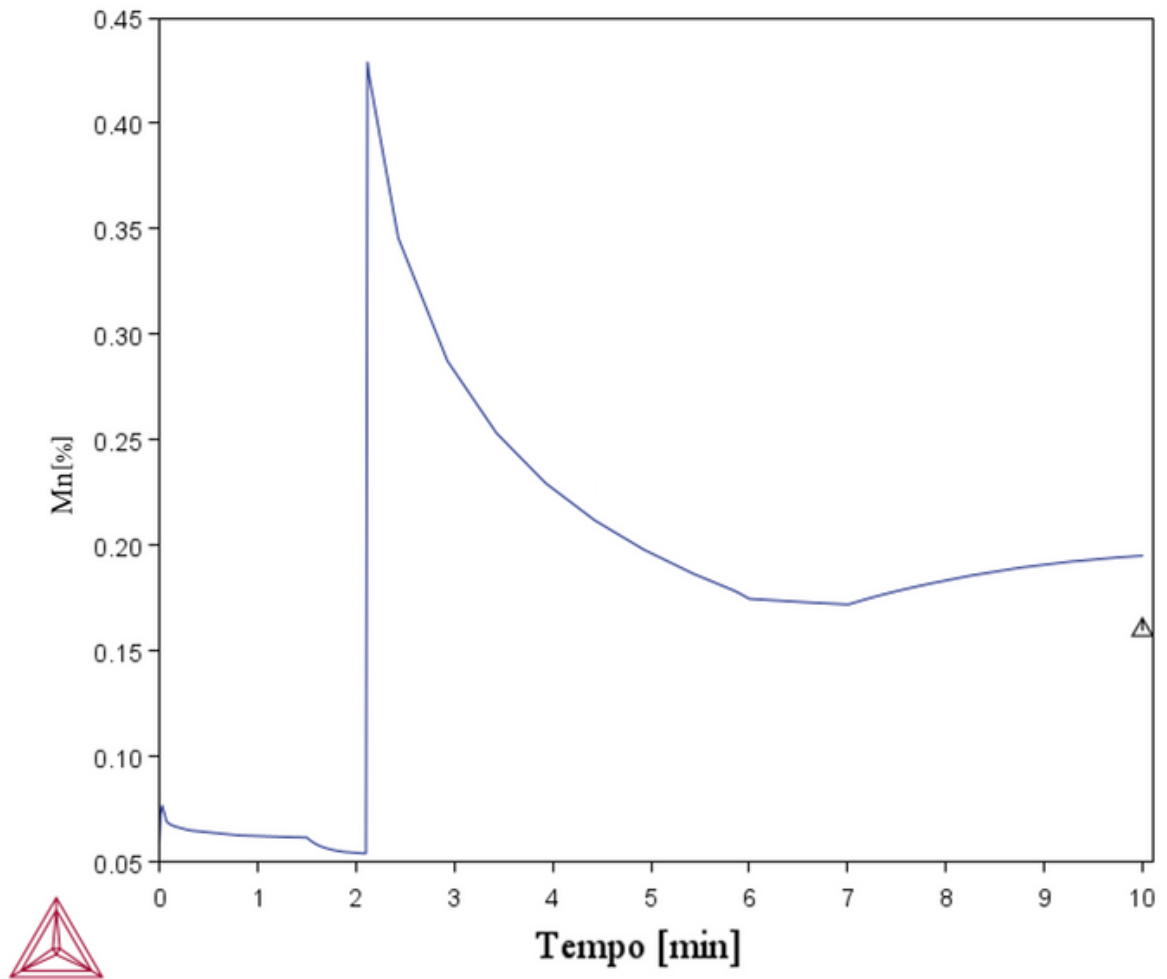
Fonte: O autor (2025).

A Figura 106 revela um comportamento distinto na evolução dos teores de oxigênio e alumínio dissolvidos no aço em comparação com as demais corridas simuladas, tanto no grupo de ajuste quanto no grupo de validação.

É possível perceber uma redução no teor de oxigênio dissolvido no aço, aproximadamente aos 2 minutos, quando há adição de 400kg de FeMnMC, que provoca desoxidação por manganês apenas.

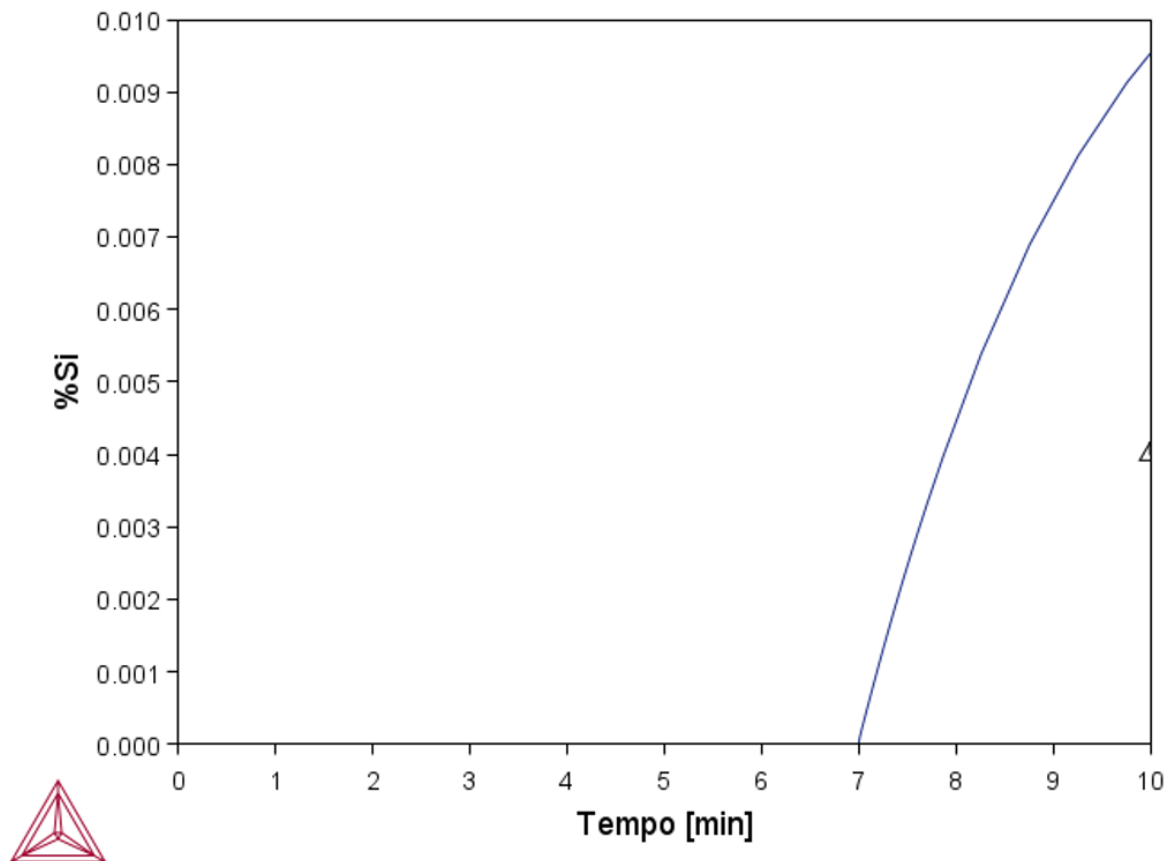
Essa diferença também se deve ao momento da primeira adição alumínio. Nas outras corridas, o alumínio foi introduzido ainda durante o vazamento. No entanto, na Corrida 3090, essa adição ocorreu apenas após o término do vazamento, durante a etapa de rinsagem e homogeneização.

Figura 107 – Evolução do teor de manganês dissolvido no aço no decorrer do tempo simulado da Corrida 3090. Concentrações expressas em percentual em massa. O ponto experimental (triângulo) representa o teor de Mn (%Mn).



Fonte: O autor (2025).

Figura 108 – Evolução do teor de silício dissolvido no aço no decorrer do tempo simulado da Corrida 3090. Concentrações expressas em percentual em massa. O ponto experimental (triângulo) representa o teor de Si (%Si).



Fonte: O autor (2025).

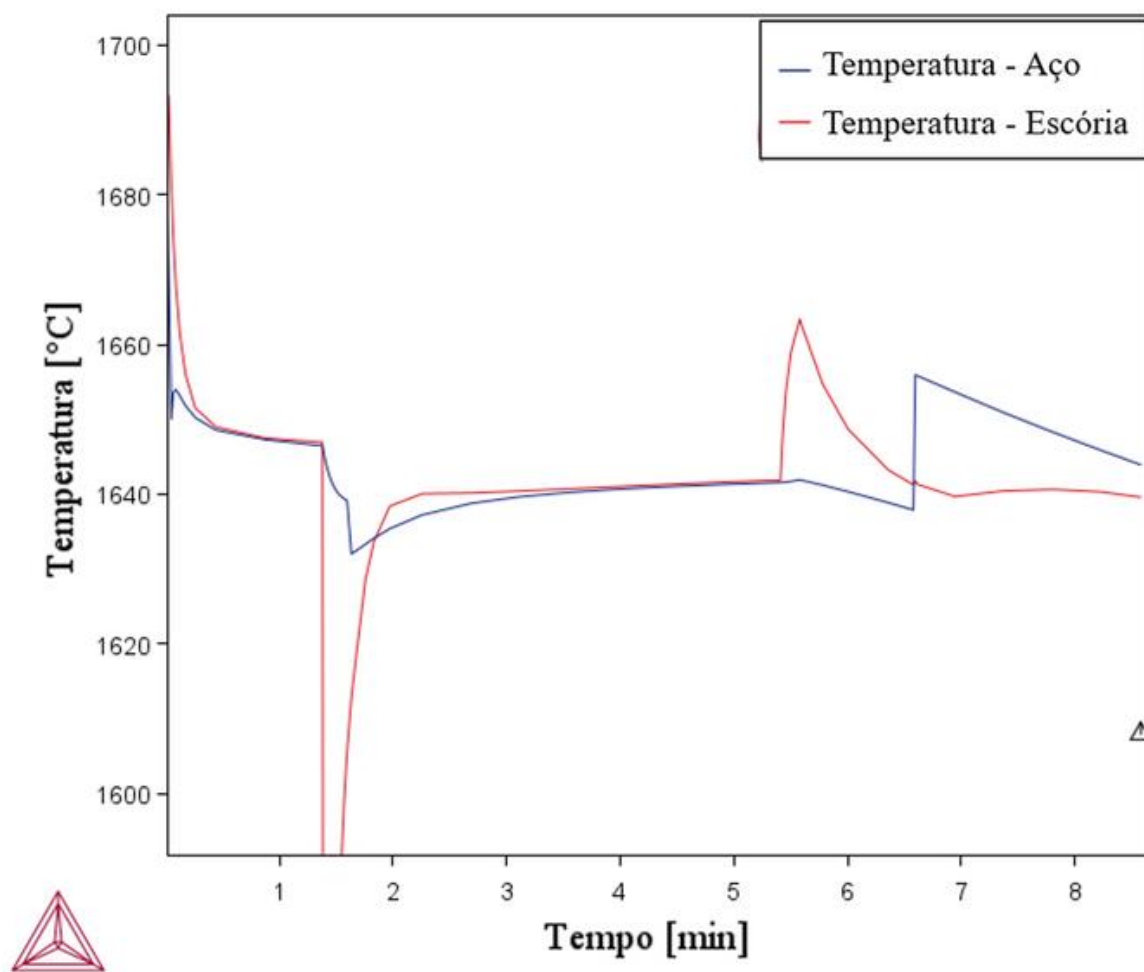
Aos 7 minutos foram adicionados 100kg de alumínio granulado à zona *SLAG* e 220kg de alumínio em fio à zona *STEEL*. A desoxidação promovida pela adição de alumínio é acompanhada pela redução de sílica presente na escória, o que favorece a reversão de silício para o metal.

Na corrida em análise, a adição de 100 kg de alumínio contendo 2% de silício à zona *STEEL* representa o aporte de aproximadamente 2 kg de silício ao banho, o que corresponderia a um teor esperado de cerca de 8,8 ppm. Após a adição, entretanto, o teor medido de Si no metal foi de 40 ppm (em massa), equivalente a aproximadamente 9 kg de silício dissolvido. Verifica-se através de um balanço de massa simples do silício do aço, portanto, um excedente de aproximadamente 7 kg de Si em relação ao valor previsto, indicando que cerca de 78% do silício presente no banho não se origina do alumínio adicionado na zona *STEEL*. Esse resultado sugere uma transferência significativa de silício da escória para o metal.

4.2.2.2 Corrida 3673

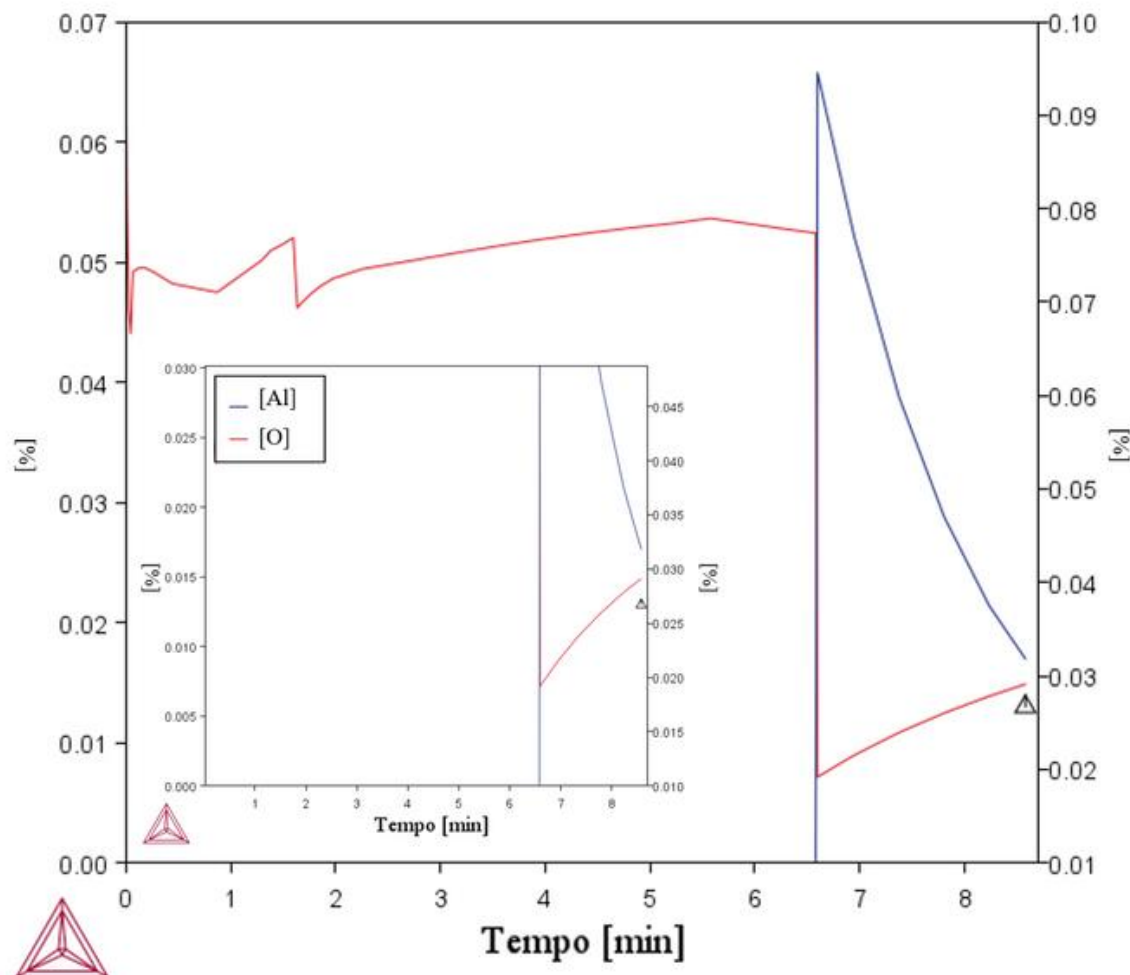
As Figuras 109, 110, 111 e 112 apresentam os gráficos de temperatura, e teores de alumínio, oxigênio e manganês no decorrer do tempo de simulação da Corrida 3673.

Figura 109 – Evolução da temperatura do aço e da escória no decorrer do tempo simulado da Corrida 3673. O ponto experimental (triângulo) se refere à temperatura do aço medida.



Fonte: O autor (2025).

Figura 110 – Evolução dos teores de alumínio e oxigênio dissolvidos no aço no decorrer do tempo simulado da Corrida 3673. Concentrações expressas em percentual em massa. O ponto experimental (triângulo) representa o teor de Al (%Al).

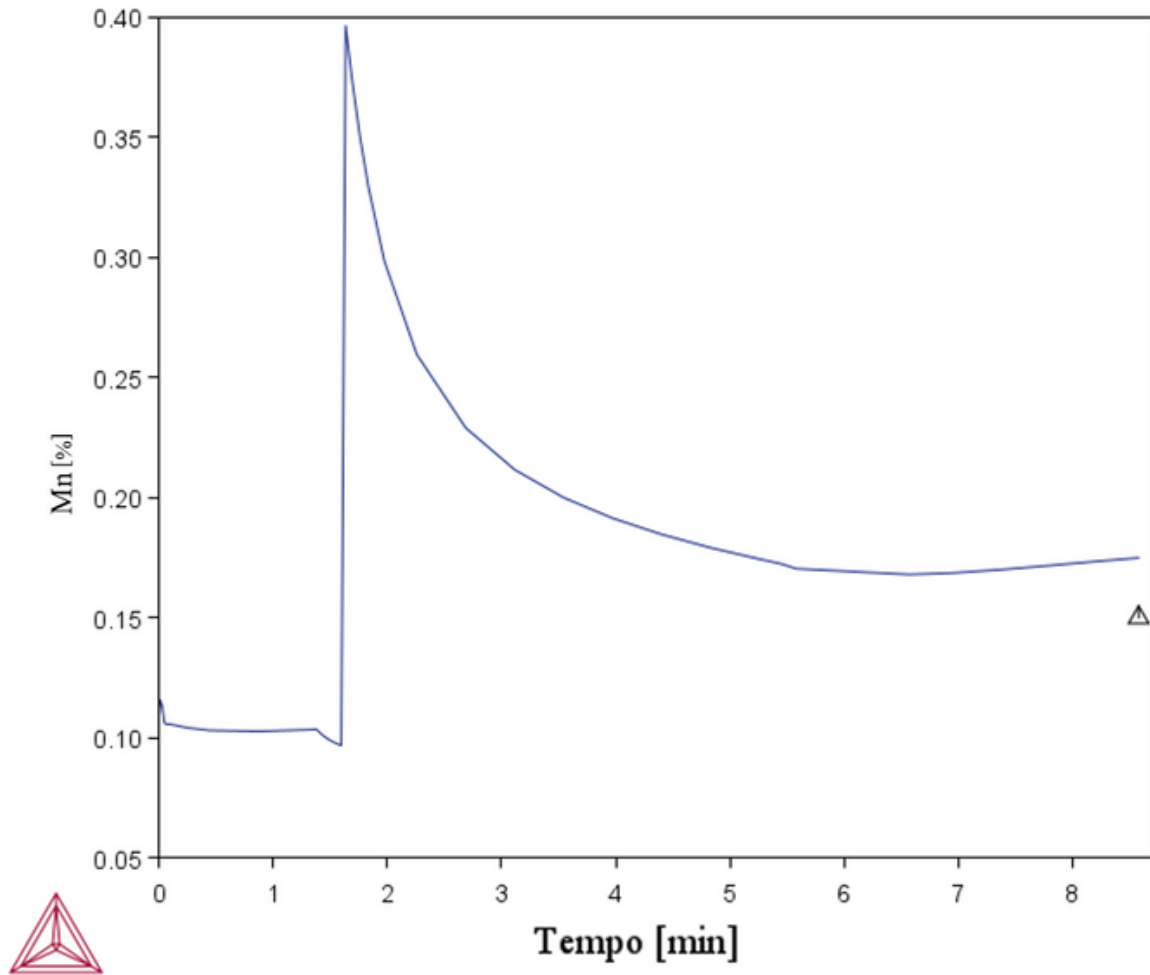


Fonte: O autor (2025).

Assim como observado na Figura 106, a Figura 109 apresenta um comportamento diferente na evolução dos teores de oxigênio e alumínio dissolvidos no aço, divergindo das demais corridas simuladas, tanto no grupo de ajuste quanto no de validação.

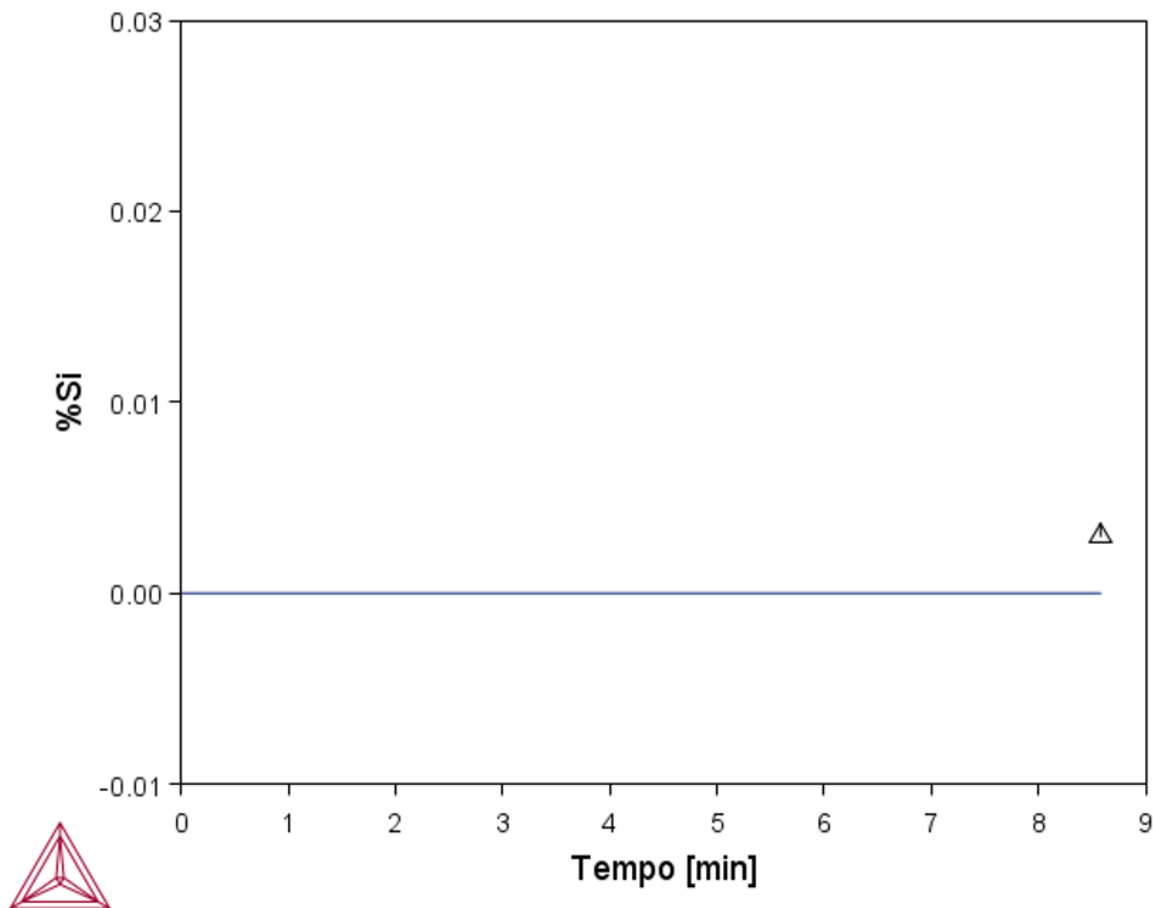
Essa particularidade está relacionada ao momento da primeira adição de alumínio. Nas demais corridas, a adição ocorreu durante o vazamento. Como na Corrida 3090, na Corrida 3673, o alumínio foi adicionado apenas após o término do vazamento, durante a etapa de rinsagem.

Figura 111 – Evolução do teor de manganês dissolvido no aço no decorrer do tempo simulado da Corrida 3673. Concentrações expressas em percentual em massa. O ponto experimental (triângulo) representa o teor de Mn (%Mn).



Fonte: O autor (2025).

Figura 112 – Evolução do teor de silício dissolvido no aço no decorrer do tempo simulado da Corrida 3673. Concentrações expressas em percentual em massa. O ponto experimental (triângulo) representa o teor de Si (%Si).



Fonte: O autor (2025).

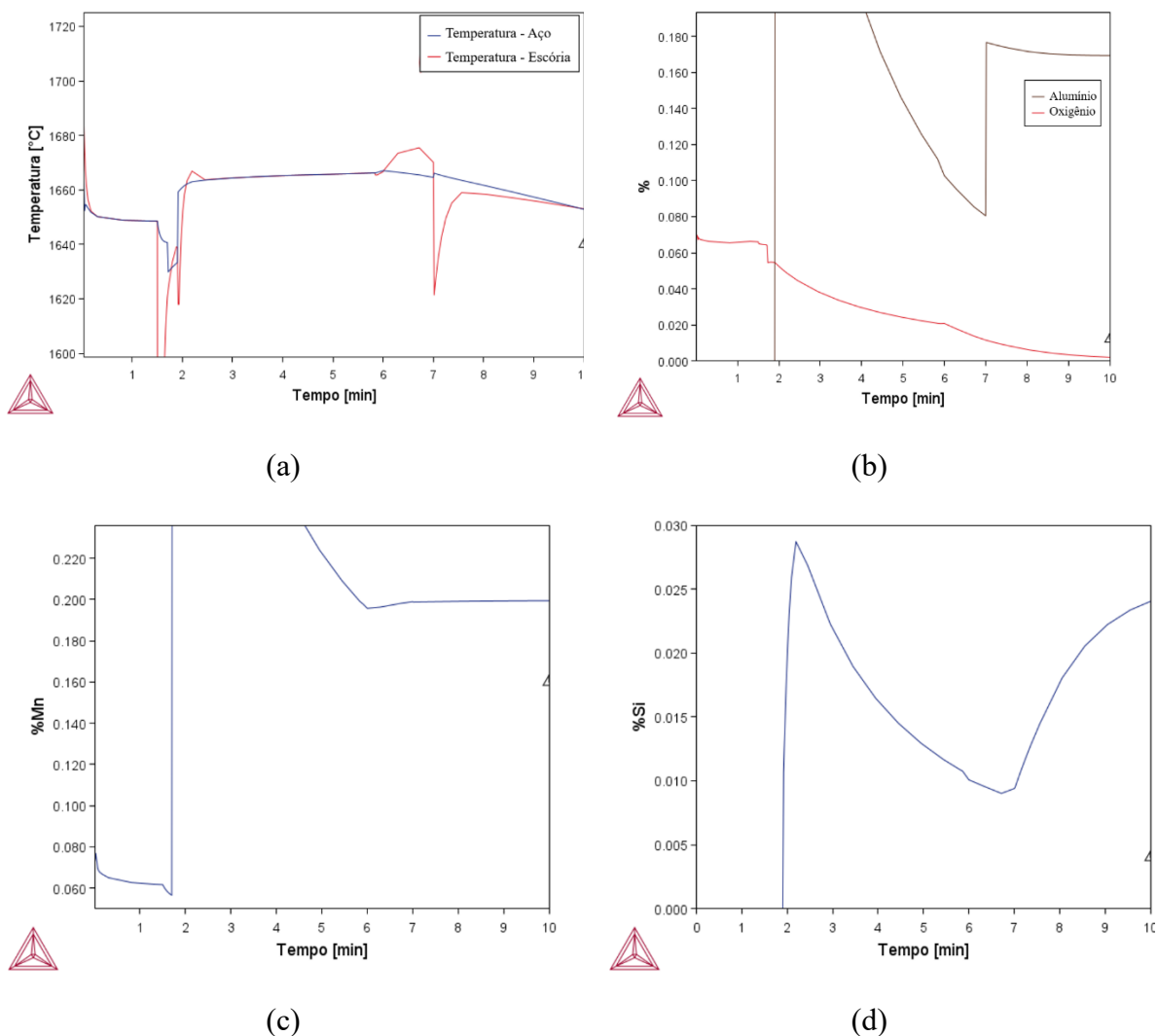
Como não há silício no aço vazado e essa corrida não é desoxidada com alumínio durante o vazamento, é razoável que o teor de Si permaneça nulo, uma vez que as adições realizadas foram consideradas como não contendo esse elemento, com base nas análises disponíveis. Assim, a reversão de SiO_2 da escória constitui a única via possível para o aumento do teor de silício dissolvido no aço. Conclui-se, portanto, que a desoxidação promovida pelo manganês, por sua vez, não é suficiente para reduzir a sílica presente na escória.

4.2.2.3 Especulação sobre a adição do alumínio

A fim de avaliar o impacto da adição tardia de alumínio, foram realizadas simulações complementares considerando a hipótese de que a adição de alumínio, nas Corridas 3090 (Seção

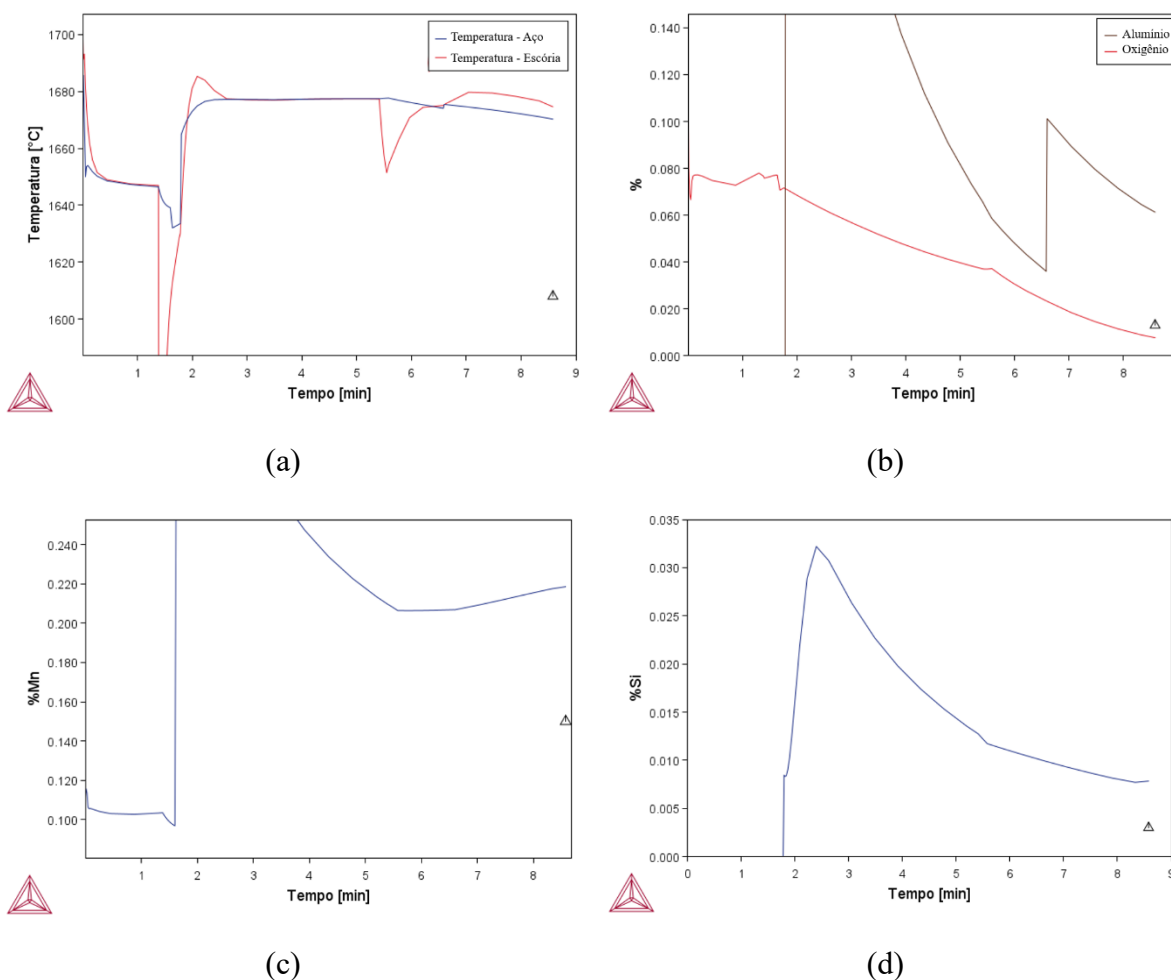
4.2.2.1) e 3673 (Seção 4.2.2.2), tivesse ocorrido no mesmo intervalo das demais corridas avaliadas, ou seja, aproximadamente 420 kg por volta dos 2 minutos de processo. Essa abordagem permite comparar o comportamento esperado do teor de alumínio dissolvido com aquele efetivamente observado nas corridas analisadas. Para isso, os resultados das simulações estão expostos nas Figuras 113 e 114.

Figura 113 – Evolução, no decorrer do tempo simulado da Corrida 3090, (a) das temperaturas do aço e da escória; (b) teor de alumínio e oxigênio dissolvido no aço; (c) teor de manganês dissolvido no aço; (d) teor de silício dissolvido no aço. Concentrações expressas em percentual em massa. Os pontos experimentais (triângulos) indicam: (a) a temperatura do aço medida; (b) teor de alumínio dissolvido no aço medido; (c) teor de manganês dissolvido no aço medido; (d) teor de silício dissolvido no aço medido.



Fonte: O autor (2025).

Figura 114 – Evolução, no decorrer do tempo simulado da Corrida 3673, (a) das temperaturas do aço e da escória; (b) teor de alumínio e oxigênio dissolvido no aço; (c) teor de manganês dissolvido no aço; (d) teor de silício dissolvido no aço. Concentrações expressas em percentual em massa. Os pontos experimentais (triângulos) indicam: (a) a temperatura do aço medida; (b) teor de alumínio dissolvido no aço medido; (c) teor de manganês dissolvido no aço medido; (d) teor de silício dissolvido no aço medido.



Fonte: O autor (2025).

A comparação das Figuras 112 (b) e 113 (b) com as Figuras 106 e 110 evidencia que o comportamento observado se desvia do padrão devido ao momento distinto de adição de alumínio nas Corridas 3090 e 3673. Os resultados confirmam a tendência esperada: as corridas apresentam comportamento semelhante, o que demonstra que o processo pode ser adequadamente simulado e otimizado.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho desenvolveu, calibrou e validou, com dados industriais, um modelo do tipo EERZ para descrever a evolução térmica e química do sistema metal-escória desde o vazamento do conversor para a panela até os minutos que antecedem a liberação da corrida para a metalurgia secundária, em aços LCAK. O modelo foi calibrado com 7 corridas e validado com 19 corridas adicionais, todas de 227 toneladas. O modelo reproduz, de forma consistente, as tendências de temperatura e de composição do aço e da escória no intervalo crítico entre o fim do refino primário e o início do transporte para o refino secundário.

Para os processos que ocorrem no intervalo mencionado ajustou-se:

- Valores de pick-up de oxigênio, como uma função variável, que se mostrou essencial para a obtenção de um balanço de massa consistente;
- Taxas de perda de calor, como uma função variável;
- Coeficientes de transporte de massa. Para minimizar o número de variáveis independentes no ajuste dos coeficientes de transporte de massa, estabeleceram-se relações entre os valores desse coeficiente no metal e na escória ($k_s/k_m = 1/5$) e relações entre os valores de k_m para as diferentes etapas. Assim, obteve-se, para uma área interfacial de 15 m², tomada como constante ao longo de todo processo, os seguintes coeficientes de transporte de massa no aço:
 - $k_m = 1,12 \times 10^{-2}$ m/s, durante o vazamento;
 - $k_m = 5,6 \times 10^{-3}$ m/s, após o vazamento, para corridas com rinsagem do banho;
 - $k_m = 2,8 \times 10^{-3}$ m/s, após o vazamento, para corridas sem rinsagem e/ou após a rinsagem do banho (para corridas com rinsagem do banho).

Como comentado na seção anterior, as discrepâncias observadas são razoáveis para o ajuste de um modelo em condições industriais. O desenvolvimento e ajuste do modelo serviram para identificar os pontos que merecem maior atenção e desenvolvimento. Estes serão indicados na próxima seção.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em função das observações discutidas ao final da seção 4.2.1.6, sugere-se:

- A realização de amostragens que incluam o momento imediatamente anterior à rinsagem (final do vazamento), de modo a permitir o ajuste independente do coeficiente de transporte de massa da etapa do vazamento (k_m);
- O uso de amostradores capazes de medir a espessura da escória de forma mais precisa, ao menos nas etapas de desenvolvimento e ajuste de modelos;
- A obtenção e incorporação de dados experimentais de vazão de gás, de modo a viabilizar a identificação da esperada correlação entre a energia na rinsagem e o transporte de massa;
- A realização de experimentos aplicando as condições definidas neste trabalho (Tabela 17) na otimização das adições realizadas durante o vazamento;
- A ampliação do estudo para etapas subsequentes ao vazamento, permitindo avaliar a continuidade do modelo em diferentes condições de refino secundário;
- A realização de medidas intermediárias da população inclusionária e o ajuste do modelo termodinâmico-cinético desenvolvido à essas medidas, conforme previsto no escopo inicial do projeto, de forma a correlacionar as variáveis do processo com a evolução inclusionária do aço;
- A realização de cálculos específicos envolvendo a previsão da fase espinélio com o software Thermo-calc e a base de dados TCOX11 em vista das incertezas sobre a adequação da previsão dessa fase nos cálculos realizados através do *Process Metallurgy Module*.

Essas recomendações visam consolidar o modelo como ferramenta de apoio ao controle operacional, ampliando sua capacidade de previsão e sua aplicabilidade em diferentes condições de processo.

REFERÊNCIAS

- ABE, M. Formable steels. In: Pickering F.B. (ed.). *Materials Science and Technology: Constitution and Properties of Steels*. New York: Wiley-VCH, 1996.
- ALLIBERT, M. VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE (eds.): *Slag Atlas*. 2 ed. Düsseldorf: Verl. Stahleisen, 2012.
- AMEPA GmbH. *Clean steel with electromagnetic slag detection (ESD300/400)*. 2021. Disponível em: https://amepa.de/wp-content/uploads/2021/07/Amepa_Broschuere_ESD_EN_07_2021-web.pdf. Acesso em: 22 jul. 2025.
- AMEPA GmbH. *Slag Detection System (SDS): thermographic-based detection for converter tapping*. 2023. Disponível em: <https://amepa.de/en/applications/>. Acesso em: 22 jul. 2025.
- ANSARA, I. Metallurgical Chemistry. In: *Symposium held at Brunel University and the NPL*, Londres: Her Majesty's Stationery Office, 1971.
- ANSARA, I. Comparison of methods for thermodynamic calculation of phase diagrams, *Internationals Materials Reviews*, v.24, n.1, p. 20 - 53, 1979.
- ANSARA I. *et al.* Models for composition dependence. *Calphad*. v. 24, n. 1, p. 19 - 40, 2000.
- ASAI, S; KAWACHI, M; MUCHI, I. SCANINJECT III. In: *3rd International Conference on Refining PN Iron and Steel by Powder Injection*, Sweden, 1983.
- ASAI, S; MUCHI, I; KAWACHI, M. Fluid flow and mass transfer in gas stirred ladles. In: Katz, S., Landefeld, C.F. (eds) *Foundry Processes*. Springer, Boston, MA., 1988.
- ASAI, S.; MUCHI, I. Mathematical model of nitrogen absorption at tapping from LD converter. *Tetsu to Hagane - Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, p. 746 - 753, 1967.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA, MATERIAIS E MINERAÇÃO. *Refratários para as Áreas de Aciaria e Laminação na Siderurgia*. São Paulo: Blucher, v. 3, 2024. 312 p.
- BALLANTYNE, A. S. *Heat flow in consumable electrode remelted ingots*. 1978. 479 f. Tese - Doutorado em Filosofia. University of British Columbia, Vancouver, 1978.
- BAN-YA, S. Mathematical expression of slag-metal reactions in steelmaking process by quadratic formalism based on the regular solution model. *ISIJ International*, p. 2 - 11, 1993.

BAN-YA, S. Mathematical expression of slag-metal reactions in steelmaking process by quadratic formalism based on regular solution model. In: *4th International Conference on Molten Slags and Fluxes*, Sendai, Japan: ISIJ, 1992, p. 8 - 13.

BAN-YA, S. Preface. *ISIJ International*, v. 33, n. 1, p. 1 - 1, 1993.

BAN-YA, S.; CHIBA, A.; HIKOSAKA, A. Thermodynamics of FeO-MxOy (MxOy=CaO, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃). *Tetsu to Hagane*, p. 26 - 35, 1980.

BATISTA, R. P; COSTA E SILVA, A; MARTINS, A. A. Avaliação de práticas de desoxidação do aço ABNT 1006 em conversor LD processado em estação de borbulhamento. In: *45º Seminário de Aciaria Internacional - ABM*. Anais [...] Porto Alegre, 2014, p. 1-10.

BATISTA, R. P. *Avaliação das práticas de vazamento dos aços ABNT 1006 em conversor LD via Estação de Borbulhamento*. 2013. 108 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda - RJ, 2013.

BATISTA, R. P; MARTINS, A. A; COSTA E SILVA, A. The effects of deoxidation practice on the quality of thin foil low-carbon steel. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*. p. 357 - 363, 2017.

BELDING, H. R. Finishing and deoxidation practice, Chapter 8. In: Derge E, Ed. *Basic Open Hearth Steelmaking*, AIME, Pittsburgh, 1964.

BERG, H. *et al.* Flow pattern and alloy dissolution during tapping of steel furnaces. *Ironmaking & Steelmaking*, v. 26. p. 127 - 139, 1999.

BOTELHO, T.; MEDEIROS, G.E.; COSTA E SILVA, A.L.V.; SERRA, J.G. Estimativa da quantidade de escória passante no vazamento do FEA através de balanço de massa. In: *Seminário de Aciaria, Fundação e Metalurgia de Não-Ferrosos*, Rio de Janeiro. *Anais*. Rio de Janeiro: Blucher, 2017. p. 311 - 319. Disponível em: <http://abmproceedings.com.br/ptbr/article/estimativa-da-quantidade-de-escoria-passante-no-vazamento-do-fea-atraves-de-balanco-de-massa>. Acesso em: 5 nov. 2025.

BOTELHO, T.; MEDEIROS, G.E.; CASTRO, J.A.; COSTA E SILVA, A.L.V. Estudo da taxa de desoxidação em aços desoxidados ao silício e manganês. In: *ABM Proceedings*, São Paulo. *Anais*. São Paulo: Blucher, 2018. p. 775 - 786. Disponível em: <http://abmproceedings.com.br/ptbr/article/estudo-da-taxa-de-desoxidao-em-aos-desoxidados-ao-silicio-e-mangans>. Acesso em: 5 nov. 2025.

BROWER, T. E; BAIN, J. W. Oxygen in liquid open hearth steel - Oxidation during tapping and ladle filling, I. *Journal of Metals (AIME)*. 1950.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução*. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2020.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Fundamentos da Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma abordagem integrada*. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2021.

CHIAVERINI, V. *Aços e Ferros Fundidos*. 7 ed. São Paulo, 1996.

CHOH, T; IWATA, K; INOUE, M. Estimation of air oxidation of teeming molten steel. *ISIJ International*. p. 598 - 607, 1983.

CHUNG, S. I; SHIN, Y. H; YOON, J. K. Flow characteristics by induction and gas stirring in ASEA-SKF ladle. *ISIJ International*, v. 32, p. 1287 - 1296, 1992.

CICUTTI, C. *et al.* Dynamic model of slag foaming in oxygen steel making converters. *Latin American Applied Research*. p. 237 - 240, 2002.

COLPAERT, H.; COSTA E SILVA, A. *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns*. 4 ed. São Paulo: Blucher, 2008, p. 119 - 174.

CONEJO, A. *et al.* Kinetic Model of Steel Refining in a Ladle Furnace. *Steel Research International*, v. 78, p. 141 - 150, 2007.

CONEJO, A. N. Physical and mathematical modelling of mass transfer in ladles due to bottom gas stirring: a review. *Process*, v. 8, n. 7, p. 750, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/pr8070750>. Acesso em: 2 jul. 2025.

COSTA E SILVA, A. *et al.* Application of computational thermodynamics to steel processing: the case of steel cleanliness. In: *EPD Congress 2015*. Warrendale, PA: TMS (The Minerals, Metals and Materials Society), 2015.

COSTA E SILVA, A. *Apostila cálculos de equilíbrio termodinâmico: fundamentos e exemplos*. 2011. Disponível em: https://www.equilibriumtrix.net/refino/capitulos_acs_refino/Capitulo3rev116042012.pdf. Acesso em: 30 out. 2025.

COSTA E SILVA, A. *Apostila físico química de soluções "simples"*. 2011. Disponível em: https://www.equilibriumtrix.net/refino/capitulos_acs_refino/Capitulo%204%20rev%200.5%20com%20indice%2028072013.pdf. Acesso em: 30 out. 2025.

COSTA E SILVA, A. *Apostila fundamentos da cinética dos processos de refino*. 2012. Disponível em: https://www.equilibriumtrix.net/refino/capitulos_acs_refino/Capitulo8cineticaminuta.pdf. Acesso em: 30 out. 2025.

- COSTA E SILVA, A. Cálculos de equilíbrio em aciaria através da termodinâmica computacional. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais e Mineração*, v. 3, p. 45 - 52, 2006.
- COSTA E SILVA, A. Descrição termodinâmica de fases e sistemas - objetivos e limitações do método CALPHAD através de exemplos. In: *61º Congresso Anual da ABM*, Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - ABM, 2006, p. 1206 - 1216.
- COSTA E SILVA, A. Non-metallic inclusions in steels - origin and control. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 7, p. 283 - 299, 2018.
- COSTA E SILVA, A. *Refino dos Aços: fundamentos e aplicações*. São Paulo: Blucher, 2023.
- COSTA E SILVA, A. *Termodinâmica Aplicada a Aciaria: apostila*. 1998. Disponível em: <https://www.equilibriumtrix.net/parte12.pdf>. Acesso em: 30 out. 2025.
- COSTA E SILVA, A. The effects of non-metallic inclusions on properties relevant to the performance of steel in structural and mechanical applications. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, p. 2408 - 2422, 2019.
- DANCKWERTS, P. V. Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption. *Industrial & Engineering Chemistry*. p. 1460 - 1467, 1951.
- DARKEN, L. S.; GURRY, R. W. The system iron-oxygen. II. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases. *Journal of the American Chemical Society*, 1946.
- DARKEN, L. S; GURRY, R. W. *Physical Chemistry of Metals*. 1953. 535 p.
- DEB ROY, T.; EL-KADDAH, N.H.; ROBERTSON D.G.C. Mixed Transport Control in Gas-Liquid Metal Reactions. *Metallurgical and Materials Transactions B.*, p. 271 - 277, 1977.
- DEHOFF, R. *Thermodynamics in Materials Science*, 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. 624 p.
- DENG, J.; OETERS, F. Mass transfer of sulfur from liquid iron into lime-saturated CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ slags. *Steel Research*, v. 61, n. 10, p. 438 - 448, out. 1990.
- DENG, Z; ZHU, M. Evolution mechanism of non-metallic inclusions in Al-killed alloyed steel during secondary refining process. *ISIJ International*, v. 53. p. 450 - 458, 2013.
- DEO, B; BOOM, R. *Fundamentals of steelmaking metallurgy*. London: Prentice Hall, 1993.
- ENGH, T. A; LINDSKOG, N. A fluid mechanical model of inclusion removal. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. p. 49 - 58, 1975.

FABRICHNAYA, O; COSTA E SILVA, A; ALDINGER, F. Assessment of thermodynamic functions in the MgO–Al₂O₃–SiO₂ system. *International Journal of Materials and Research and Advanced Techniques*, p. 793 - 805, 2004.

FERNANDEZ GUILLERMET, A. *et al.* An assessment of the Fe-S system using a two-sublattice model for the liquid phase. *Metallurgical and Materials Transactions B.*, v. 12B, p. 745 - 754, 1981.

FINDLEY, K. O. *et al.* The effects of inclusions on fatigue performance of steel alloys. *Iron & Steel Technology*, v. 10, p. 234 - 244, 2013.

FRUEHAN, R. J. *Ladle metallurgy: principles and practices*. Iron and Steel Society, 1985. 149 p.

FRUEHAN, R. J. *The making, shaping, and treating of steel: ironmaking volume*. 11 ed. Pittsburgh, PA: AISE Steel Foundation, 1998.

FUCHS, E. A. *et al.* System and method for minimizing slag carryover during tapping of BOF. *U.S. Patent US5968227A*, 19 out 1999. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/US5968227A/en>. Acesso em: 22 jul. 2025.

FURTADO, H. S. *et al.* Avaliação crítica das ações "anti-clogging" no lingotamento contínuo. In: *XXXV Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais*. 2004, Salvador, BA.

GASIK, M. *Handbook of ferroalloys: theory and technology*. Oxford: Elsevier, 2013.

GASKELL, D. R; LAUGHLIN, D. E. *Introduction to the thermodynamics of materials*. 6 ed. Boca Raton: CRC Press, 2017. 694 p.

GAYE, H; Inclusion formation in steels. In: CRAMB, A. (Org.) *The making, shaping and treating of steel, casting volume*. 11 ed. Pittsburg, PA: AISE; 2003.

GAYE, H; WELFRINGER, J. Modelling of the thermodynamic properties of complex metallurgical slags. In: *Second International Symposium on Metallurgical Slags and Fluxes*, Lake Tahoe, Nevada: TMS-AIME, p. 357 - 375, 1984.

GEVECI, A; KESKINKILIC, E; TOPKAYA, Y. Desulfurization in the ladle furnace using industrial slags. In: *Sohn International Symposium*. Advanced Processing of Metals and Materials, 2006.

GHOSH, A.; CHATTERJEE, A. *Ironmaking and steelmaking: theory and practice*. New Delhi: PHI Learning, 2008.

GHOSH, A. *Secondary steelmaking: principles and applications*. Boca Raton: CRC Press, 2001.

GIBBS, J. W. On the equilibrium of heterogeneous substances. *American Journal of Science*, p. 441 - 458, 1878.

GOULART, L. *Aplicação de modelo "Effective Equilibrium Reaction Zone" (EERZ) ao refino secundário de aços para perfis leves*. 2024. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal Fluminense, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Volta Redonda, 2024. Disponível em: http://ppgem.sites.uff.br/wp-content/uploads/sites/182/2024/01/Dissertacao-final_Livia_Goulart.pdf. Acesso em: 5 nov. 2025.

GOULART, L *et al.* Application of a computational thermodynamics effective equilibrium reaction zone (EERZ) model to describe the processes from tapping to arrival at the ladle furnace. In: *51º SEMINÁRIO DE FUSÃO, REFINO E SOLIDIFICAÇÃO DE METAIS*, São Paulo: Blucher, 2022. Disponível em: <https://abmproceedings.com.br/ptbr/article/application-of-a-computational-thermodynamics-effective-equilibrium-reaction-zone-eerz-to-describe-the-processes-from-tapping-to-arrival-at-the-ladle-furnace>. Acesso em: 14 jul. 2025.

GOULART, L. L. D. O; CASTRO, J. A. D; COSTA E SILVA, A. Development of a computational thermodynamics EERZ model for the improvement of hot rolled light steel profiles steel refining. *CALPHAD*, v. 81, jun 2023.

GRAHAM, K. J; IRONS, G. A. Toward Integrated Ladle Metallurgy Control. *Iron & Steel Technology*. p. 74 - 83, 2009.

GRIGORYAN, V.; BELAYANCHIKOV, L.; STOMAKHIN, A. *Theoretical principles of electric steelmaking*, Moscou: MIR, 1983.

HARADA, A *et al.* Kinetic model to predict the compositions of metal, slag and inclusions during ladle refining: part 2. Condition to control the inclusion composition. *ISIJ International*. p. 2116 - 2125, 2013.

HARADA, Akifumi *et al.* A kinetic model to predict the compositions of metal, slag and inclusions during ladle refining: part 1. Basic concept and application. *ISIJ International*, v. 53, p. 2110 - 2117, 2013.

HE F.; HE D. F.; XU A. J.; WANG H. B.; TIAN N. Y. Hybrid model of molten steel temperature prediction based on ladle heat status and artificial neural network. *Journal of Iron and Steel Research International*. p. 181 - 190, 2014.

HENRY, W. Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, p. 29 - 274, 1803.

HERAEUS ELECTRO-NITE. *Celox® applications in modern steel making: manual*. Disponível em: <https://www.heraeus-electro-nite.com/en/downloads/>. Acesso em: 7 nov. 2025.

HIGBIE, R. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Transactions of the AIChE*, 1935.

HILLERT, M. The compound energy formalism. *Journal of Alloys and Compounds*, p. 161 - 176, 2001.

HILLERT M., STAFFANSSON L.I. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts. *Acta Chemica Scandinavica*. v. 24: p. 3618 - 3626, 1970.

HILLERT, M. *et al.* A two-sublattice model for molten solutions with different tendency for ionization. *Metallurgical Transactions A*, p. 261 - 266, 1985.

HILLERT, M. *et al.* Parameters in the compound energy formalism for ionic systems. *Calphad - Comput Coupling Ph Diagrams Thermochem.* v. 33, n. 1, p. 227–232, 2009.

HSIEH, Y. S *et al.* Effect of recirculating flow rate of molten steel in refining processes. *Tetsu-To-Hagane*, p. 596 - 603, 1983.

IGUCHI M., NAKAMURA K.I., TSUJINO R. Mixing time and fluid flow phenomena in liquids of varying kinematic viscosities agitated by bottom gas injection. *Metallurgical and Materials Transactions B.*, p. 569 - 575, 1998.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *Iron and steel technology roadmap*. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/iron-and-steel-technology-roadmap>. Acesso em: 7 jun. 2025.

ISO, H. *et al.* Dynamic refining control by analysis of exhaust gas from LD converter. *Transactions ISIJ*. v. 27, p. 351 - 359, 1987.

KAUFMAN, L. The lattice stability of metals - titanium and zirconium. *Acta Metallurgica*, v. 7, p. 575 - 587, 1959.

KAUFMAN, L; BERNSTEIN, H. *Computer calculation of phase diagrams with special reference to refractory metals*. New York: Academic Press, 1970.

KIM, S. H; FRUEHAN, R. J. Physical modeling of liquid/liquid mass transfer in gas stirred ladles. *Metallurgical Transactions B.*, p. 381 - 390, 1987.

KOCH K., FIX W., VALENTIN P. Einfluß von Sauerstoffangebot und Kohlenstoffausgangsgehalt sowie von Badgeometrie und Feuerfestmaterial auf den Ablauf der Entkohlung von Fe-C-Schmelzen in einem 50-kg-Aufblaskonverter. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*. p. 231 - 235, 1978.

KRISHNAPISHARODY, K; IRONS, G. A. Modeling of slag eye formation over a metal bath due to gas bubbling. *Metallurgical and Materials Transactions B.*, p. 763 - 772, 2006.

KUBASCHEWSKI, O.; ALCOCK, C. B.; SPENCER, P. J. *Materials Thermochemistry*. 6 ed. Oxford: Pergamon Press, 1993.

KÁVIC, D. *et al.* Simulation of secondary metallurgical processes using computational thermodynamics and comprehensive statistical learning methods. *Iron and Steel Technology*, p. 34 - 46, 2024.

LARSEN, B. M. Rates of open-hearth reactions. In: *Basic Open Hearth Steelmaking*, Pittsburgh: AIME, 1951.

LEE, H. *Chemical thermodynamics for metals and materials*. London: Imperial College Press, 1999. 324 p.

LEHMANN, J. *et al.* A statistical thermodynamics model of sulphur and fluorine bearing iron and steelmaking slags. In: *6th International Iron and Steel Congress*, Nagoya, Japan: ISIJ, 1990, p. 256 - 263.

LEVENSPIEL, O. *Chemical reaction engineering*. New York: Industrial and engineering chemistry research, 199, 668 p.

LEWIS, W. K; WHITMAN, W. G. Principles of gas absorption. *Industrial & Engineering Chemistry*. p. 1215 - 1220, 1924.

LINDEN, W.; REICHEL, J. Automatic tapping at BOF converters. In: *47° Seminário de Aciaria – Internacional - ABM Week*, Rio de Janeiro, 2016.

LINDWALL, G. *et al.* Thermodynamic modeling of the aluminum-iron-oxygen system. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, v. 51, p. 178-192, 2015.

LLEWELLYN, D. T; HUDD, R. C. *Steels: Metallurgy and Applications*. Woburn, MA: Butterworth-Heinemann, 1998.

LUKAS H.L.; FRIES S.G.; SUNDMAN B. *Computational thermodynamics: the CALPHAD method*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.

MAZUMDAR, D; DHANDAPANI, P; SARVANAKUMAR, R. Modeling and optimisation of gas stirred ladle systems. *ISIJ International*. p. 286 - 295, 2017.

MAZUMDAR, D; GUTHRIE, R. I. The physical and mathematical modelling of gas stirred ladle systems. *ISIJ International*. p. 1 - 20, 1995.

MELO, G. M. S. *Influência da taxa de circulação no RH e adição de escória sintética no vazamento sobre o perfil inclusionário de um aço ARBL acalmado ao Al*. 2020. 97 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Ouro Preto / Universidade do Estado de Minas Gerais, Ouro Preto, 2020.

MELO, L. S.; MARTINS, A. A. R. Improvement of slag retention in BOF tapping by combining slag stopper and slag ball at Ternium Brazil. In: *53º Seminário de Aciaria, Fundição e Metalurgia de Não-Ferrosos - ABM Week*, São Paulo, 2024.

MIODOWNIK, A. P. The application of thermodynamic principles to phase diagram calculation. *Calphad*. p. 201 - 221, 1989.

NAGATA K.; NAKANISHI K.; SUDO F.; GOTO K.S. Measurement of oxygen potential and temperature in liquid slag, metal and gas phase of Q-BOP converter by oxygen concentration cell. *Tetsu-to-Hagane*. p. 277 - 283, 1982.

NAKANISHI, K.; FUJII, T.; SZEKELY, J. Possible relationship between energy dissipation and agitation in steel processing operation. *Ironmaking and Steelmaking*. p. 193 - 197, 1975.

NAKANISHI, K; *et al*. Stirring and its effect on aluminium deoxidation of steel in the ASEA-SKF furnace: Part I. Plant Scale Measurements and Preliminary Analysis. *Metallurgical and Materials Transactions B*. p. 111 - 118, 1975.

OETERS, F. *et al*. Fluid flow and mixing in secondary metallurgy. *Steel Research*, v. 59. p. 192 - 201, 1988.

OHTA, H; SUITO, H. Activities in CaO-MgO-Al₂O₃ slags and deoxidation equilibria of Al, Mg and Ca. *ISIJ International*, p. 983 - 990, 1996.

OHTA, H; SUITO, H. Activities in CaO-SiO₂-Al₂O₃ slags and deoxidation equilibria of Si and Al. *Metallurgical and Materials Transactions B.*, p. 943 - 953, 1996.

OHTA, H; SUITO, H. Activities in MnO-SiO₂-Al₂O₃ slags and deoxidation equilibria of Mn and Si. *Metallurgical and Materials Transactions B.*, p. 263 - 270, 1996.

OHTA, H; SUITO, H. Activities of SiO₂ and Al₂O₃ and activity coefficients of FeO and MnO in CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slags. *Metallurgical and Materials Transactions B.*, p. 119 - 129, 1998.

- OKAYAMA, A; HIGUCHI, Y. Water model experiment on gas absorption during tapping. *Tetsu-to-Hagane*, p. 607 - 620, 2016.
- OKAYAMA, A; NAKAMURA, O; HIGUCHI, Y. Analysis of plunging pool formation and gas absorption phenomenon during tapping. *ISIJ International*. p. 677 - 685, 2018.
- OKAYAMA, A; NAKAMURA, O; HIGUCHI, Y. Analysis of plunging pool formation and gas absorption phenomenon during tapping. *ISIJ International*, p. 677 - 685, 2018.
- OKOHIRA, K; SATO, N; MORI, H. Liquid steel refining in the ladle with non oxidising synthetic slag. *Tetsu-to-Hagane*, p. 192 - 205, 1974.
- PAN Y.; GRIP C.; BJÖRKMAN B. Numerical studies on the parameters influencing steel ladle heat loss rate, thermal stratification during holding and steel stream temperature during teeming. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, p. 71 - 85, 2003.
- PARK, J. H.; Zhang, L. Kinetic modeling of nonmetallic inclusions behavior in molten steel: a review. *Metallurgical and Materials Transactions B.*, p. 2453 - 2482, 2020.
- PELTON, A. D. Solution models. In: *Advanced Physical Chemistry for Process Metallurgy*, San Diego, CA: Academic Press, 1997, p. 87 - 116.
- PETER, J. A. *et al.* Experimental study of kinetic processes during the steel treatment at two LMF's. *Association for Iron & Steel Technology (AIST)*, p. 959 - 973, 2005.
- PISTORIUS, P. C. Slag carry-over and the production of clean steel. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, Johannesburg, v. 119, n. 6, p. 557 - 561, 2019.
- PLUSCHKELL, W. Grundoperationen Pffannenmetallurgischer Prozesse. *Stahl Und Eisen*. p. 97 - 103, 1981.
- POIRIER, D. R.; GEIGER, G. H. *Transport Phenomena in Materials Processing*. Warrendale, PA: TMS-AIME, Willey, 1998, 670 p.
- PORTEVIN, A. M. G. R. Rapid refining by the Ugine-Perrin method. *Metals Progress*, 1949.
- PRETORIUS, E. B.; CARLISU, R. C. Foamy Slag Fundamental and Their Practical Application to Electric Furnace Steelmaking. *Iron and Steelmaker*. p. 79 - 88, 1999.
- RIBOUD, P. V.; GAYE, H. Molten slag properties and their use in steelmaking process control. In: *4th International Conference on Molten Slags and Fluxes*, Sendai, Japan: ISIJ, 1992, p. 173 - 178.
- RIOS, P.R; PADILHA, A.F. *Transformações de fase*. São Paulo: Artliber, 2007.

- ROBERTSON, D. G. C.; DEO, B.; OHGUCHI, S. Multicomponent mixed-transport-control theory for kinetics of coupled slag/metal and slag/metal/gas reactions: applications to desulphurization of molten iron. *Ironmaking and Steelmaking*. p. 41 - 55, 1984.
- ROY, T. D.; EL-KADDAH, N. H.; ROBERTSON, D. G. C. Mixed transport control in gas-liquid metal reactions. *Metallurgical Transactions B.*, p. 271 - 277, 1977.
- SAHOO, K.; PATHAK, R. K. Optimization of aluminum deoxidation practice in the ladle furnace. *Iron & Steel Technology*, p. 162 - 178, 2022.
- SAMARIS, S. Kinetics of burn-up of manganese, silicon and sulfur from melted iron. *Journal of Physical Chemistry USSR*, v. 22, p. 565, 1948.
- SAUNDERS, N.; MIODOWNIK, A.P. *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*, Pergamon Materials Series, v.1, p. 1 - 729, 1998.
- SCHELLER, P. R.; SHU, Q. Inclusion development in steel during ladle metallurgical treatment - a process simulation model - part: industrial validation. *Steel Research International*, v. 85, p. 1310 - 1316, 2014.
- SELLEBY, M. An assessment of the Ca-Fe-O-Si system, *Metallurgical and Materials Transactions B.*, v. 28B, p. 577 - 596, 1997.
- SEMURA, K.; MATSUURA, H. Past development and future prospects of secondary refining technology, *Tetsu-to-Hagane*, v. 100, n. 4, p. 456 - 471, 2014.
- SHANNON, G. N *et al.* Observations of behaviour of oxide inclusions at molten slag/steel interfaces. In: *VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts*. The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004.
- SHIBATA H. *et al.* In-situ observation of inclusions in steel melt engulfment and pushing by advancing melt/solid of nonmetallic interface. *ISIJ International*. v. 38, n. 2, p. 149 - 156, 1998.
- SICHEN, D. Modeling related to secondary steel making. *Steel Research International*. p. 825 - 841, 2012.
- SIEVERTS, A. Die Löslichkeit von Wasserstoff, Deuterium und Stickstoff in Eisen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, p. 19 - 37, 1939.
- SIEVERTS, A. The absorption of gases by metals. *Zeitschrift für Metallkunde*, p. 37 - 46, 1929.
- SILVA, C. A. *et al.* *Termodinâmica metalúrgica: Balanços de energia, soluções e equilíbrio químico em sistemas metalúrgicos*. 1 ed. São Paulo: Blucher, 2018.

SILVA, L. P. M. E.; MIZOTE, R. K.; LEITE, R. G.; ANDRADE, L. S.; NEVES, R. W.; CARBONI, M. C. Level Sensor: an innovative solution for freeboard and slag thickness measurement using a modified single-immersion oxygen probe. In: *Seminário de Aciaria, Fundação e Metalurgia de Não-Ferrosos*, 2025, São Paulo. Anais. São Paulo: Editora Blucher, 2025. p. 856 - 864. Disponível em: <https://abmproceedings.com.br/pt-br/article/level-sensor-an-innovative-solution-for-freeboard-and-slag-thickness-measurement-using-a-modified-single-immersion-oxygen-probe>. Acesso em: 21 nov. 2025.

SIMS, C. E.; FORGENG, W. D. *Electric Furnace Steelmaking*. v. 2, USA: AIME, 1963.

SLAG ATLAS. 2 ed. Verein Deutscher Eisenhüttenleute, 1995, p. 404 - 412.

SMS GROUP. *Automatic converter tapping with X-Pact® Auto Tapping*. Disponível em: <https://www.sms-group.com/pt-br/insights/all-insights/automatic-converter-tapping-with-x-pactr-auto-tapping>. Acesso em: 3 jun. 2025.

SONG, S.; LI, J.; YAN, W. Dissolution mechanism of alumina inclusions into CaO–SiO₂–Al₂O₃–FeO–MgO slag via a converter tapping process. *Applied Ceramic Technology*. p. 2734 - 2748, 2022.

STEINMETZ, E; LINDENBERG, H. U. Morphologie der Einschlüsse bei der Desoxidation mit Aluminium. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, v. 47, p. 199 - 204, 1976.

SUMIDA N. *et al.* Production of ultra-low carbon steel by combined process of bottom-blown converter and RH degasser. *Kawasaki Steel Technical Report*. p. 69 - 76. 1983.

SUNDMAN B.; AGREN J. A regular solution model for phases with several components and sublattices, suitable for computer applications. *Journal of Physical Chemistry of Solids*. 42; p. 297 - 301, 1981.

SUNDMAN, B; JANSSON, B; ANDERSSON, J. O. The Thermo-Calc Databank System. *Calphad*, v. 9, p. 153 - 190, 1985.

SUNDMAN, B. Modification of the two-sublattice model for liquids. *Calphad*, v. 15, p. 109 - 119, 1991.

SZEKELY, J.; EVANS, J. W.; SOHN, H. Y. *Gas-solid reactions*. New York: Academic Press, v. 23, p. 612 - 612, 1976.

SZEKELY, J.; NAKANISHI, K. Stirring and its effect on aluminium DEOxidation of steel in the ASEA-SKF furnace: Part II. Mathematical representation of turbulent flow field and of tracer dispersion. *Metallurgical and Materials Transactions B.*, p. 245 - 256, 1975.

SZEKELY, J.; THEMELIS, N. J. *Rate Phenomena in Process Metallurgy*. Wiley-Interscience, 1971. 784 p.

TCAB. *SLAG3 Database*. Stockholm, Sweden, 2012.

THERMO-CALC SOFTWARE AB. *TCS Metal Oxide Solutions Database (TCOX14) Technical Information*. Versão 14.0. [S.l.]: Thermo-Calc Software AB, 2025. Disponível em: <https://thermocalc.com/products/databases/metal-oxide-solutions/>. Acesso em: 4 jul. 2025.

TOLEDO, P. V. V. *Modelamento termodinâmico e cinético da dessulfuração de aços ultrabaixo enxofre*. 2024. 180 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal Fluminense, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Volta Redonda, 2024. Disponível em: http://ppgem.sites.uff.br/wp-content/uploads/sites/182/2025/03/Dissertacao-de-mestrado_final-Paulo-Vinicius-Toledo.pdf. Acesso em: 5 nov. 2025.

TOTEN, G. E.; MACKENZIE, D. S. *Handbook of metallurgical process design*. Boca Raton: CRC Press, 2003.

TURKDOGAN, E. T. Reaction of liquid steel with slag during furnace tapping. In: *3rd International Conference on Molten Slags and Fluxes*. Glasgow, London: The Institute of Metals, 1988.

TURKDOGAN, E. *Principles of Steelmaking*. London: The Institute of Materials, 1996.

VAN ENDE, M. A.; JUNG, I. A kinetic ladle furnace process simulation model: Effective Equilibrium Reaction Zone model using FactSage macro processing. In: *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*. 2016.

WAGNER, C. *Thermodynamics of Alloys*. Cambridge: Addison-Wesley Publishing Company, 1952.

WORLD STEEL ASSOCIATION. Disponível em: <https://worldsteel.org/data/top-steel-producers/>. Acesso em: 7 jun. 2025.

WORLD STEEL ASSOCIATION. *Processo siderúrgico*. Disponível em: <https://worldsteel.org/about-steel/steelmaking-process/>. Acesso em: 29 abr. 2025.

WRIEDT, H.A. The Fe-O (iron-oxygen) system. *Journal of Phase Equilibria*, 1991.

YANG, C. *et al.* Water model on fine inclusion removal by bubble flotation in RH refining process. *Applied Mechanics and Materials*, v. 528, p. 107-111, 2014.

YIN, H.; SHIBATA, H.; EMI, T.; SUZUKI, M. In-situ observation of collision agglomeration and cluster formation of alumina inclusion particles on steel melts. *ISIJ International*. v. 37, n. 10, p. 936 - 945, 1997.

YIN, H.; SHIBATA, H.; EMI, T.; SUZUKI, M. Characteristics of agglomeration of various inclusion particles on molten steel surface. *ISIJ International*. v. 37, n. 10, p. 946 - 955, 1997.

YOSHIDA, F; AKITA, K. Performance of gas bubble columns: Volumetric liquid-phase mass transfer coefficient and gas holdup. *AIChE Journal*, v. 11, n. 1. p. 9 - 13, 1965.

YOU, D. *et al.* Modeling of the BOF tapping process: The reactions in the ladle. *Metallurgical and Materials Transactions B.*, v. 52B, p. 1854 - 1865, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11663-021-02153-2>. Acesso em: 30 abr. 2025.

ZHANG, L; THOMAS, B. G. State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness. *ISIJ International*. p. 271 - 291, 2003.

ZHANG, T. *et al.* Research on the variation of the inclusion and sulfur content in Pipeline steel. *Metallurgical Research & Technology*, v. 118, 2021.

GLOSSÁRIO

<i>Espécies</i>	Termo utilizado para designar qualquer tipo de substância ou componente químico individual, como átomos, íons, moléculas, complexos ou radicais livres, que pode ser identificado de forma distinta em um sistema ou processo químico.
<i>Pick-up</i>	Absorção; Ganho não planejado de um elemento ou impureza no metal líquido.

APÊNDICE A — *Process Schedule* das corridas simuladas

Corridas de ajuste:

Corrida 3579

Materials		Process schedule											
Plot	Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	1.24	1.44	1.64	1.84	4.83	5.01	6.01	10.0
<input checked="" type="checkbox"/>	AC :579 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		45858.6						0.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	AC :579 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	ES: 579 (SLAG)	Kilogram	100.0	477.0									
<input checked="" type="checkbox"/>	ES: 579 (SLAG)	Kilogram per minute								7828.0	0.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNST (STEEL)	Kilogram							1000.0				
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL cMgO (SLAG)	Kilogram				300.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	AL GOTAOcSi (STEEL)	Kilogram					497.0						
<input checked="" type="checkbox"/>	COQUE (SLAG)	Kilogram						75.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	AL GRcSi (STEEL)	Kilogram										60.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	4.96								0.25		0.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s	0.0112								0.0028		
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s	0.00224								5.6E-4		
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0								40.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-24.9							-15.0		0.0

Corrida 3102

Materials		Process schedule											
Plot	Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	1.5	1.7	1.9	2.1	5.83	6.0	11.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 3102 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		38151.3						0.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 3102 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	ES :102 (SLAG)	Kilogram	100.0	323.0									
<input checked="" type="checkbox"/>	ES :102 (SLAG)	Kilogram per minute								5115.0	0.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	COQUE (STEEL)	Kilogram						200.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL cMgO (SLAG)	Kilogram				300.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC (STEEL)	Kilogram							908.0				
<input checked="" type="checkbox"/>	AL GOTAOcSi (STEEL)	Kilogram					389.0						
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	3.38								0.5	0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s	0.0112								0.0056		
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s	0.00224								0.00112		
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0									40.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-20.8							-15.0	0.0	

Corrida 3104

Materials			Process schedule										
Plot	Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	1.43	1.63	1.83	2.03	5.58	5.75	8.75	
<input checked="" type="checkbox"/>	AC :3104 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		39478.3						0.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	AC :3104 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	ES :104 (SLAG)	Kilogram	100.0	571.0									
<input checked="" type="checkbox"/>	ES :104 (SLAG)	Kilogram per minute								9483.0	0.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL cMgO (SLAG)	Kilogram				300.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	COQUE (STEEL)	Kilogram						175.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC 1 (STEEL)	Kilogram							913.0				
<input checked="" type="checkbox"/>	AL GOTAOcSi (STEEL)	Kilogram					401.0						
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	3.7								0.5	0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s	0.0112								0.0056		
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s	0.00224								0.00112		
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0									40.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-21.7							-15.0	0.0	

Corrida 3125

Materials			Process schedule										
Plot	Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	1.09	1.29	1.49	1.69	4.23	4.4	9.4	
<input checked="" type="checkbox"/>	AC :125 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		52183.9						0.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	AC :125 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	ESC 125 (SLAG)	Kilogram	100.0	484.0									
<input checked="" type="checkbox"/>	ESC 125 (SLAG)	Kilogram per minute								7952.0	0.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	COQUE (SLAG)	Kilogram						225.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL cMgO (SLAG)	Kilogram				300.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC (STEEL)	Kilogram							2190.0				
<input checked="" type="checkbox"/>	AL GOTAOcSi (STEEL)	Kilogram					430.0						
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	6.49								0.25	0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s	0.0112								0.0028		
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s	0.00224								5.6E-4		
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0								40.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-33.3							-15.0	0.0	

Corrida 3128

Materials			Process schedule											
Plot	Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	1.64	1.84	2.04	2.24	6.0	6.41	6.58	10.58	
<input checked="" type="checkbox"/>	AC :128 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		34762.6							0.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	AC :128 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0											
<input checked="" type="checkbox"/>	ESC :128 (SLAG)	Kilogram	100.0	664.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	ESC :128 (SLAG)	Kilogram per minute									11137.0	0.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL cMgO (SLAG)	Kilogram				300.0								
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC (STEEL)	Kilogram						2072.0						
<input checked="" type="checkbox"/>	AL GOTAOcSi (STEEL)	Kilogram					509.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	FENB (STEEL)	Kilogram							170.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	2.79									0.5	0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s	0.0112									0.0056		
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s	0.00224									0.00112		
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0										40.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0											
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-20.8						-15.0			0.0	

Corrida 1198

Materials		Process schedule											
Plot	Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	1.99	2.19	2.39	2.59	6.0	7.85	8.02	11.02
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 1198 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		28481.8							0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 1198 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	ES 198 (SLAG)	Kilogram	100.0	322.0									
<input checked="" type="checkbox"/>	ES 198 1 (SLAG)	Kilogram per minute	0.0								5101.0	0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL cMgO (SLAG)	Kilogram				300.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	AL GOTAOcSi (STEEL)	Kilogram					462.0						
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC (STEEL)	Kilogram						542.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNST (STEEL)	Kilogram							195.0				
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	1.84									0.5	0.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s		0.0112								0.0056	
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s		0.00224								0.00112	
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0										40.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-20.8						-15.0			0.0

Corrida 1234

Materials		Process schedule											
Plot	Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	1.47	1.67	1.87	2.07	5.76	5.93	8.93	
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 1234 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		38605.4							0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 1234 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	ES 234 (SLAG)	Kilogram	100.0	519.0									
<input checked="" type="checkbox"/>	ES 234 1 (SLAG)	Kilogram per minute	0.0							8572.0	0.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL cMgO (SLAG)	Kilogram				300.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	AL GOTAOcSi (STEEL)	Kilogram					487.0						
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC (STEEL)	Kilogram						932.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNST (STEEL)	Kilogram							618.0				
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	3.47									0.5	0.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s		0.0112								0.0056	
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s		0.00224								0.00112	
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0										40.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-21.0								-15.0	0.0

Corridas de validação:

Corrida 3541

Materials		Process schedule											
Plot	Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	1.72	1.92	2.12	6.0	6.7	6.87	11.87	
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 3541 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		33284.5							0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 3541 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	ES 541 (SLAG)	Kilogram	100.0	373.0									
<input checked="" type="checkbox"/>	ES 541 (SLAG)	Kilogram per minute								5987.0	0.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL cMgO (SLAG)	Kilogram				300.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC (STEEL)	Kilogram						505.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	AL GOTAOcSi (STEEL)	Kilogram					520.0						
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	2.55								0.5	0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s	0.0112								0.0056		
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s	0.00224								0.00112		
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0									40.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-20.8					-15.0				

Corrida 3059

Materials		Process schedule											
Plot	Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	1.95	2.15	2.35	6.0	7.68	7.85	10.85	
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 59 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		29102.6							0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 59 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	ES 059 (SLAG)	Kilogram	100.0	460.0									
<input checked="" type="checkbox"/>	ES 059 (SLAG)	Kilogram per minute								7538.0	0.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	COQUE (STEEL)	Kilogram					150.0						
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC (STEEL)	Kilogram						981.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	AL GOTAOcSi (STEEL)	Kilogram				353.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	1.92								0.5	0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s	0.0112								0.0056		
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s	0.00224								0.00112		
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0									40.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-20.8					-15.0				

Corrida 3064

Materials		Process schedule											
Plot	Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	1.51	1.71	1.91	2.11	5.91	6.0	6.08	9.08
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 064 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		37645.1								0.0
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 064 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	ES 064 (SLAG)	Kilogram	100.0	404.0									
<input checked="" type="checkbox"/>	ES 064 (SLAG)	Kilogram per minute								6546.0		0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	COQUE (STEEL)	Kilogram						50.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL cMgO (SLAG)	Kilogram				300.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC (STEEL)	Kilogram							944.0				
<input checked="" type="checkbox"/>	AL GOTAOcSi (STEEL)	Kilogram					405.0						
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	3.29									0.5	0.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s	0.0112									0.0056	
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s	0.00224									0.00112	
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0										40.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-20.8						-15.0			

Corrida 3071

Materials		Process schedule												
Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	1.74	1.94	2.14	2.34	2.54	6.0	6.83	7.0	10.0	
AC	:071 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		32661.9							0.0		
AC	:071 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0											
ES	:071 (SLAG)	Kilogram	100.0	306.0										
ES	:071 (SLAG)	Kilogram per minute									4811.0	0.0		
FENB	(STEEL)	Kilogram							70.0					
CAL	cMgO (SLAG)	Kilogram				300.0								
FEMNST	(STEEL)	Kilogram						1541.0						
AL	GOTAOcSi (STEEL)	Kilogram					358.0							
COQUE	(STEEL)	Kilogram						50.0						
User-defined	(GAS)	Normal m ³ per minute	2.45									0.5	0.0	
Kinetics	Steel	m/s	0.0112									0.0056		
Kinetics	Slag	m/s	0.00224									0.00112		
Transfer of All oxides	from Steel to Slag	Percent per minute	60.0										40.0	
Transfer of All metal	from Slag to Steel	Percent per minute	50.0											
Vazamento		Megawatt		-20.8							-15.0			

Corrida 3588

Materials		Process schedule												
Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	1.13	1.33	1.53	1.73	1.93	4.41	4.58	5.58	7.58	
AC	:3588 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		50110.4							0.0		
AC	:3588 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0											
ES	:3588 (SLAG)	Kilogram	100.0	407.0										
ES	:3588 (SLAG)	Kilogram per minute									6602.0	0.0		
FEMNST	(STEEL)	Kilogram						1500.0						
CAL	cMgO (SLAG)	Kilogram				300.0								
FENB	(STEEL)	Kilogram							80.0					
AL	GOTAOcSi (STEEL)	Kilogram					470.0							
COQUE	(STEEL)	Kilogram						25.0						
AL	GR (STEEL)	Kilogram										100.0		
User-defined	(GAS)	Normal m ³ per minute	5.97									0.5	0.0	
Kinetics	Steel	m/s	0.0112									0.0056		
Kinetics	Slag	m/s	0.00224									0.00112		
Transfer of All oxides	from Steel to Slag	Percent per minute	60.0										40.0	
Transfer of All metal	from Slag to Steel	Percent per minute	50.0											
Vazamento		Megawatt		-27.2								-15.0		

Corrida 3090

Materials		Process schedule									
Plot	Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	1.5	2.1	5.83	6.0	7.0	10.0
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 3090 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		38151.3				0.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 3090 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0								
<input checked="" type="checkbox"/>	ESC 3090 (SLAG)	Kilogram	100.0	227.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	ESC 3090 (SLAG)	Kilogram per minute						3418.0	0.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC (STEEL)	Kilogram					400.0				
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL cMgO (SLAG)	Kilogram				300.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	AL GRcSi (STEEL)	Kilogram								100.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	AL FIO (STEEL)	Kilogram								220.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	3.38						0.5		0.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s	0.0112						0.0056		
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s	0.00224						0.00112		
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0								40.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0								
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-20.8					-15.0		

Corrida 3114

Materials		Process schedule									
Plot	Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	1.48	1.68	1.88	5.8	5.97	8.97
<input checked="" type="checkbox"/>	STEEL	Kilogram per minute	0.0		38344.6					0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	1 (STEEL)	Kilogram	1000.0								
<input checked="" type="checkbox"/>	14 (SLAG)	Kilogram	100.0	592.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	14 (SLAG)	Kilogram per minute							9855.0	0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC (STEEL)	Kilogram						605.0			
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL cMgO (SLAG)	Kilogram				300.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	AL GOTAOcSi (STEEL)	Kilogram					256.0				
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	3.42							0.5	0.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s	0.0112							0.0056	
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s	0.00224							0.00112	
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0								40.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0								
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-20.9						-15.0	

Corrida 3117

Materials		Process schedule										
Plot	Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	1.24	1.44	1.64	1.84	4.83	5.0	8.0
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 3117 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		45858.6						0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 3117 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0									
<input checked="" type="checkbox"/>	ES 3117 (SLAG)	Kilogram	100.0	689.0								
<input checked="" type="checkbox"/>	ES 3117 1 (SLAG)	Kilogram per minute								11571.0	0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC (STEEL)	Kilogram							1086.0			
<input checked="" type="checkbox"/>	AL (STEEL)	Kilogram					380.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	COQUE (STEEL)	Kilogram						375.0				
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL (SLAG)	Kilogram			300.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	4.96								0.5	0.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s	0.0112								0.0056	
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s	0.00224								0.00112	
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0									40.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0									
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-24.9							-15.0	

Corrida 3652

Materials		Process schedule												
Time [Minutes]			0.0	0.01	0.05	1.82	2.02	2.22	2.42	6.0	7.15	7.32	8.32	11.32
AC	3652 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		31224.2							0.0		
AC	3652 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0											
ES	652 (SLAG)	Kilogram	100.0	348.0										
ES	652 (SLAG)	Kilogram per minute								5552.0	0.0			
COQUE	(STEEL)	Kilogram						150.0						
CAL cMgO	(SLAG)	Kilogram				300.0								
FEMNST	(STEEL)	Kilogram							2125.0					
AL GOTAOcSi	(STEEL)	Kilogram					467.0							
AL GRcSi	(STEEL)	Kilogram											60.0	
User-defined	(GAS)	Normal m ³ per minute	2.23									0.5		0.0
Kinetics Steel		m/s	0.0112									0.0056		
Kinetics Slag		m/s	0.00224									0.00112		
Transfer of All oxides from Steel to Slag		Percent per minute	60.0											40.0
Transfer of All metal from Slag to Steel		Percent per minute	50.0											
Vazamento		Megawatt		-20.8						-15.0				

Corrida 3139

Materials		Process schedule											
Time [Minutes]			0.0	0.01	0.05	1.74	1.94	2.14	2.34	6.0	6.85	7.02	11.02
<input checked="" type="checkbox"/>	ACC 139 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		32568.1							0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	ACC 139 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	ESC 39 (SLAG)	Kilogram	100.0	989.0									
<input checked="" type="checkbox"/>	ESC 39 (SLAG)	Kilogram per minute									16866.0	0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	COQUE (STEEL)	Kilogram						250.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL cMgO (SLAG)	Kilogram				300.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC (STEEL)	Kilogram							2180.0				
<input checked="" type="checkbox"/>	AL GOTAOcSi (STEEL)	Kilogram					372.0						
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	2.43									0.5	0.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s	0.0112									0.0056	
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s	0.00224									0.00112	
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0										40.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-20.8						-15.0			

Corrida 3673

Materials		Process schedule									
Time [Minutes]			0.0	0.01	0.05	1.38	1.58	5.41	5.58	6.58	8.58
<input checked="" type="checkbox"/>	ACC 673 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		41048.8					0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	ACC 673 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0								
<input checked="" type="checkbox"/>	ESC 773 (SLAG)	Kilogram	100.0	449.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	ESC 773 (SLAG)	Kilogram per minute							7335.0	0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC (STEEL)	Kilogram						270.0			
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL cMgO (SLAG)	Kilogram				300.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	AL FIO (STEEL)	Kilogram									150.0
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	3.94							0.5	0.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s	0.0112							0.0056	
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s	0.00224							0.00112	
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0								40.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0								
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-22.3						-15.0	

Corrida 3159

Materials		Process schedule										
Plot	Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	1.56	1.76	1.96	6.0	6.03	6.3	9.3
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 3159 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		36320.0						0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 3159 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0									
<input checked="" type="checkbox"/>	ESr 159 (SLAG)	Kilogram	100.0	366.0								
<input checked="" type="checkbox"/>	ESr 159 (SLAG)	Kilogram								5876.0	0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC (STEEL)	Kilogram						702.0				
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL cMgO (SLAG)	Kilogram				300.0						
<input checked="" type="checkbox"/>	AL GOTAOcSi (STEEL)	Kilogram					310.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	3.05								0.5	0.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s	0.0112								0.0056	
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s	0.00224								0.00112	
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0									40.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0									
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-20.8					-15.0			

Corrida 3164

Materials		Process schedule											
Plot	Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	1.58	1.78	1.98	2.18	6.0	6.21	6.38	11.38
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 1164 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		35861.0							0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 1164 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	ESr 164 (SLAG)	Kilogram	100.0	466.0									
<input checked="" type="checkbox"/>	ESr 164 (SLAG)	Kilogram per minute									7630.0	0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	COQUE (STEEL)	Kilogram						50.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL cMgO (SLAG)	Kilogram				300.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC (STEEL)	Kilogram							689.0				
<input checked="" type="checkbox"/>	AL GOTAOcSi (STEEL)	Kilogram					487.0						
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	2.97									0.5	0.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s	0.0112									0.0056	
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s	0.00224									0.00112	
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0										40.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-20.8						-15.0			

Corrida 3166

Materials		Process schedule											
Plot	Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	1.62	1.82	2.02	2.22	6.0	6.35	6.52	9.52
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 1166 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		35085.0							0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 1166 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	ESr 166 (SLAG)	Kilogram	100.0	477.0									
<input checked="" type="checkbox"/>	ESr 166 (SLAG)	Kilogram per minute									7822.0	0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	COQUE (STEEL)	Kilogram						25.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL cMgO (SLAG)	Kilogram				300.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC (STEEL)	Kilogram							692.0				
<input checked="" type="checkbox"/>	AL GOTAOcSi (STEEL)	Kilogram					452.0						
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	2.84									0.5	0.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s	0.0112									0.0056	
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s	0.00224									0.00112	
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0										40.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-20.8						-15.0			

Corrida 1206

Materials		Process schedule											
Plot	Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	2.73	2.93	3.13	6.0	10.81	10.98	13.98	
<input checked="" type="checkbox"/>	ACC 206 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		20768.5						0.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	ACC 206 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	ESC 206 (SLAG)	Kilogram	100.0	251.0									
<input checked="" type="checkbox"/>	ESC 206 (SLAG)	Kilogram per minute	0.0							3834.0	0.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL cMgO (SLAG)	Kilogram				300.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	AL GOTAOcSi (STEEL)	Kilogram					441.0						
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC (STEEL)	Kilogram						688.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	0.95								0.5	0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s	0.0112								0.0056		
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s	0.00224								0.00112		
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0									40.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-20.8					-15.0			0.0	

Corrida 1208

Materials		Process schedule											
Plot	Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	1.98	2.18	2.38	2.58	6.0	7.78	7.95	10.95
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 1208 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		28734.2							0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 1208 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	ESL 208 (SLAG)	Kilogram	100.0	321.0									
<input checked="" type="checkbox"/>	ESL 208 (SLAG)	Kilogram per minute	0.0							5074.0	0.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL cMgO (SLAG)	Kilogram				300.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	AL GOTAOcSi (STEEL)	Kilogram					487.0						
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC (STEEL)	Kilogram						413.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNST (STEEL)	Kilogram							325.0				
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	1.87									0.5	0.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s	0.0112									0.0056	
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s	0.00224									0.00112	
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0										40.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-26.0						-15.0			0.0

Corrida 1209

Materials		Process schedule											
Plot	Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	1.77	1.97	2.17	2.37	6.0	6.95	7.12	13.12
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 1209 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		32107.5							0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	AC 1209 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	ESL 209 (SLAG)	Kilogram	100.0	259.0									
<input checked="" type="checkbox"/>	ESL 209 (SLAG)	Kilogram per minute	0.0								3981.0	0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL cMgO (SLAG)	Kilogram				892.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	AL GOTAOcSi (STEEL)	Kilogram					395.0						
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC (STEEL)	Kilogram						721.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	2.36									0.5	0.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s	0.0112									0.0056	
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s	0.00224									0.00112	
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0										40.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-20.8						-15.0			0.0

Corrida 1222

Materials		Process schedule									
Plot	Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	1.32	1.52	1.72	5.16	5.33	8.33
<input checked="" type="checkbox"/>	ACC 222 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		42992.4					0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	ACC 222 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0								
<input checked="" type="checkbox"/>	ESC 222 (SLAG)	Kilogram	100.0	658.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	ESC 222 (SLAG)	Kilogram per minute	0.0						11031.0	0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL cMgO (SLAG)	Kilogram				300.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	AL GOTAOcSi (STEEL)	Kilogram					437.0				
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC (STEEL)	Kilogram						738.0			
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	4.34							0.5	0.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s	0.0112							0.0056	
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s	0.00224							0.00112	
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0								40.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0								
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-23.4						-15.0	0.0

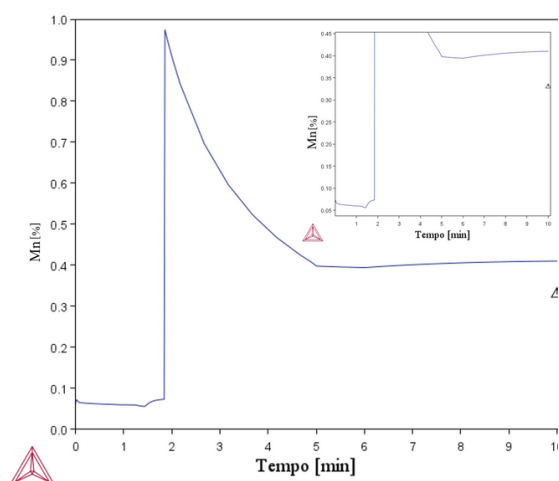
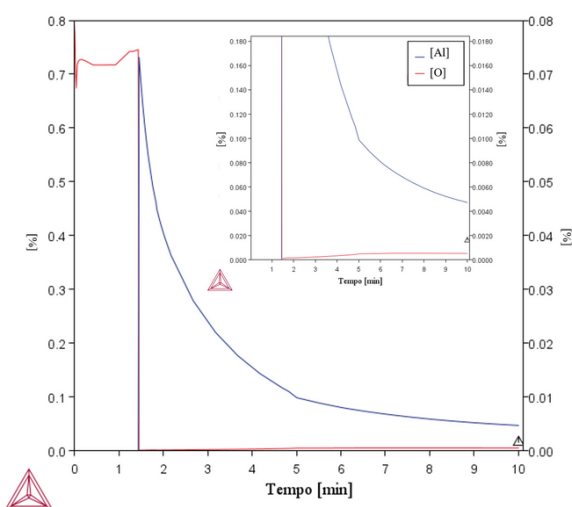
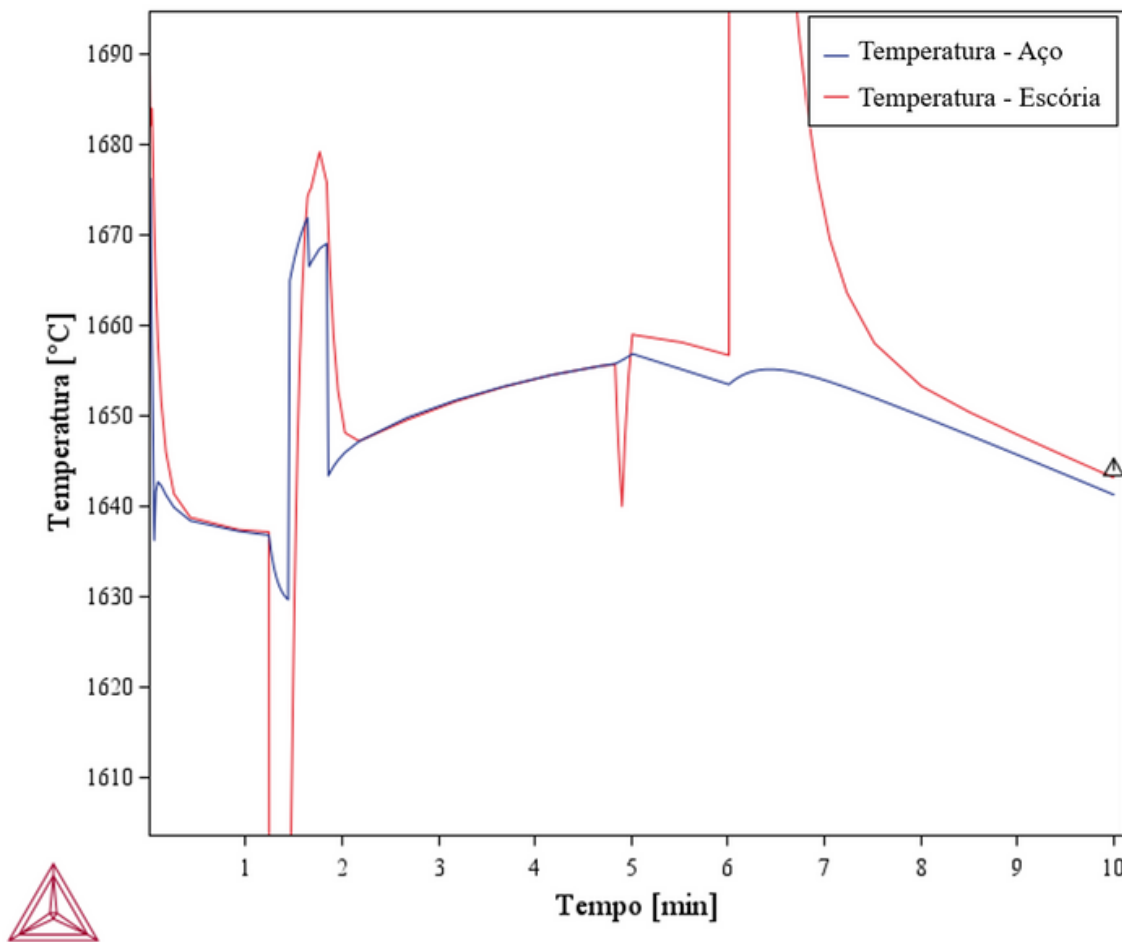
Corrida 1232

Materials		Process schedule											
Plot	Time [Minutes]		0.0	0.01	0.05	2.02	2.22	2.42	2.62	6.0	7.96	8.13	11.13
<input checked="" type="checkbox"/>	ACC 232 (STEEL)	Kilogram per minute	0.0		28094.1							0.0	
<input checked="" type="checkbox"/>	ACC 232 1 (STEEL)	Kilogram	1000.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	ESC 232 (SLAG)	Kilogram	100.0	475.0									
<input checked="" type="checkbox"/>	ESC 232 (SLAG)	Kilogram per minute	0.0							7795.0	0.0		
<input checked="" type="checkbox"/>	CAL cMgO (SLAG)	Kilogram				300.0							
<input checked="" type="checkbox"/>	AL GOTAOcSi (STEEL)	Kilogram					488.0						
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNMC (STEEL)	Kilogram						406.0					
<input checked="" type="checkbox"/>	FEMNST (STEEL)	Kilogram							321.0				
<input checked="" type="checkbox"/>	User-defined (GAS)	Normal m ³ per minute	1.79									0.5	0.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Steel	m/s	0.0112									0.0056	
<input checked="" type="checkbox"/>	Kinetics Slag	m/s	0.00224									0.00112	
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All oxides from Steel to Slag	Percent per minute	60.0										40.0
<input checked="" type="checkbox"/>	Transfer of All metal from Slag to Steel	Percent per minute	50.0										
<input checked="" type="checkbox"/>	Vazamento	Megawatt		-23.8						-15.0			0.0

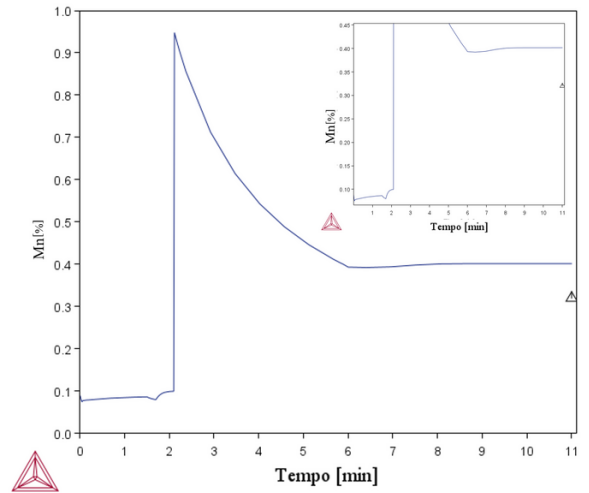
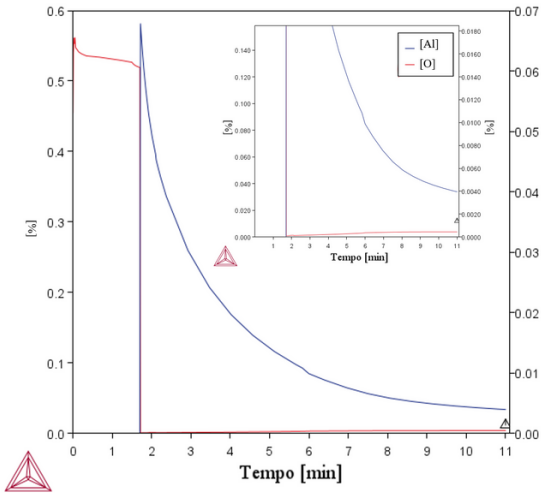
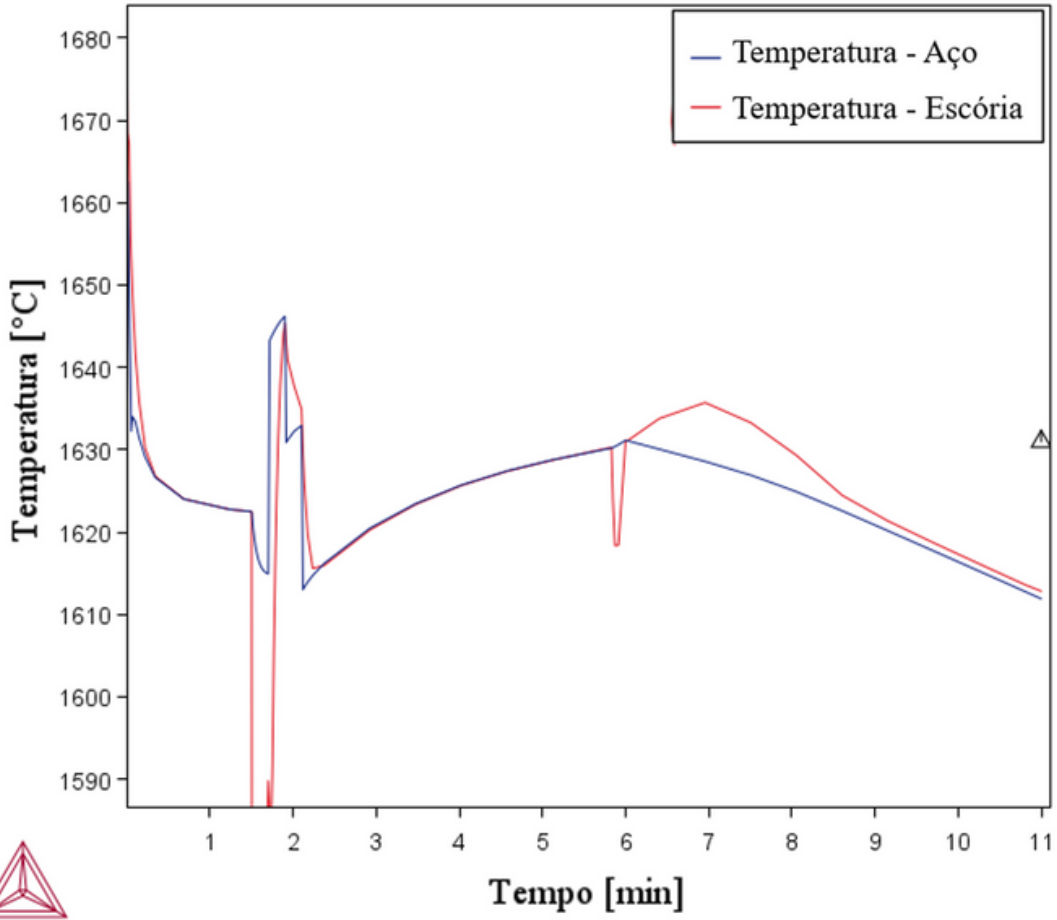
APÊNDICE B — Evolução dos resultados das corridas de ajuste e validação em função do tempo de simulação

Corridas de ajuste:

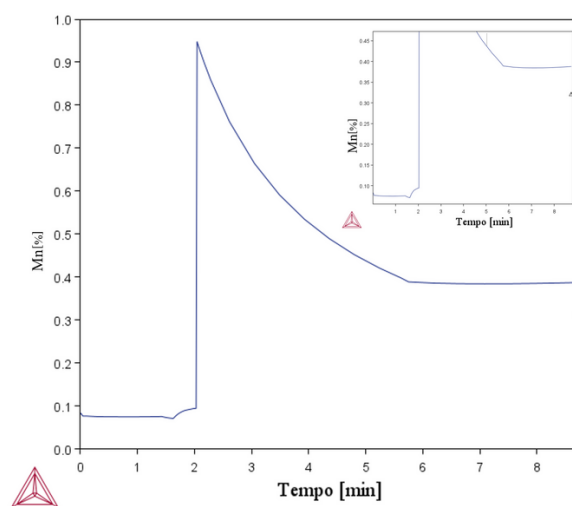
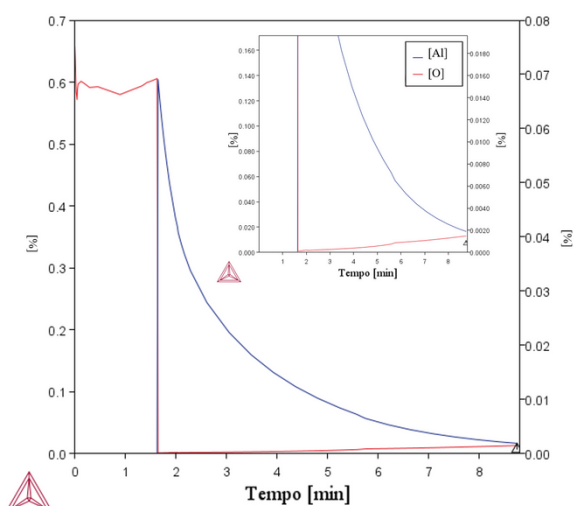
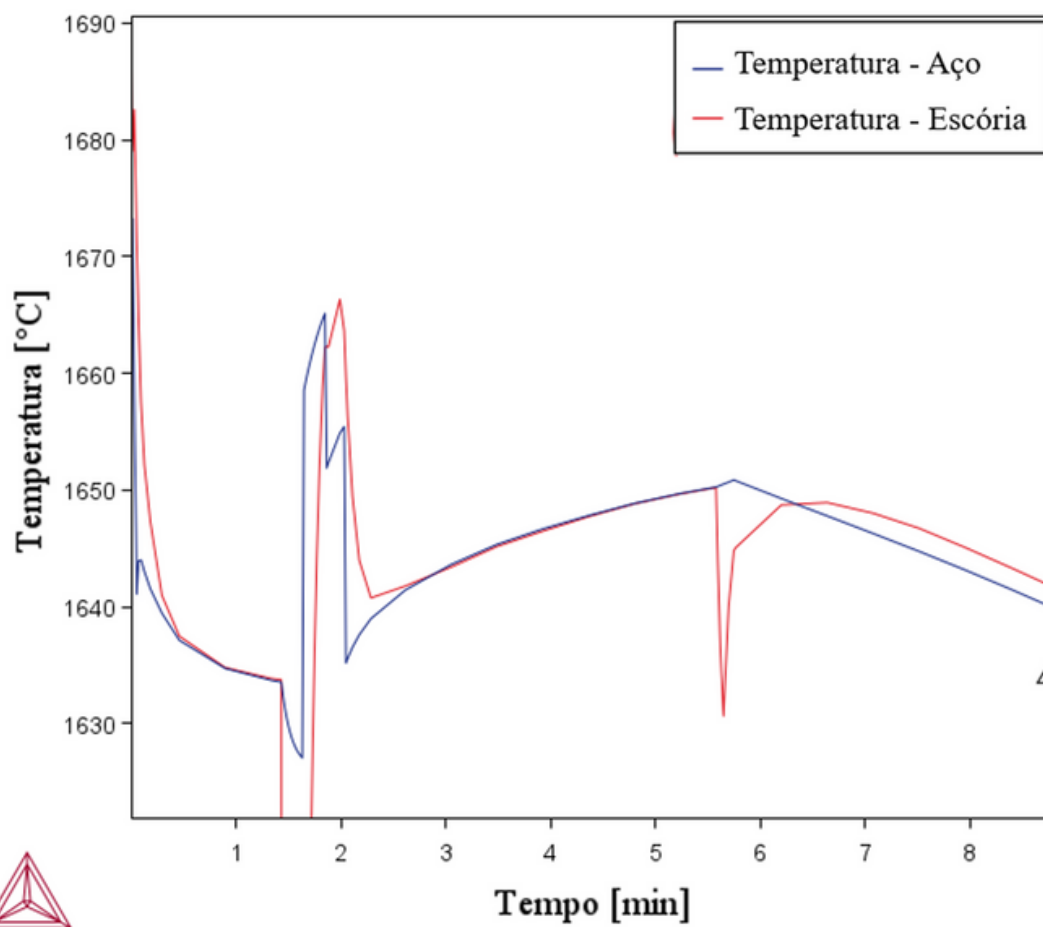
Corrida 3579



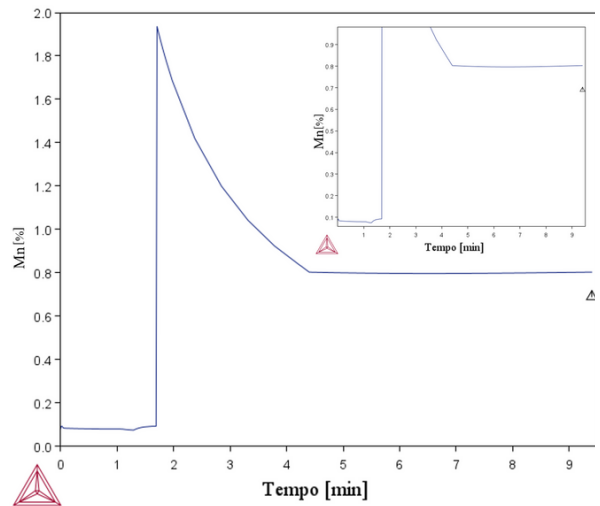
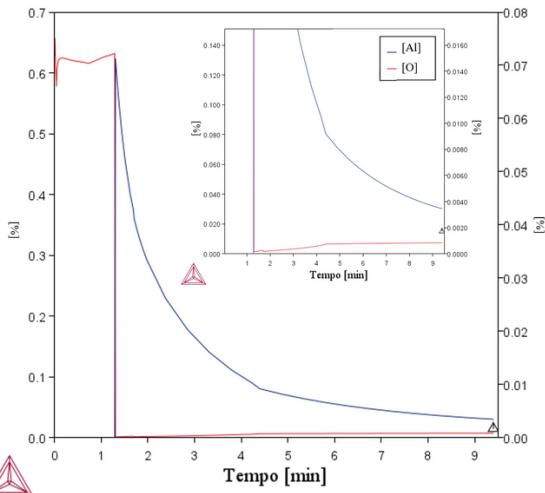
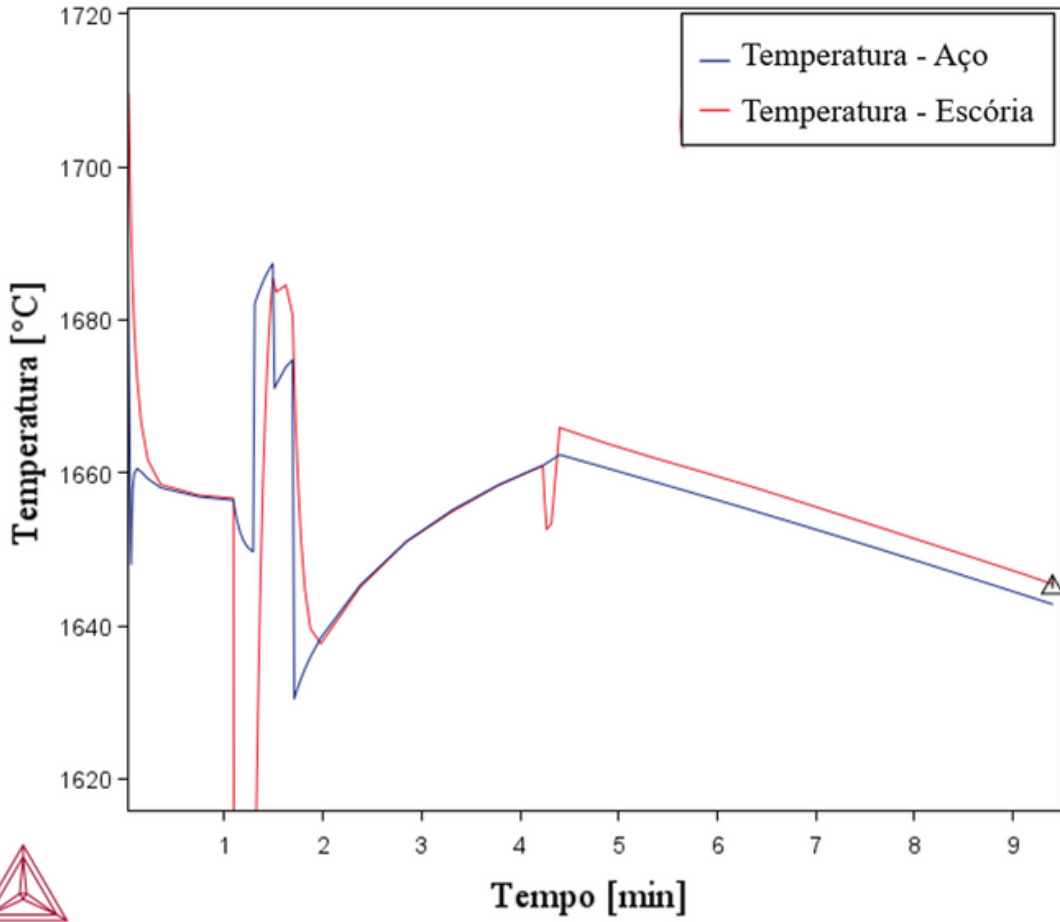
Corrida 3102



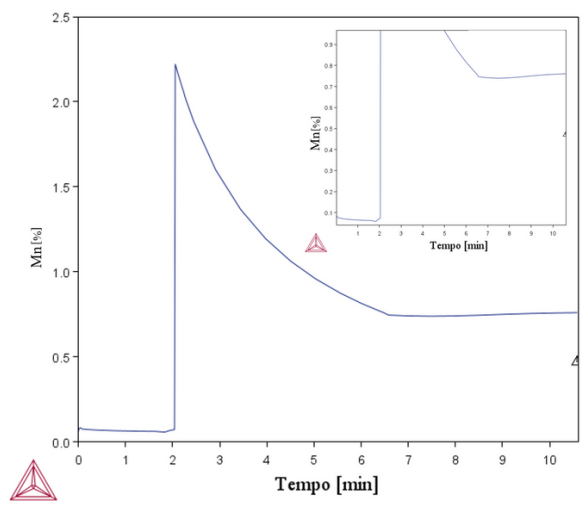
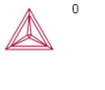
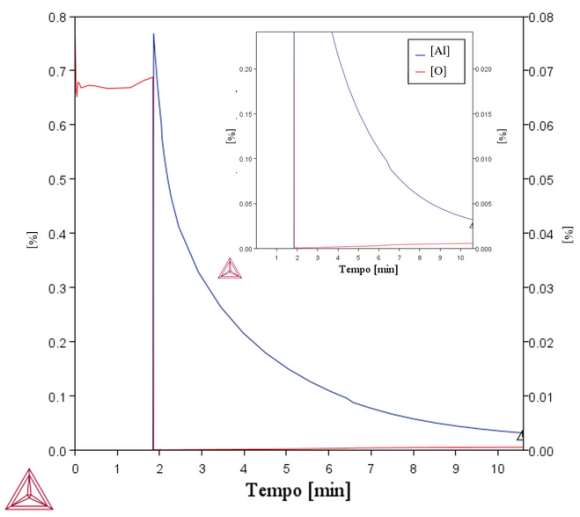
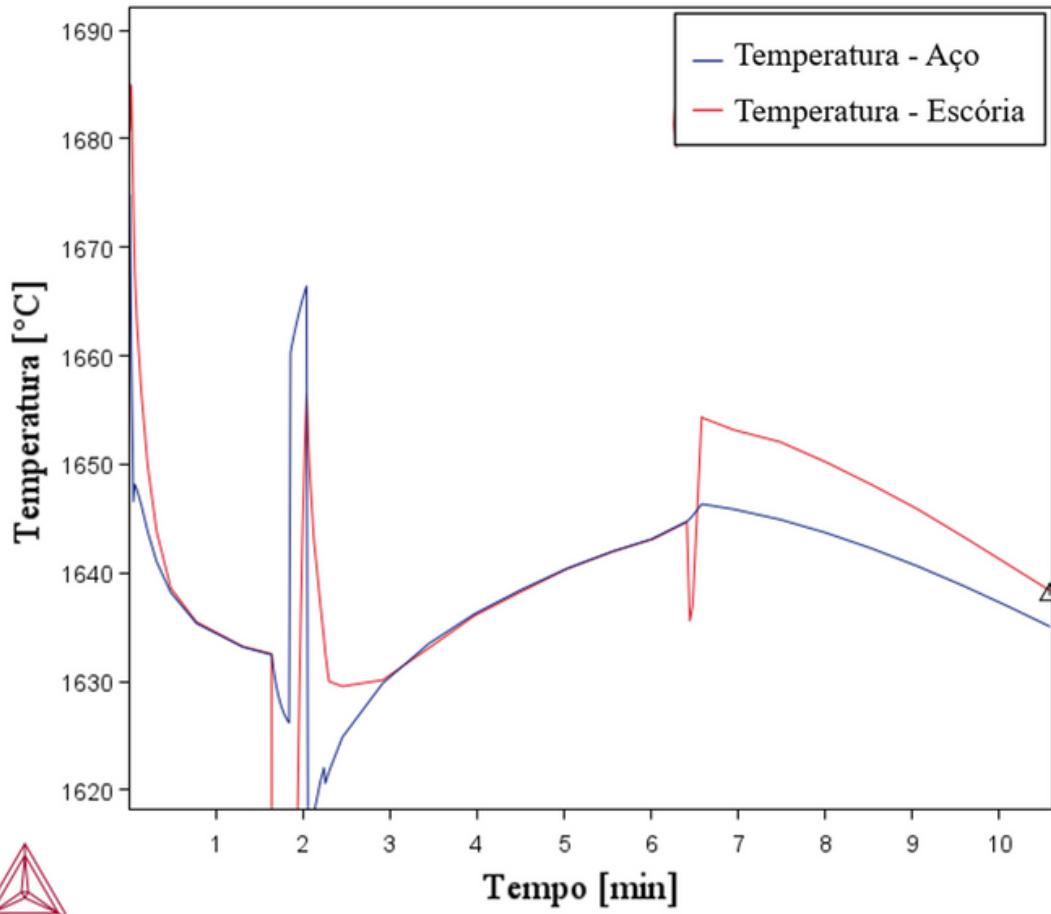
Corrida 3104



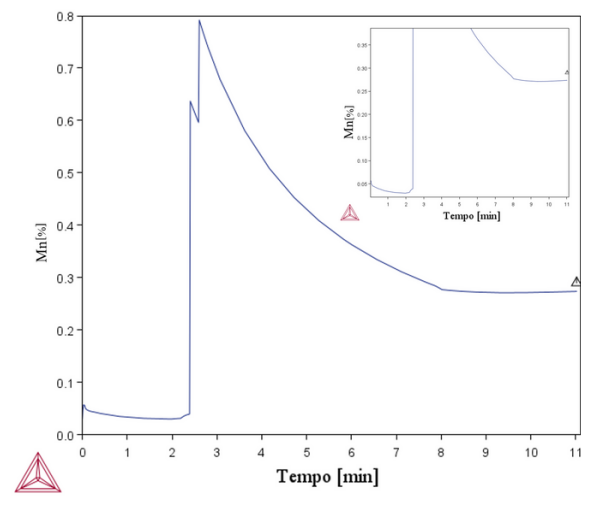
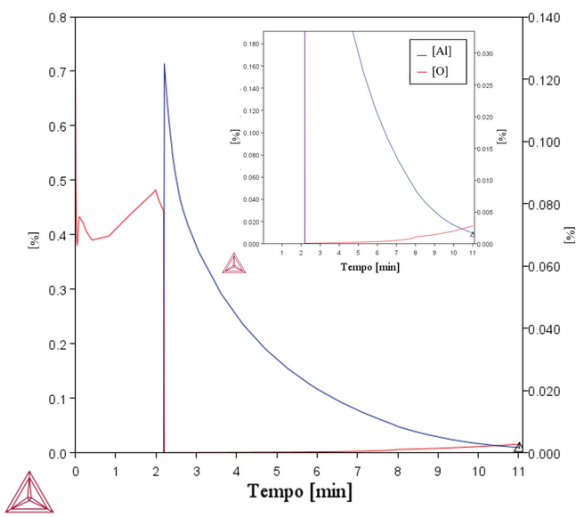
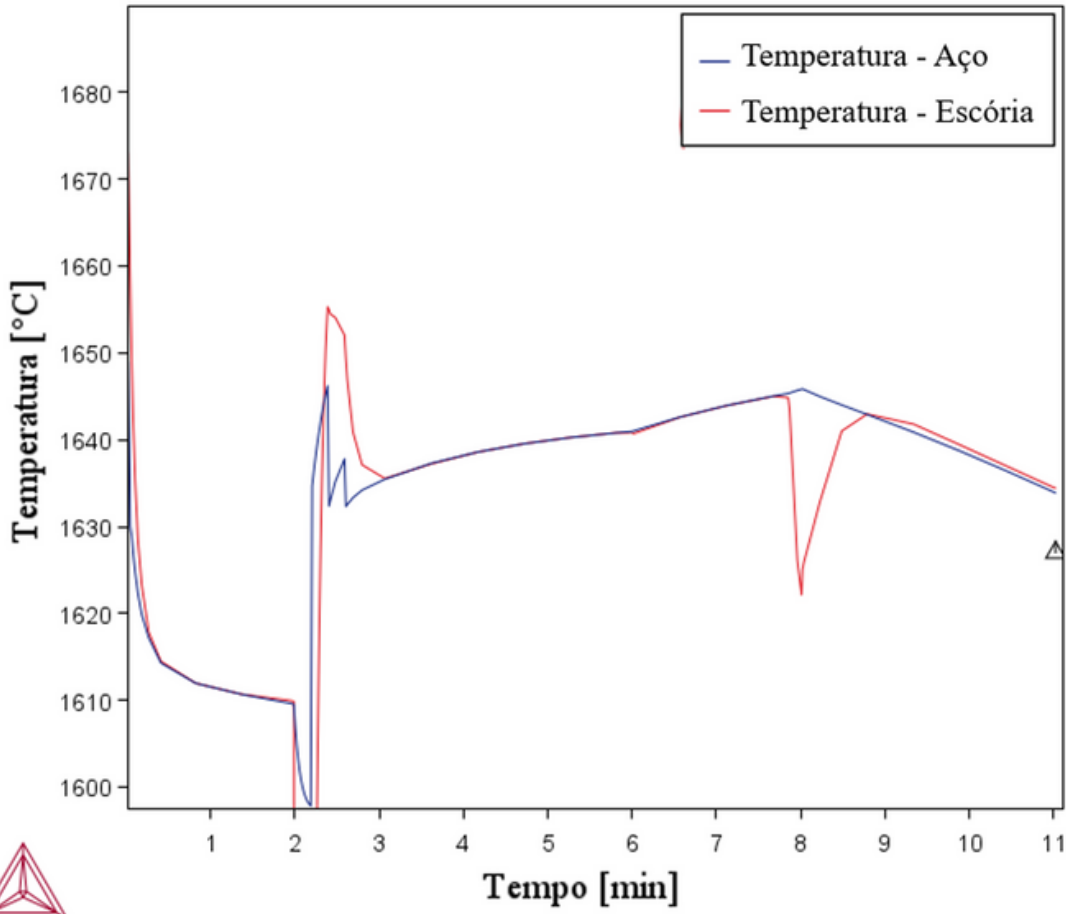
Corrida 3125



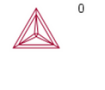
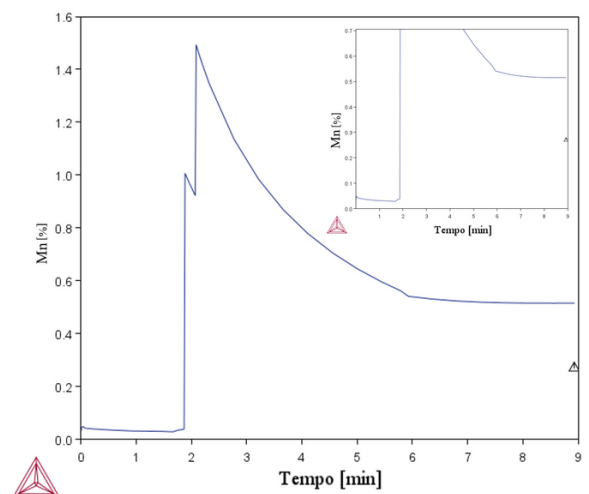
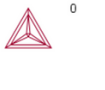
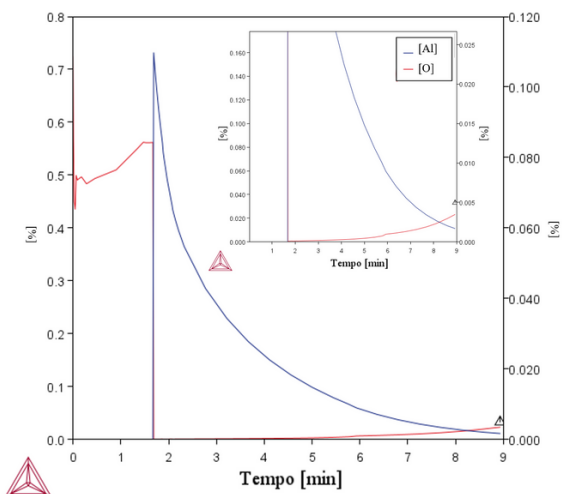
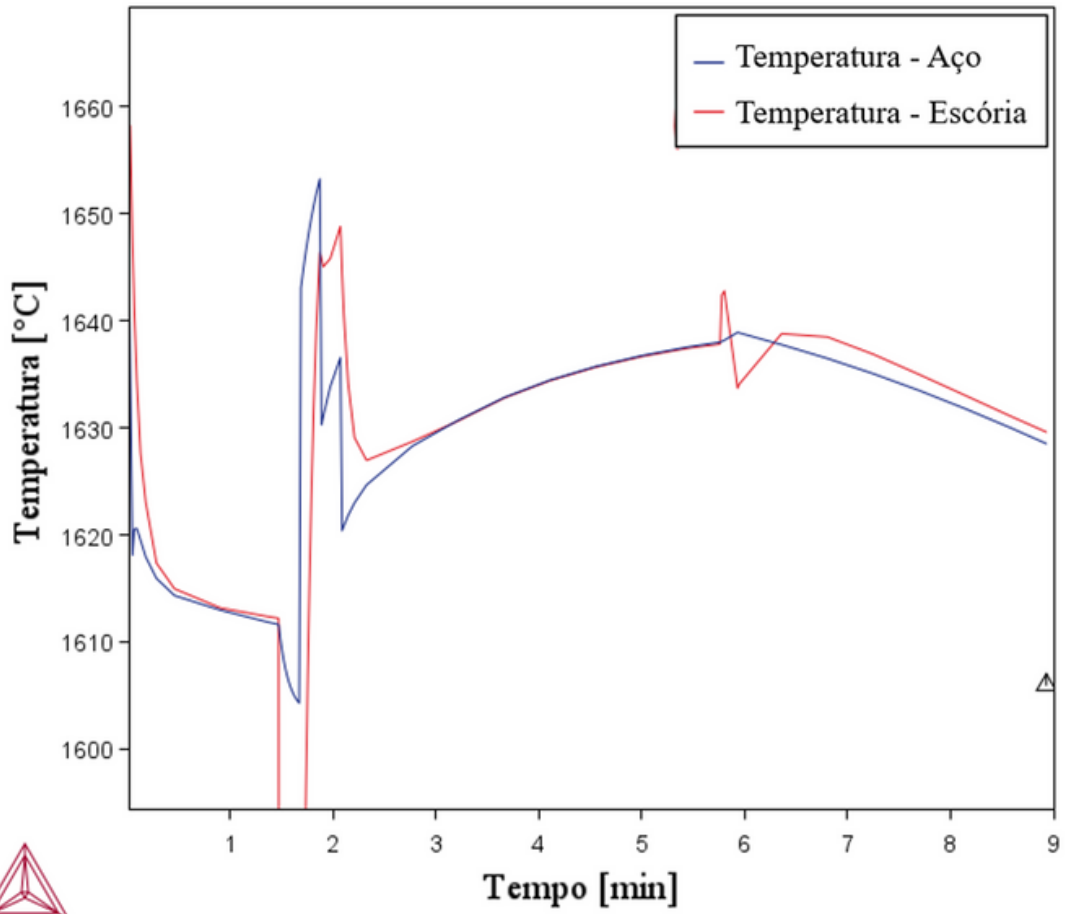
Corrida 3128



Corrida 1198

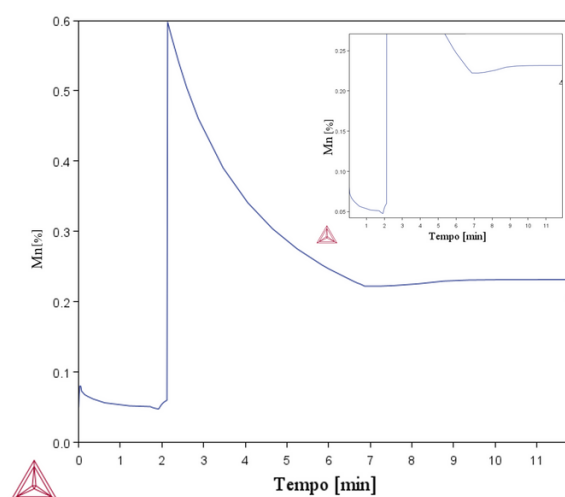
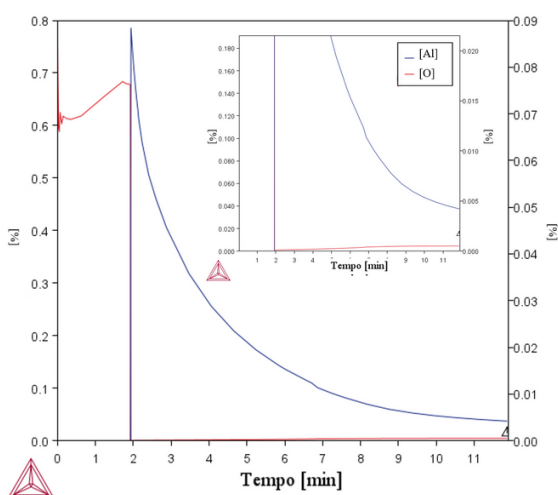
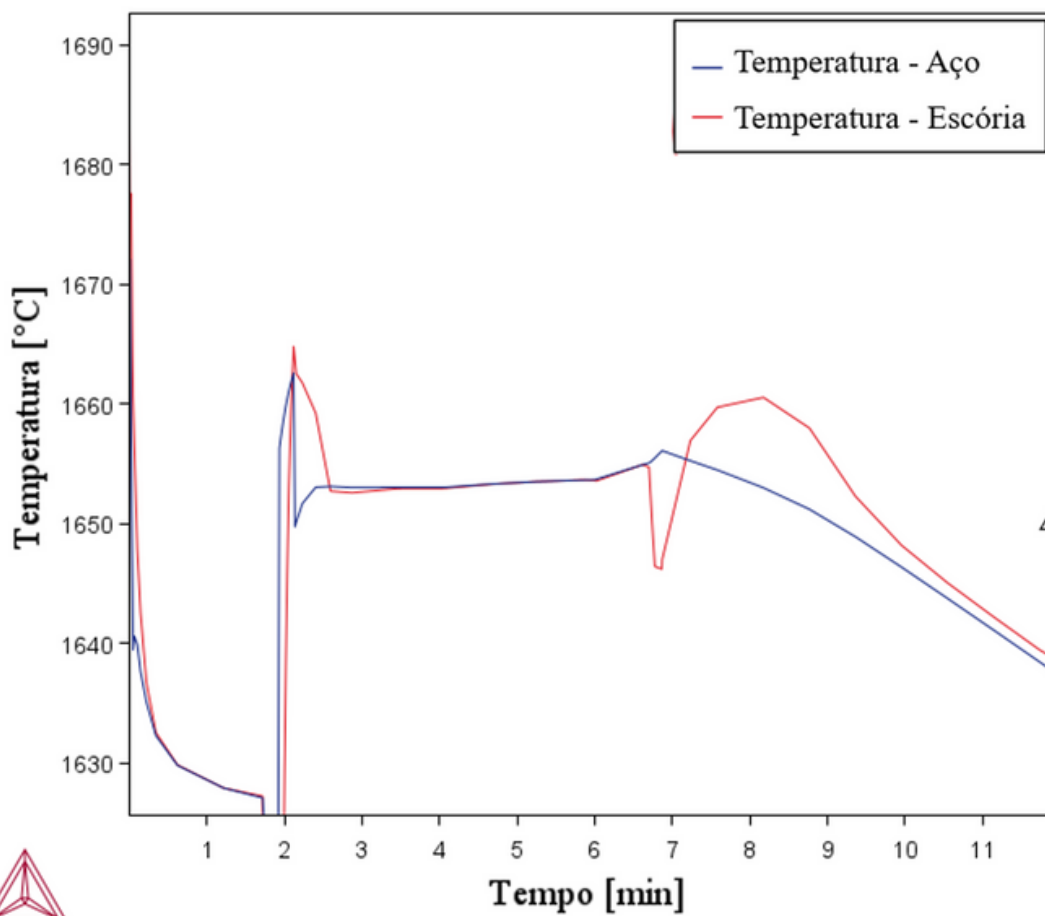


Corrida 1234

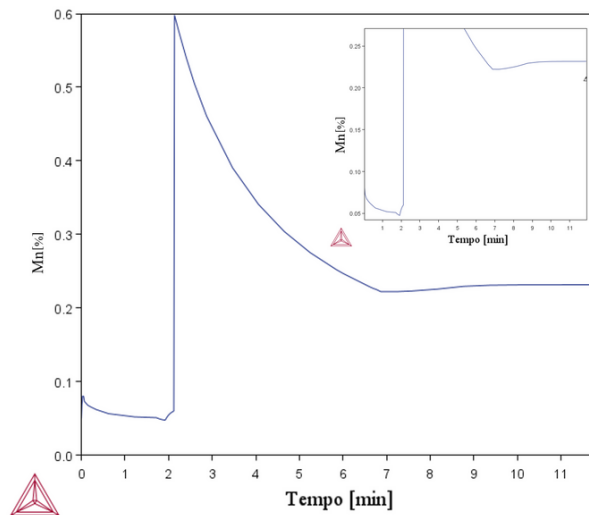
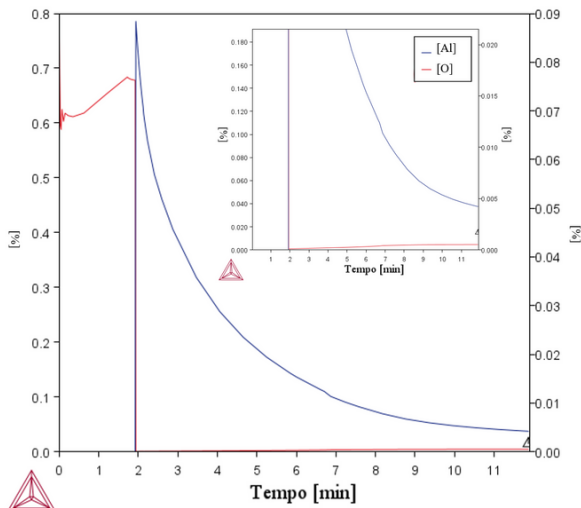
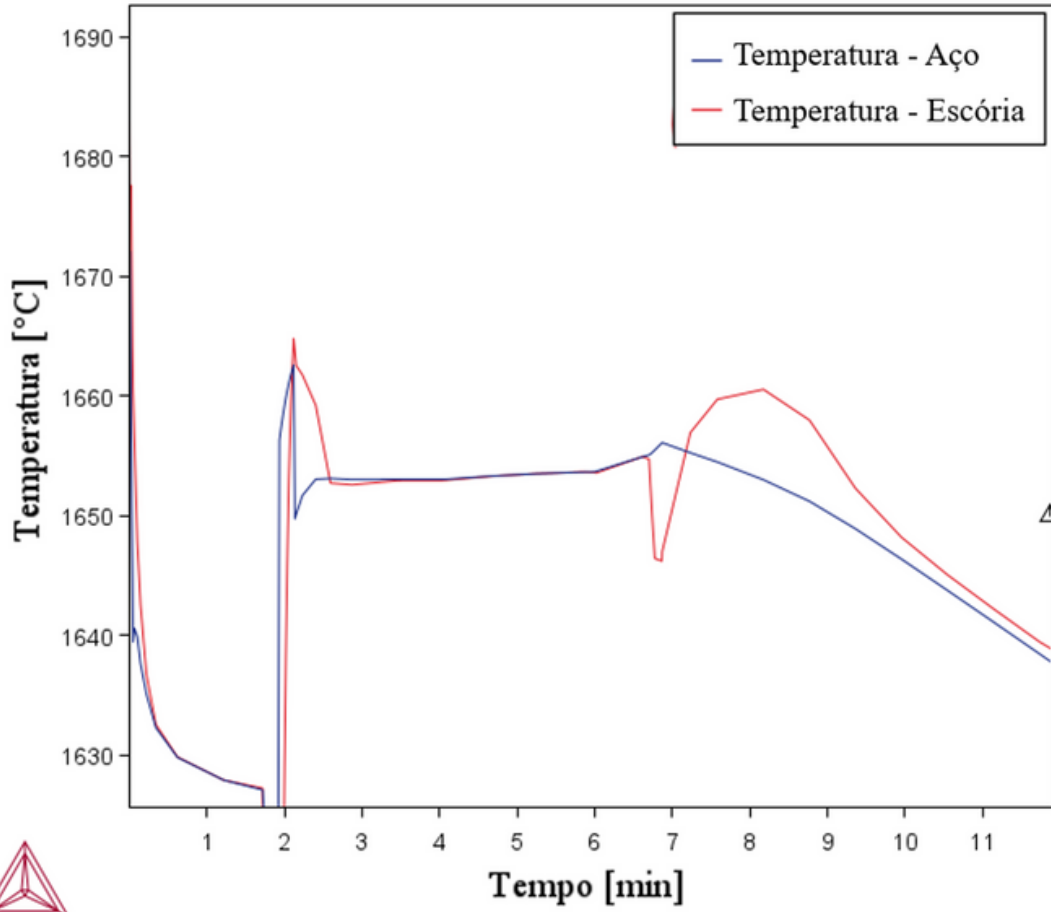


Corridas de validação:

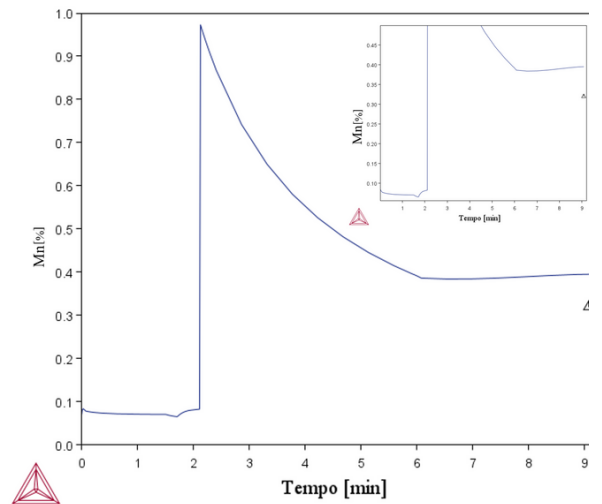
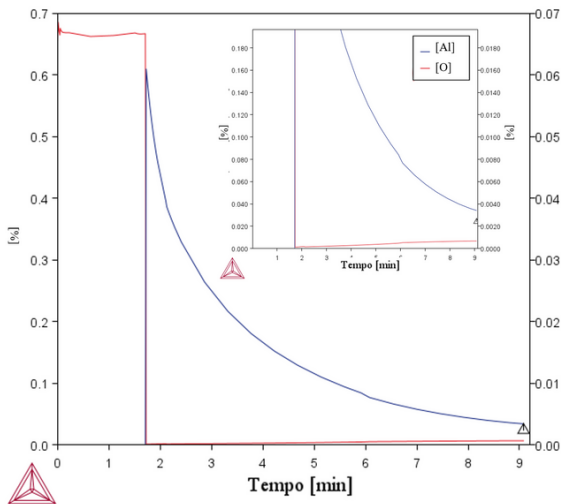
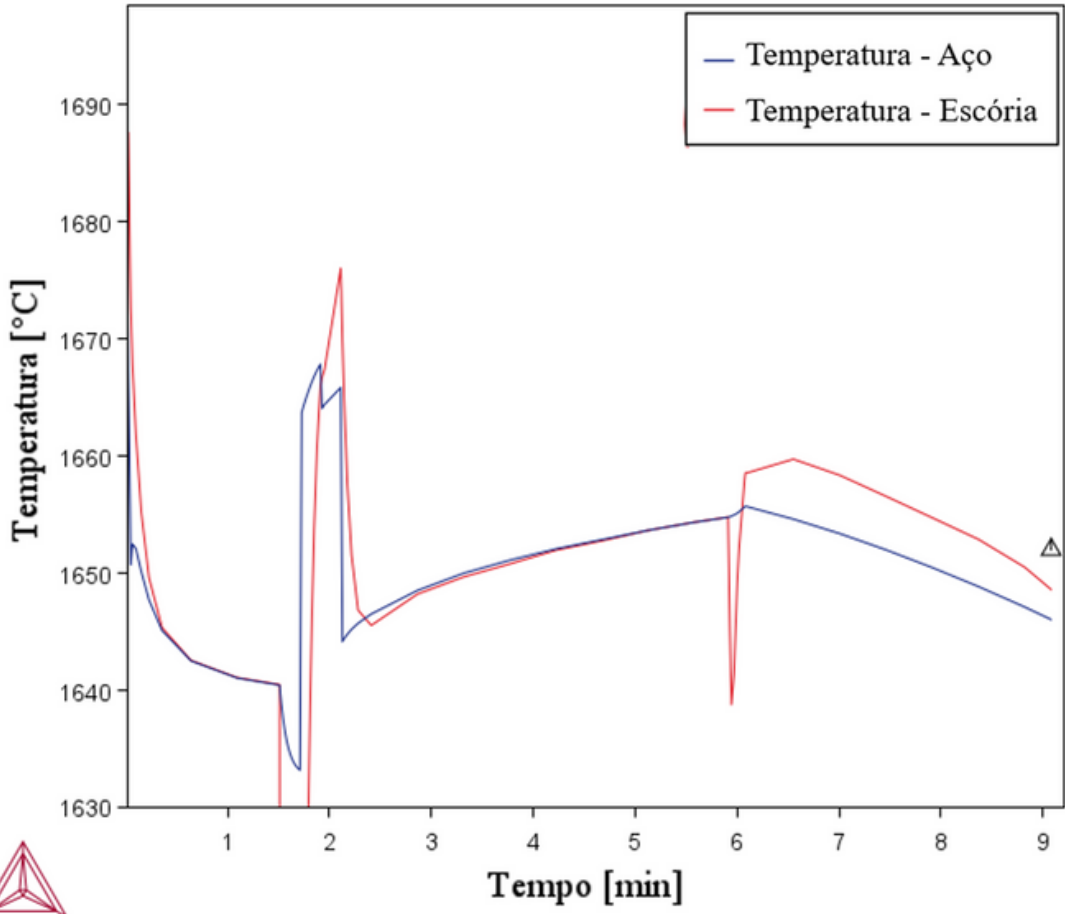
Corrida 3541



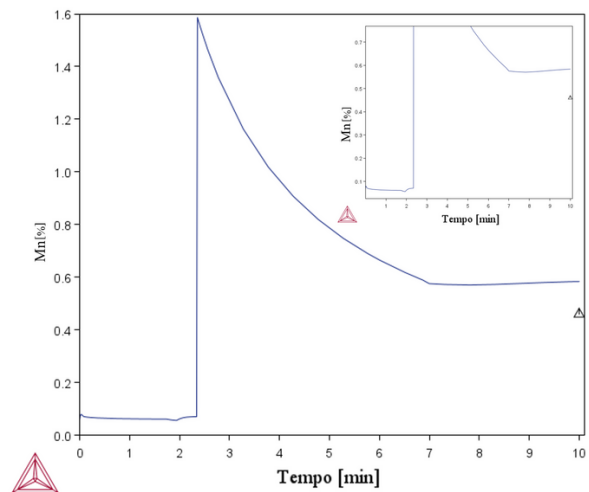
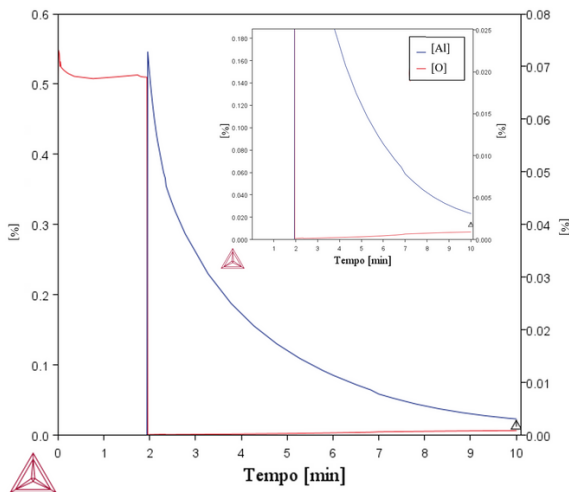
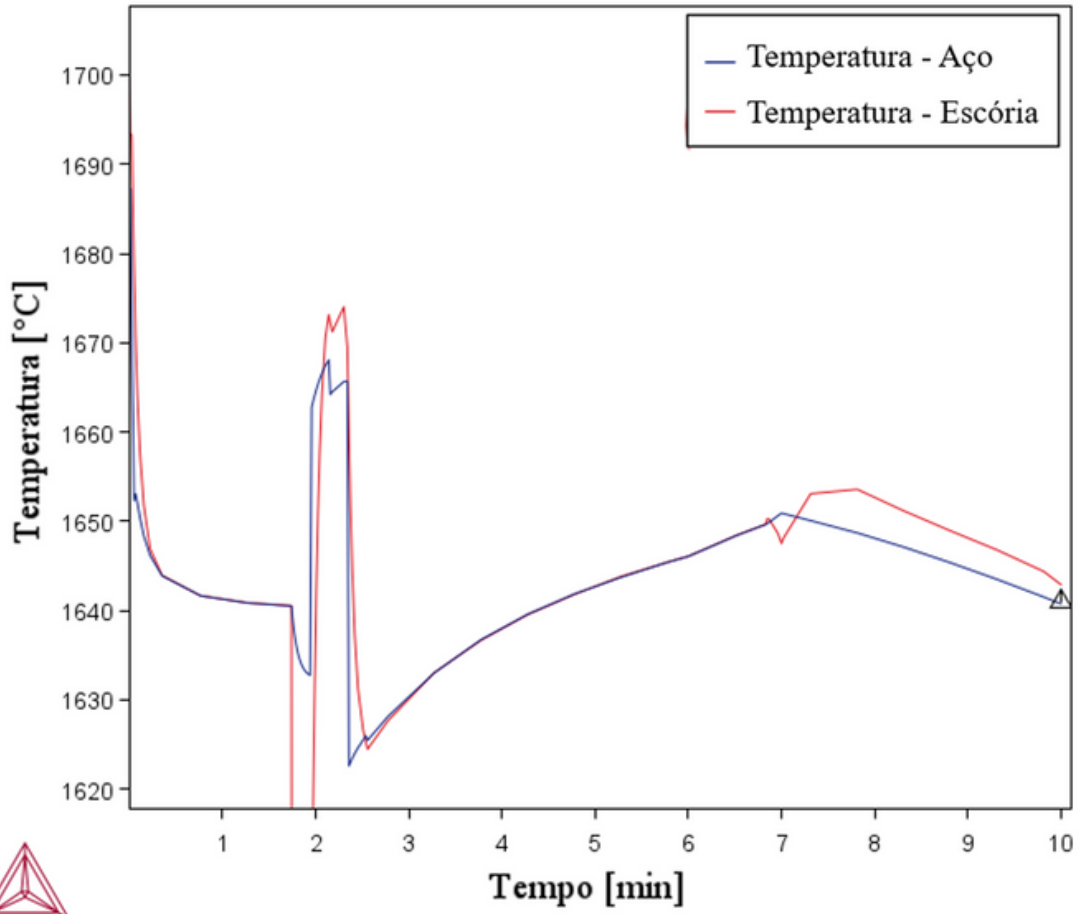
Corrida 3059



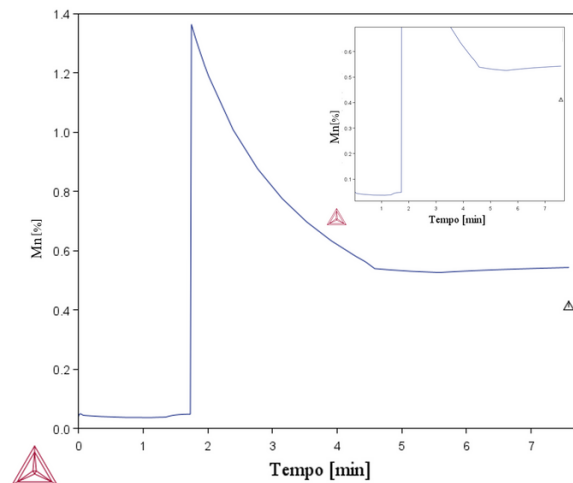
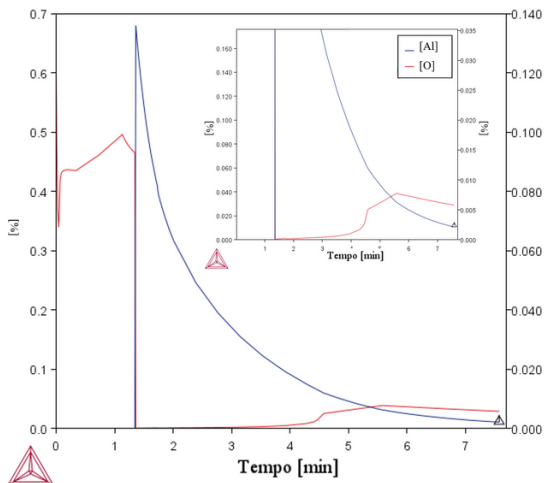
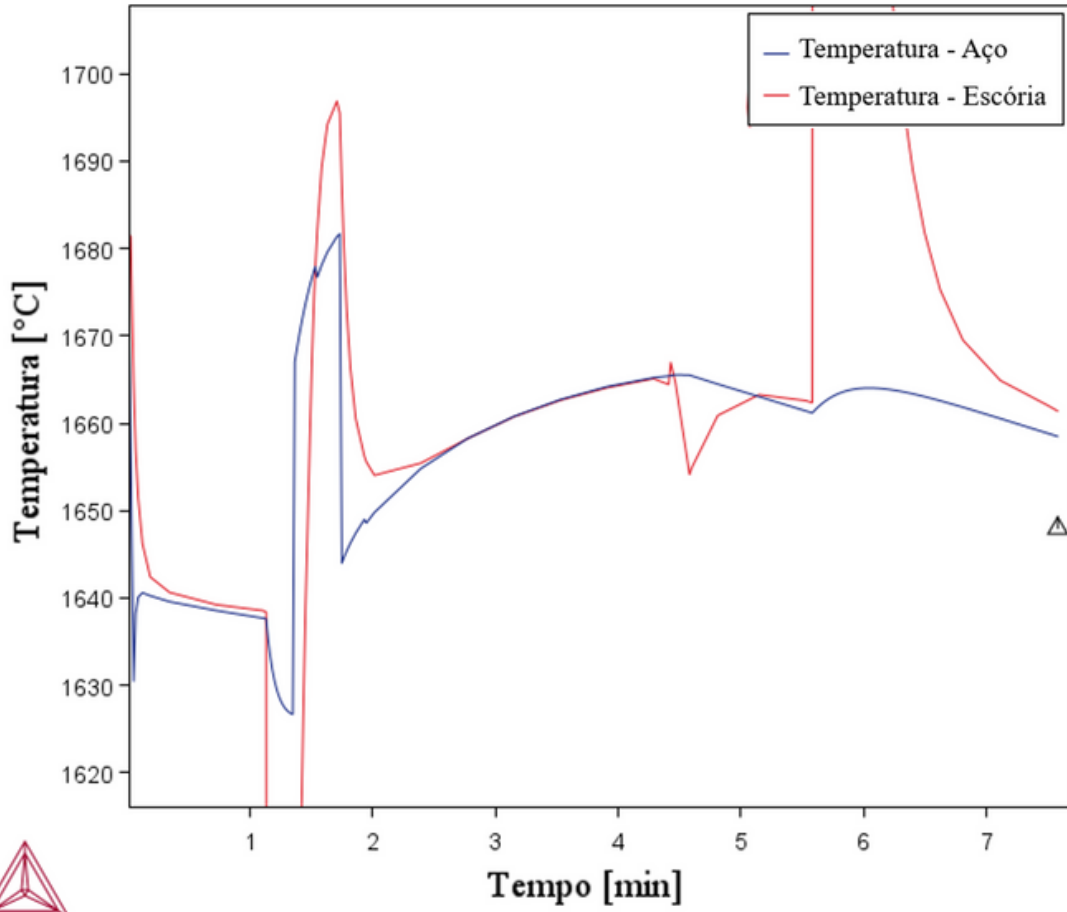
Corrida 3064



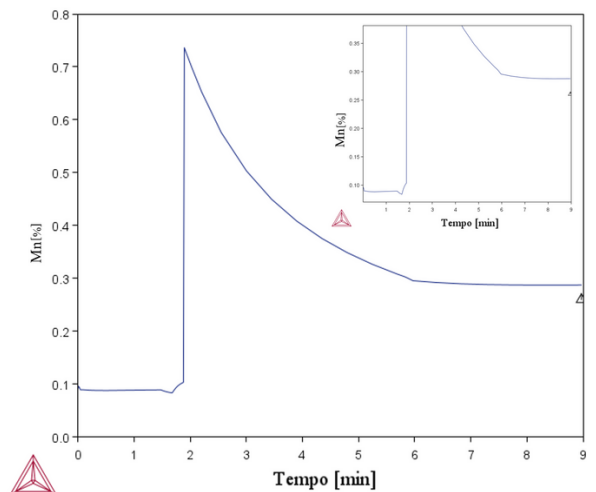
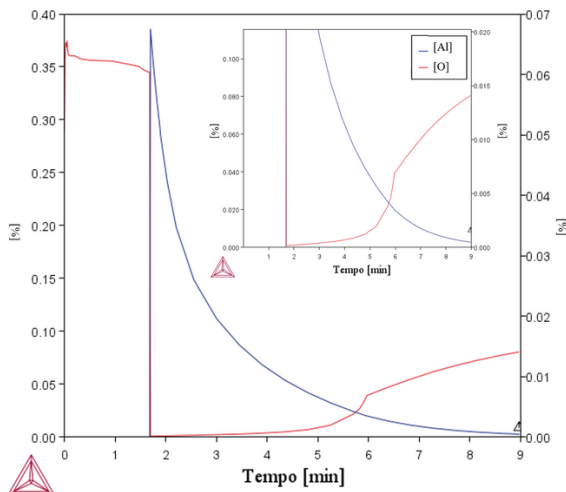
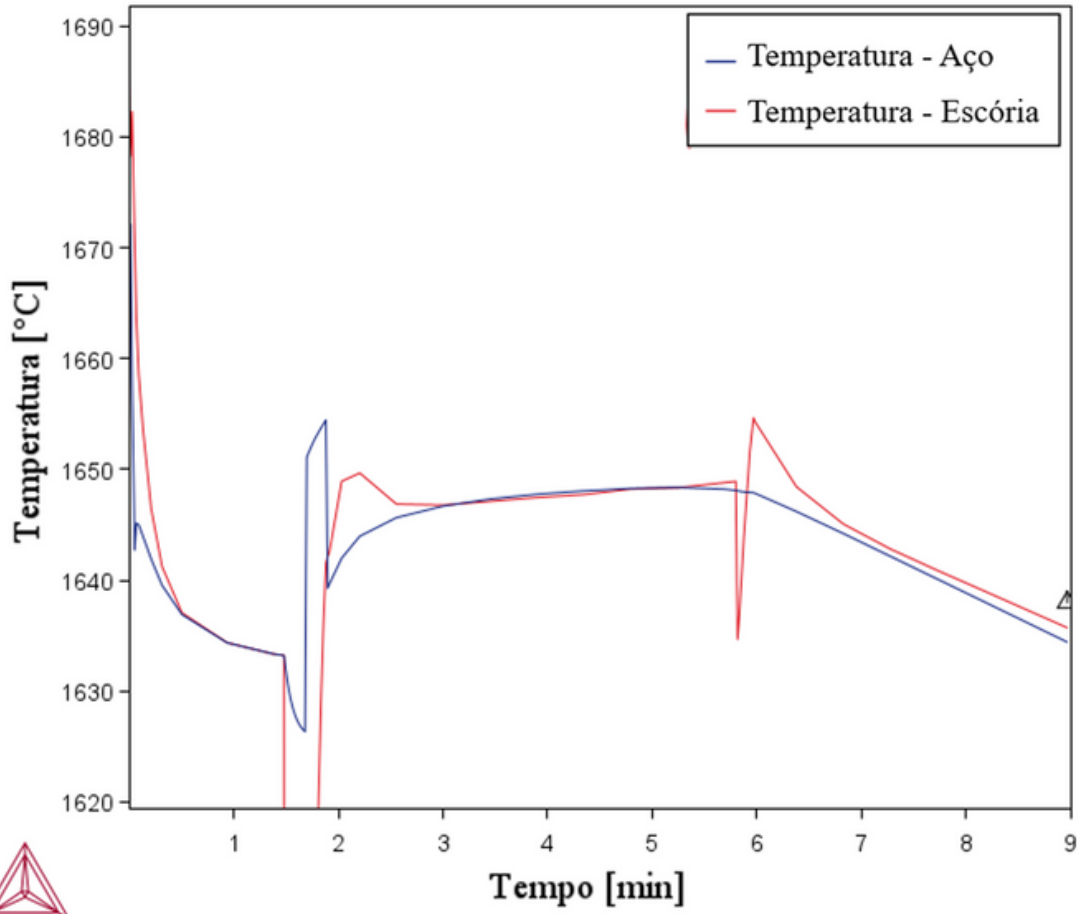
Corrida 3071



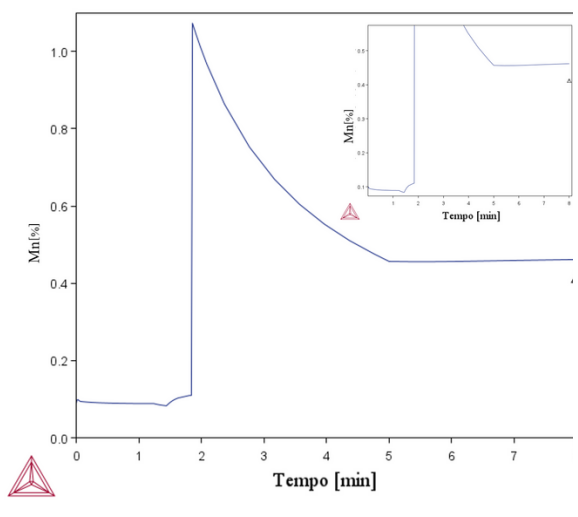
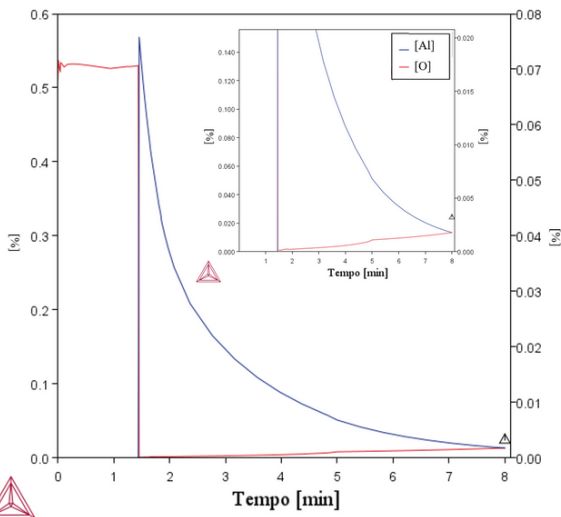
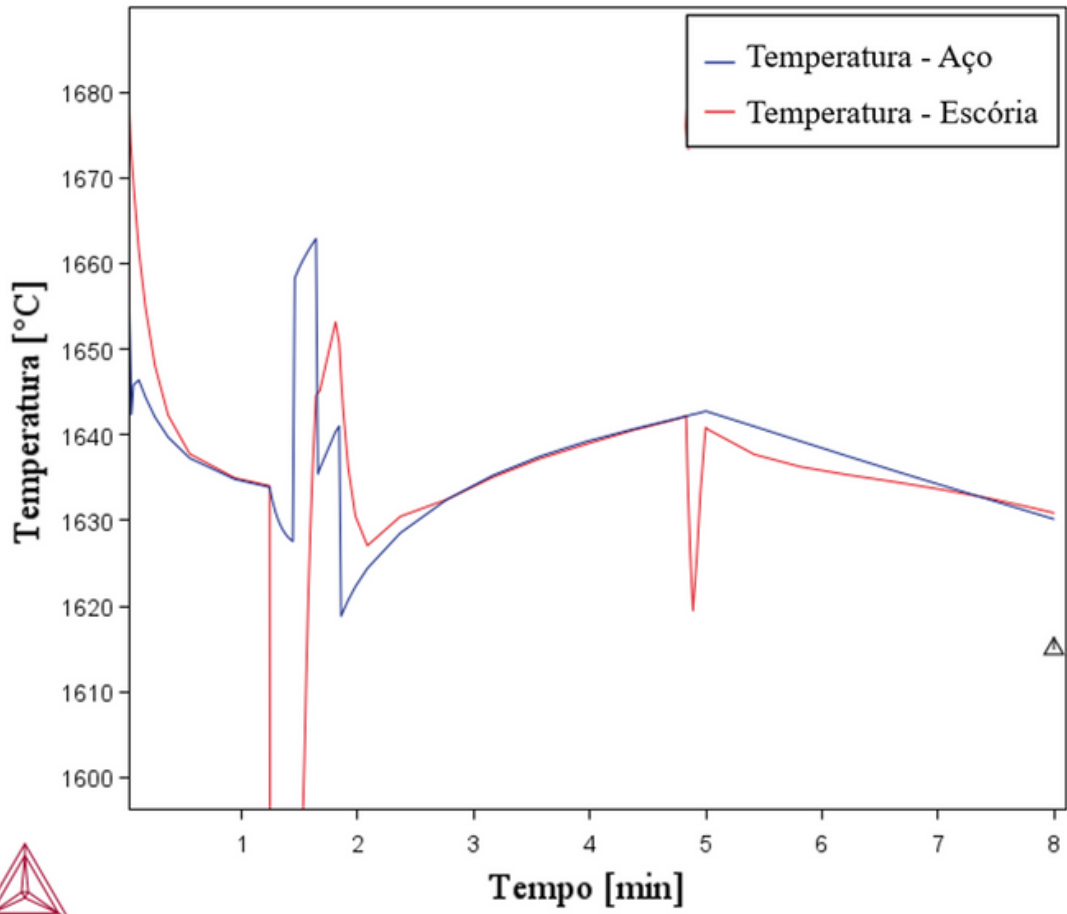
Corrida 3588



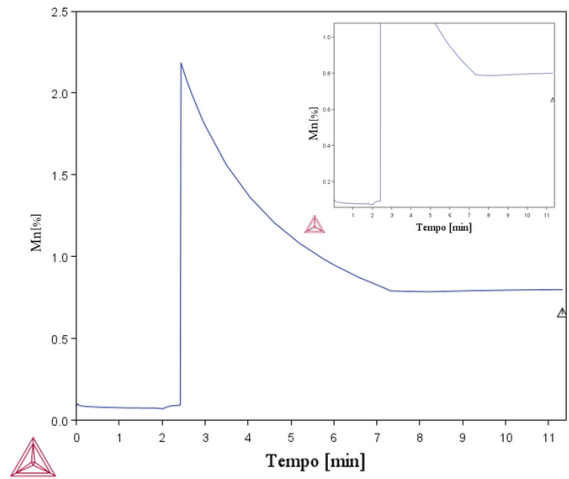
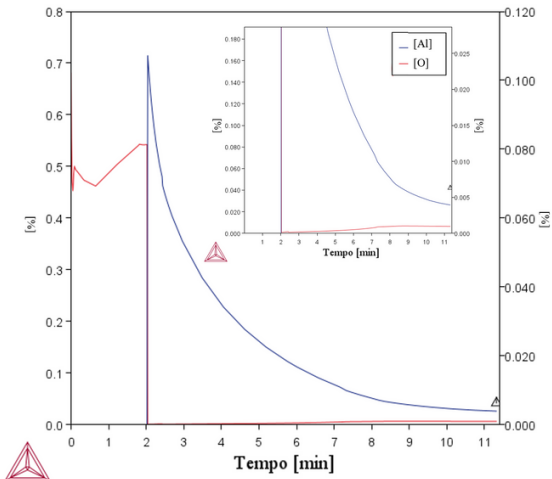
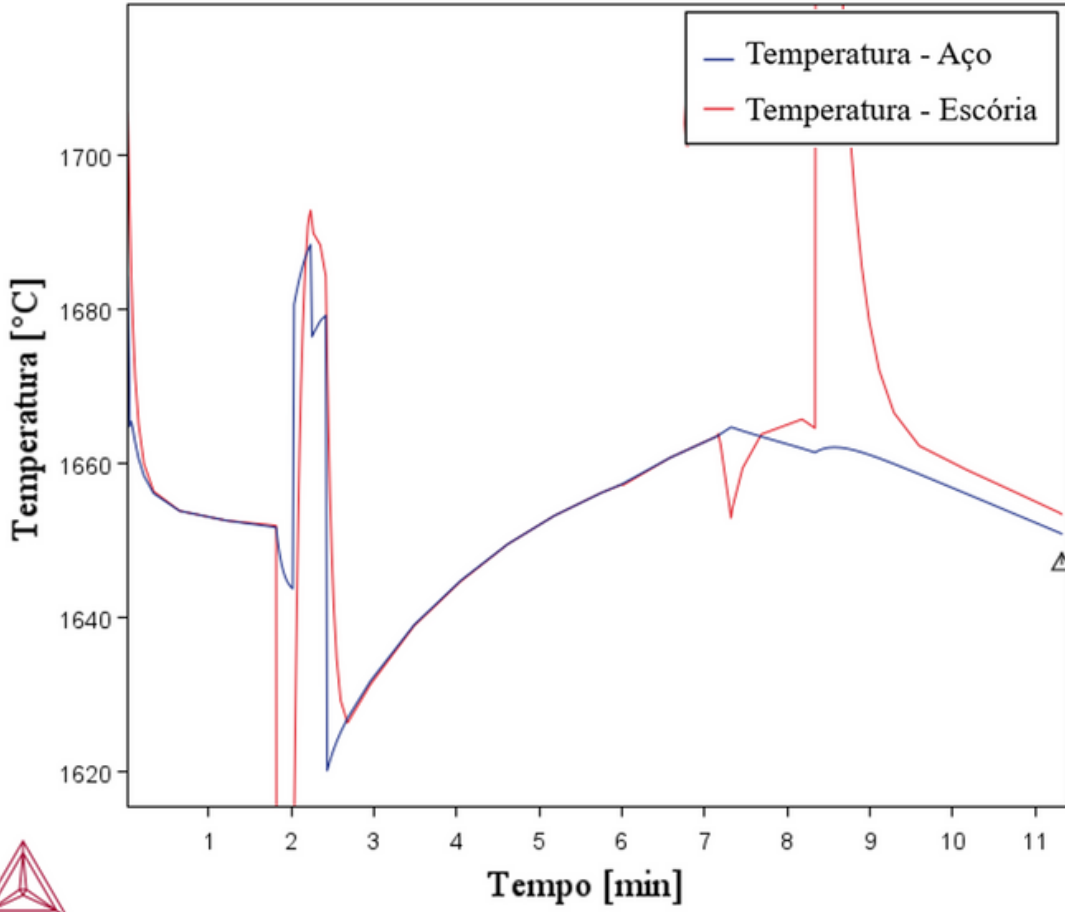
Corrida 3114



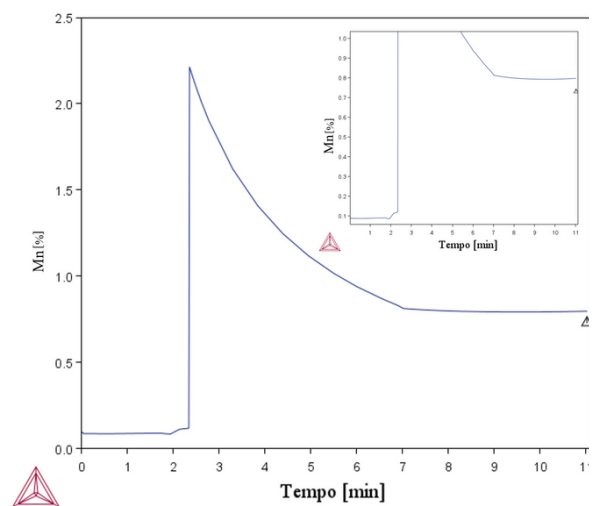
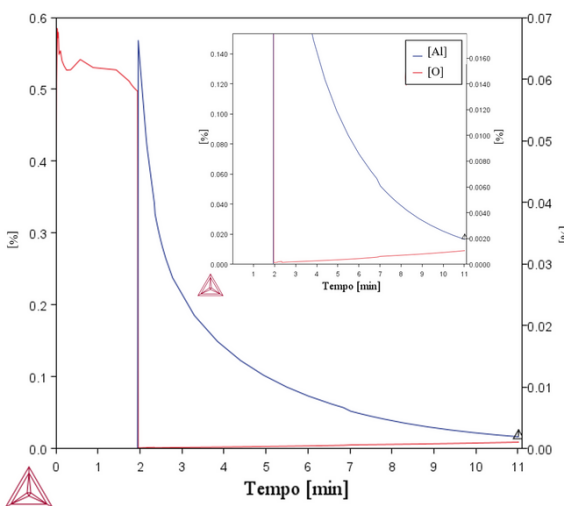
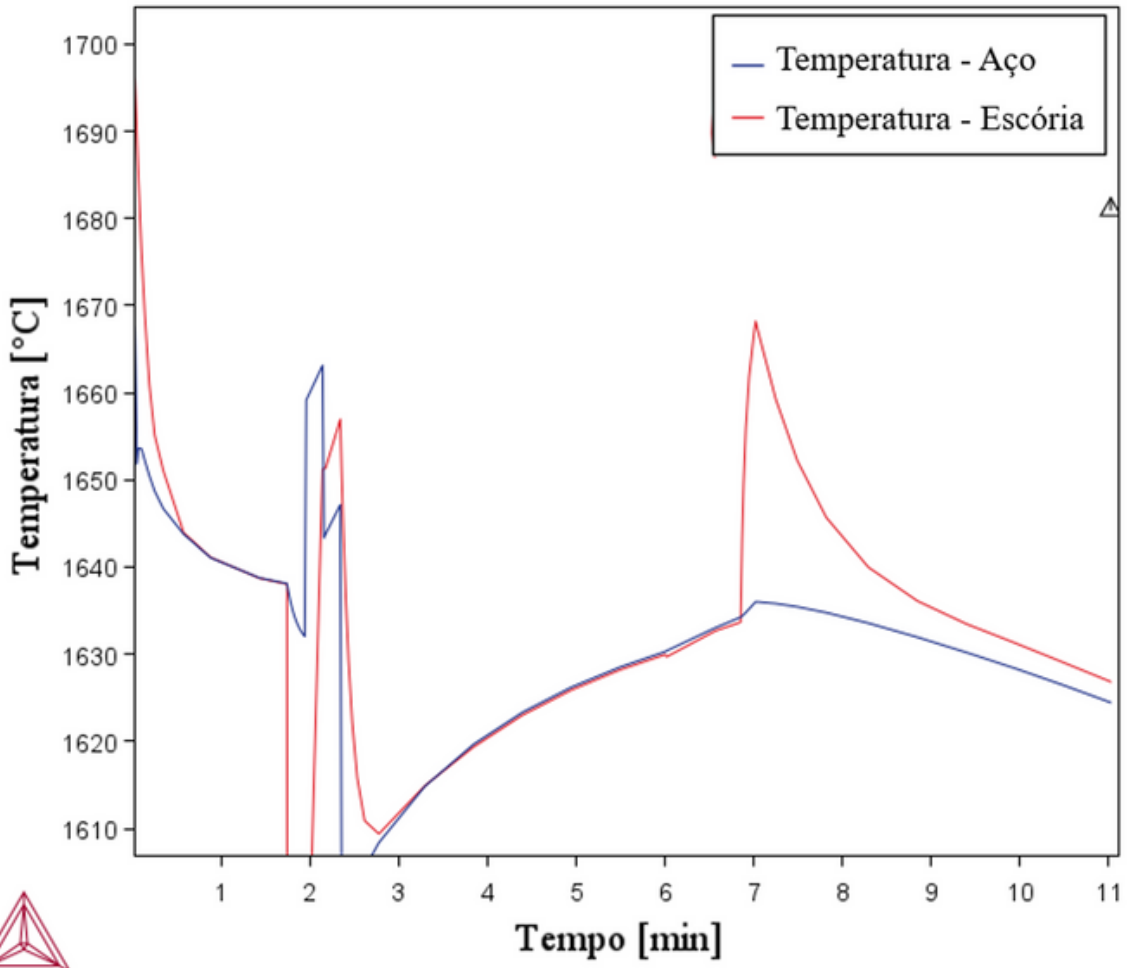
Corrida 3117



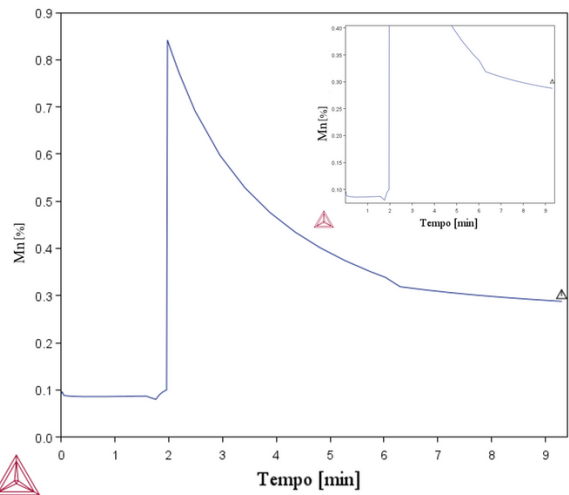
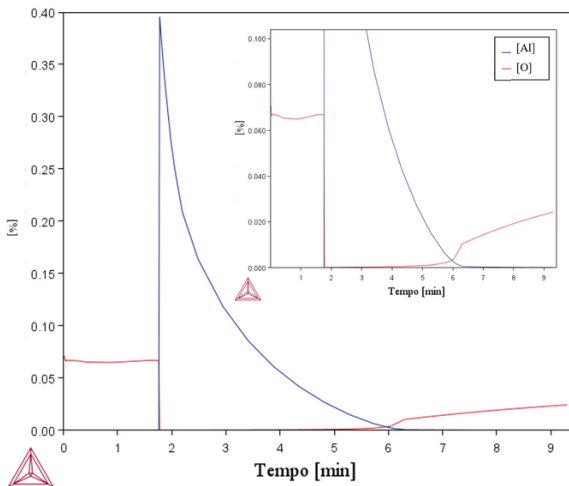
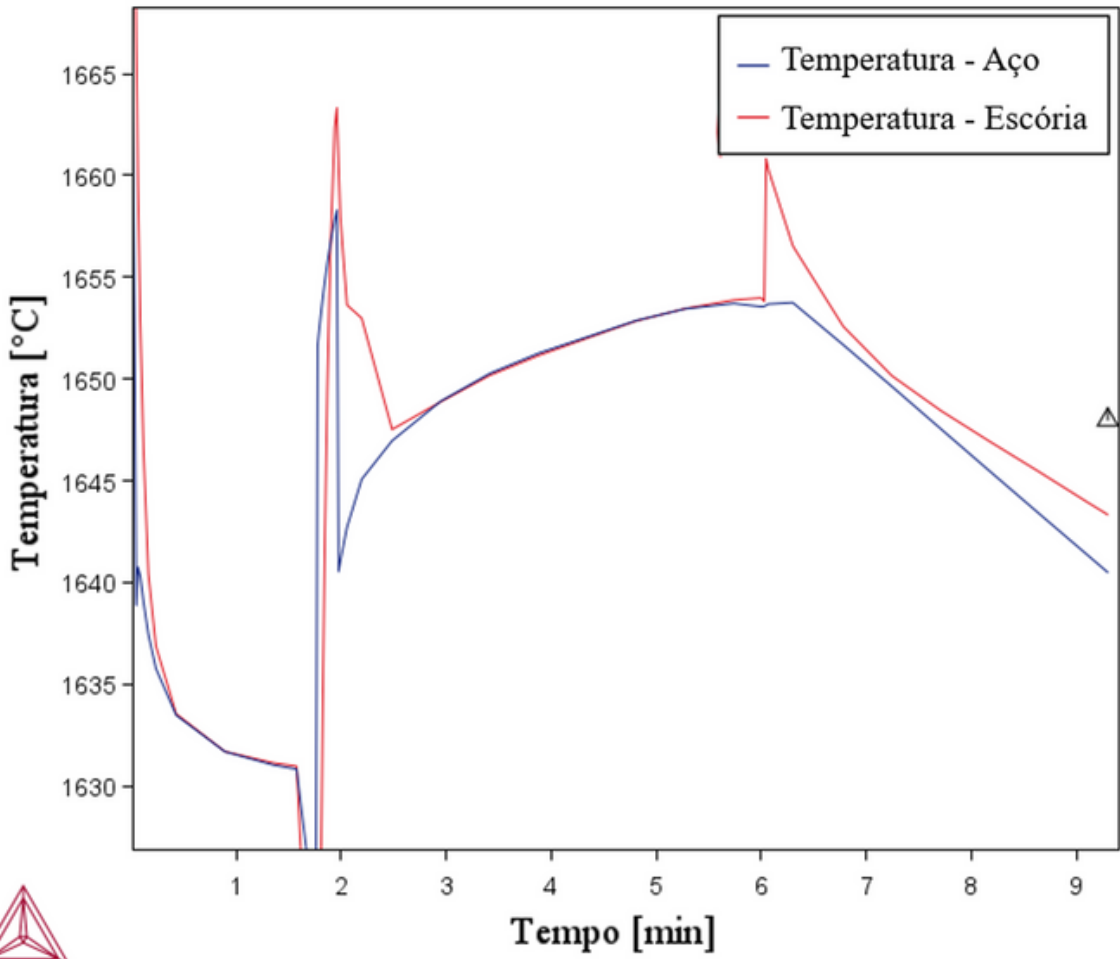
Corrida 3652



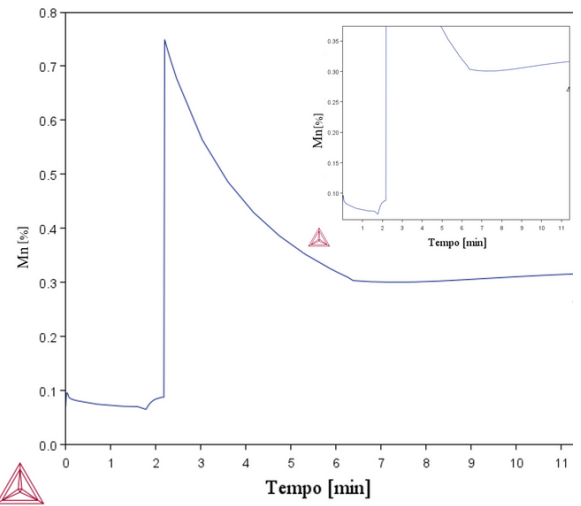
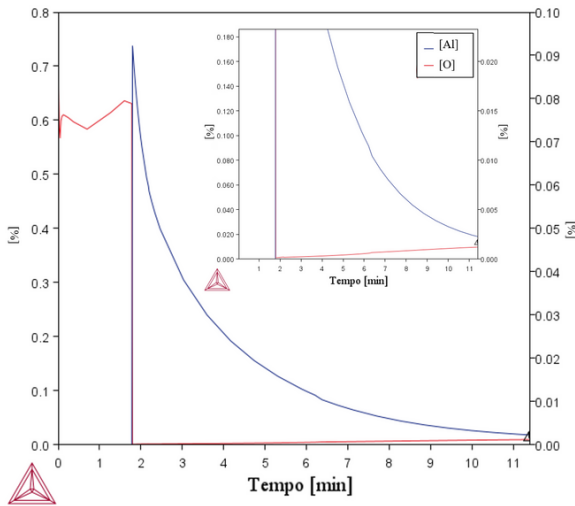
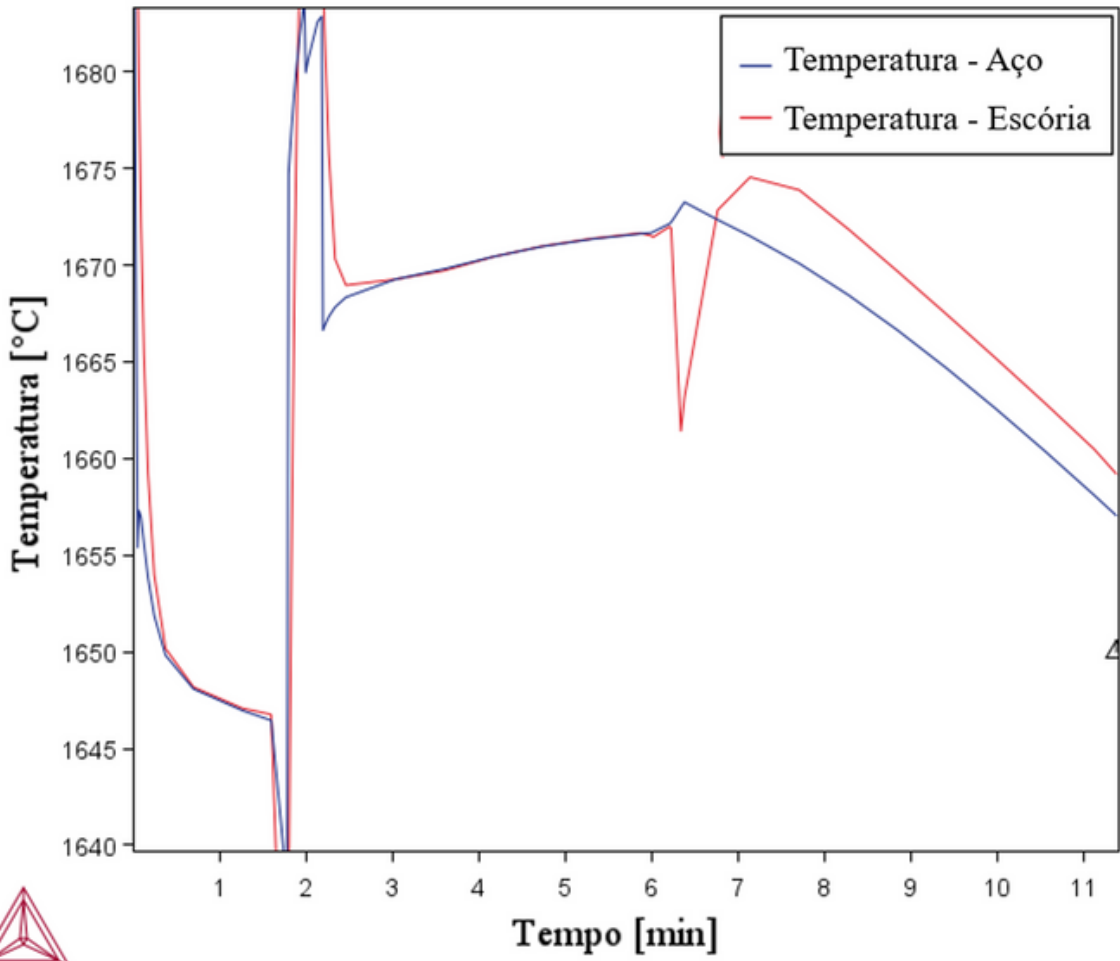
Corrida 3139



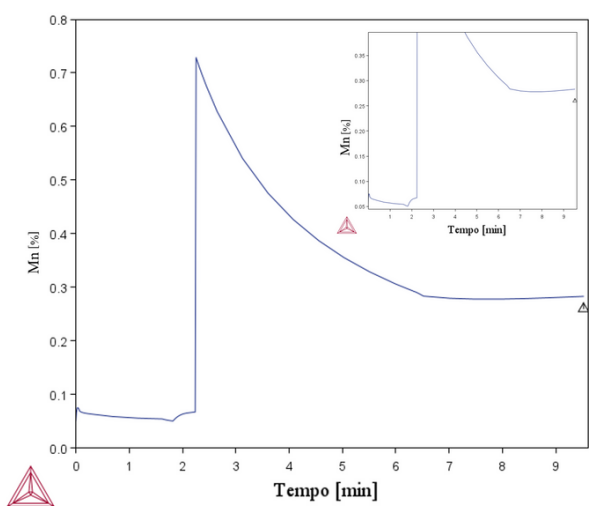
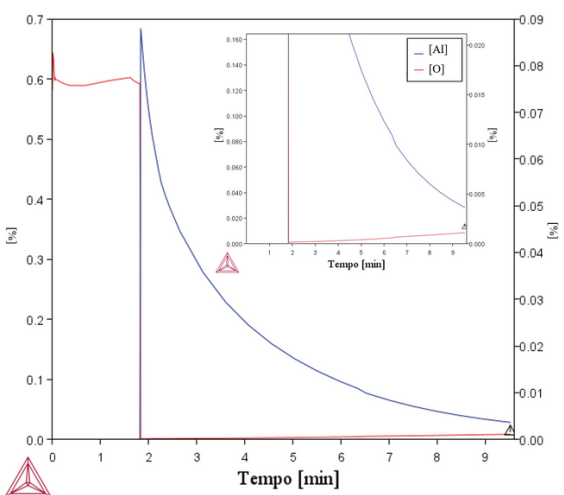
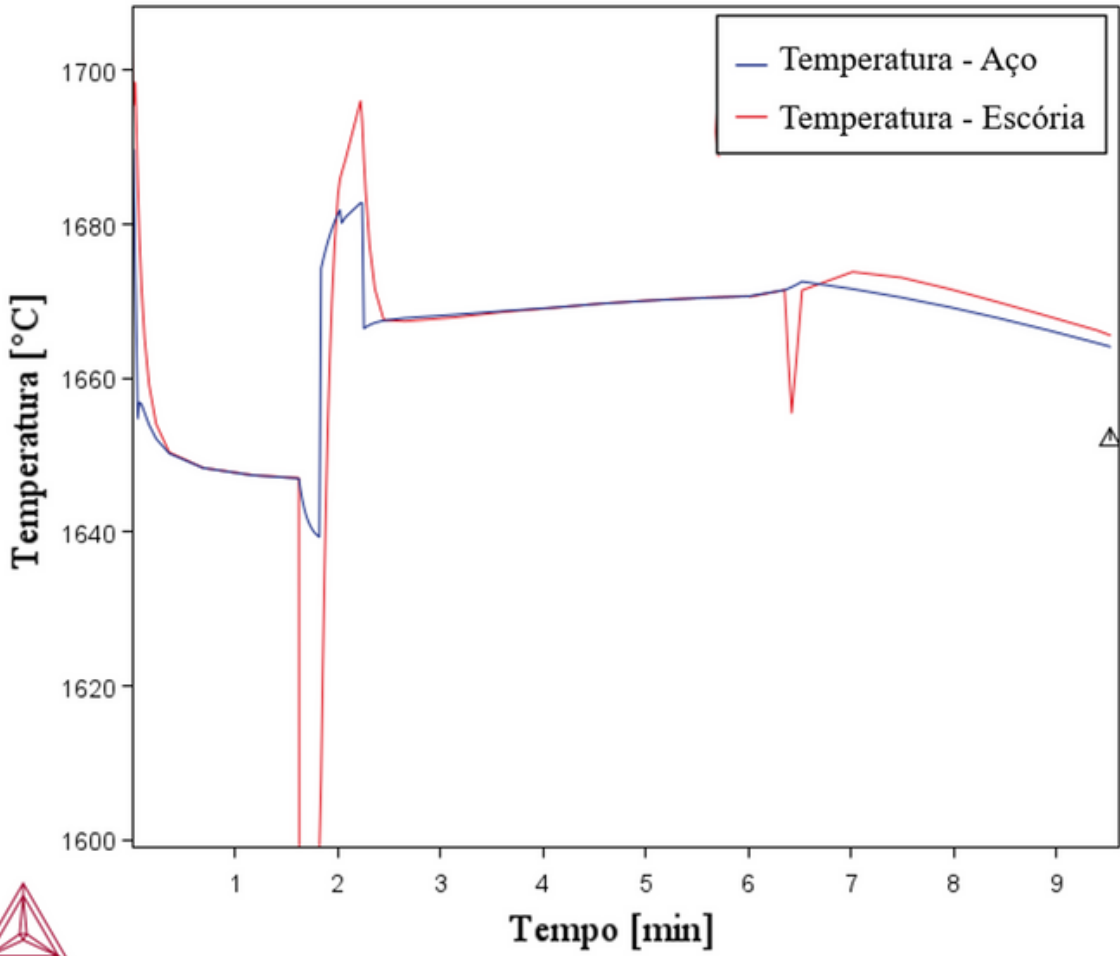
Corrida 3159



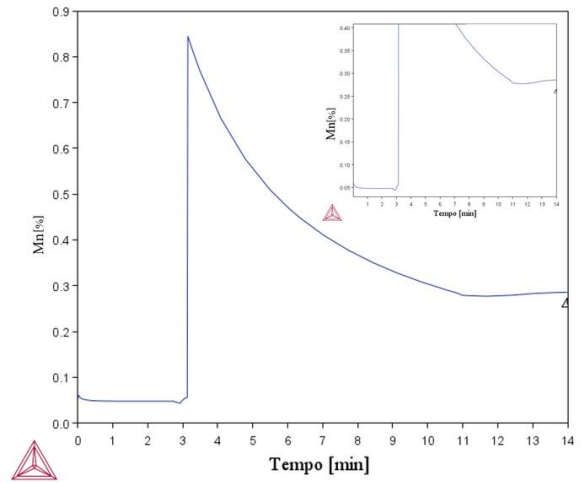
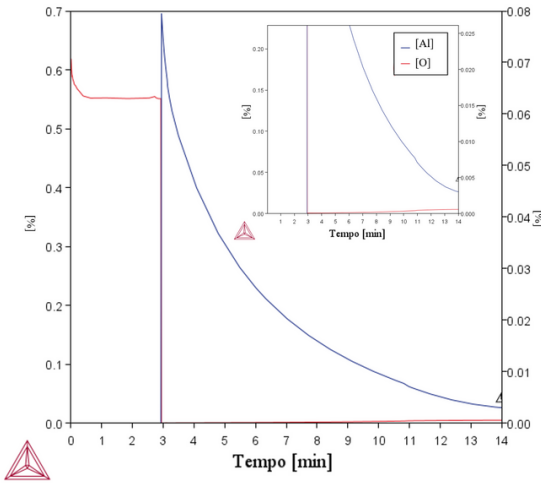
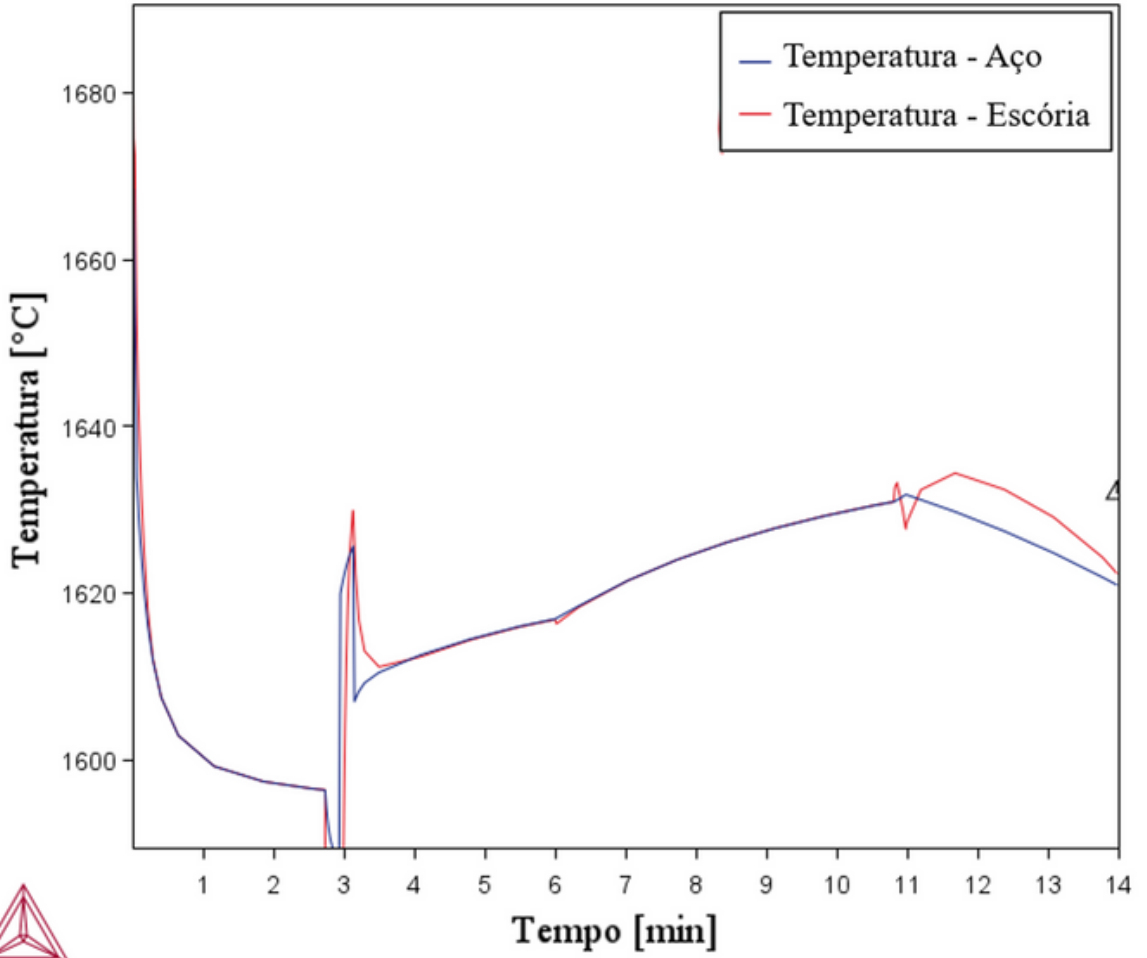
Corrida 3164



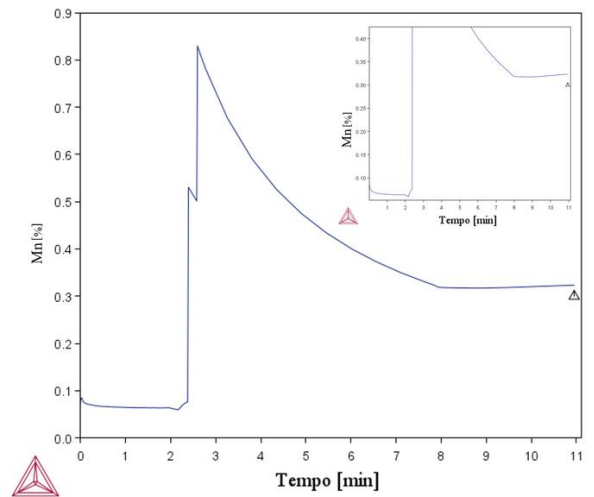
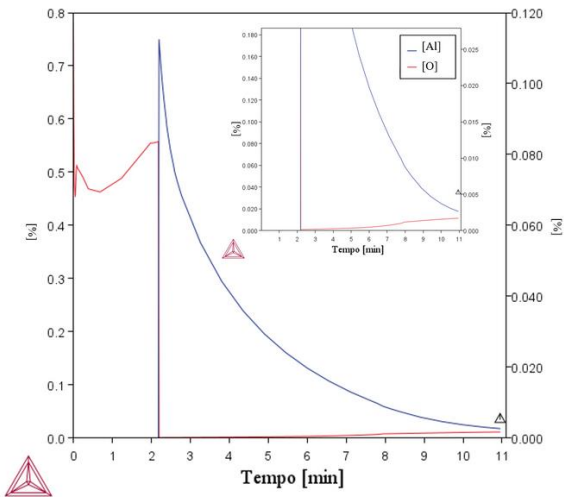
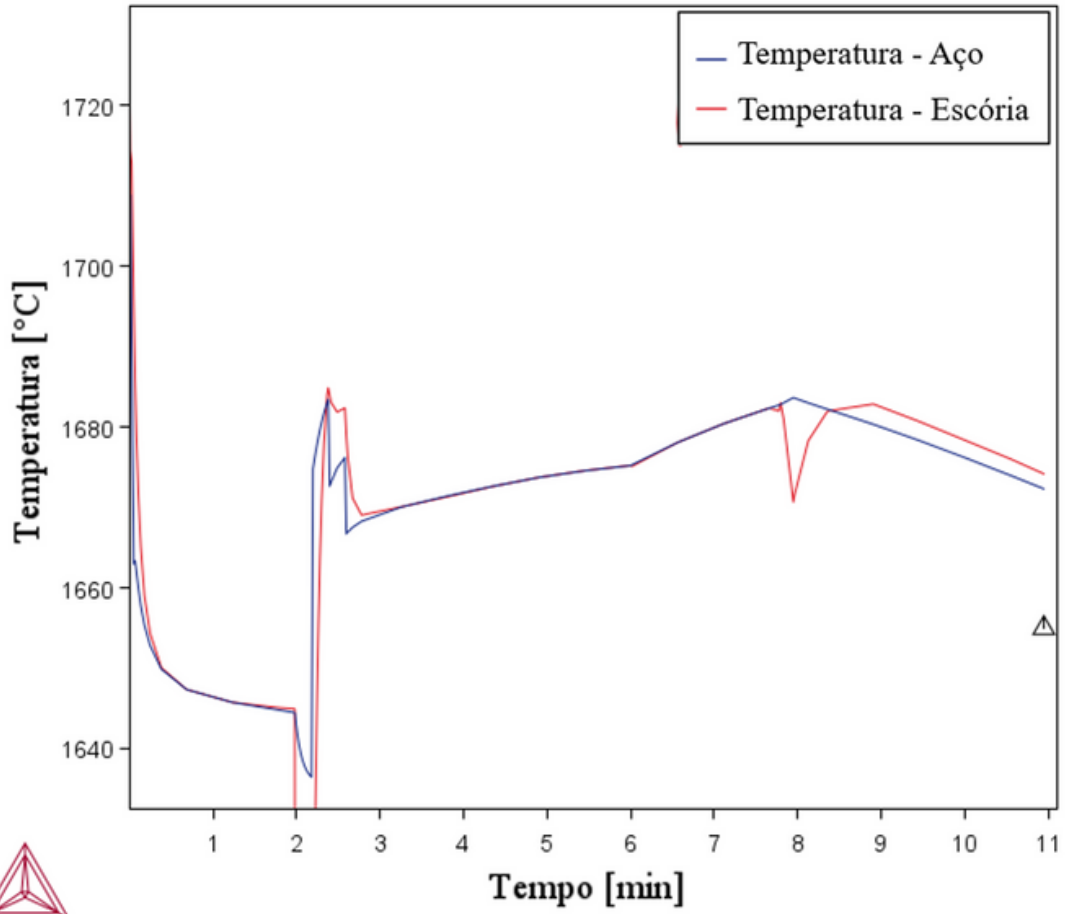
Corrida 3166



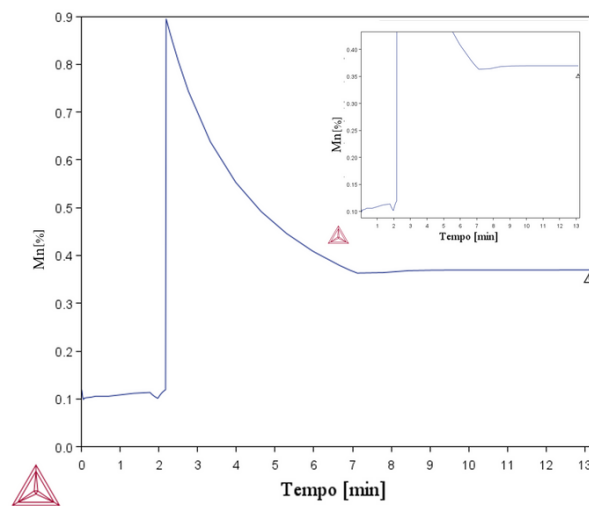
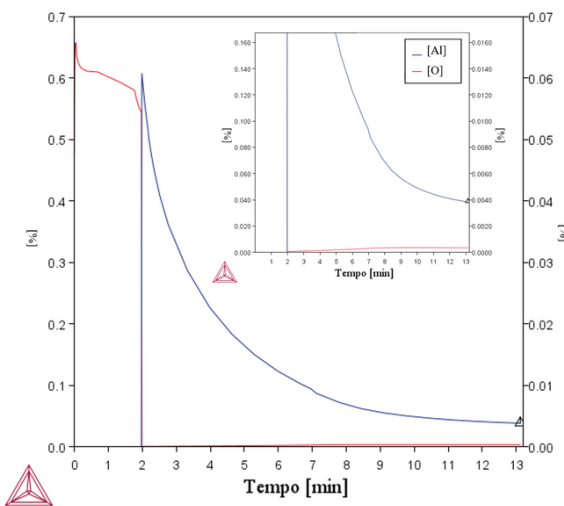
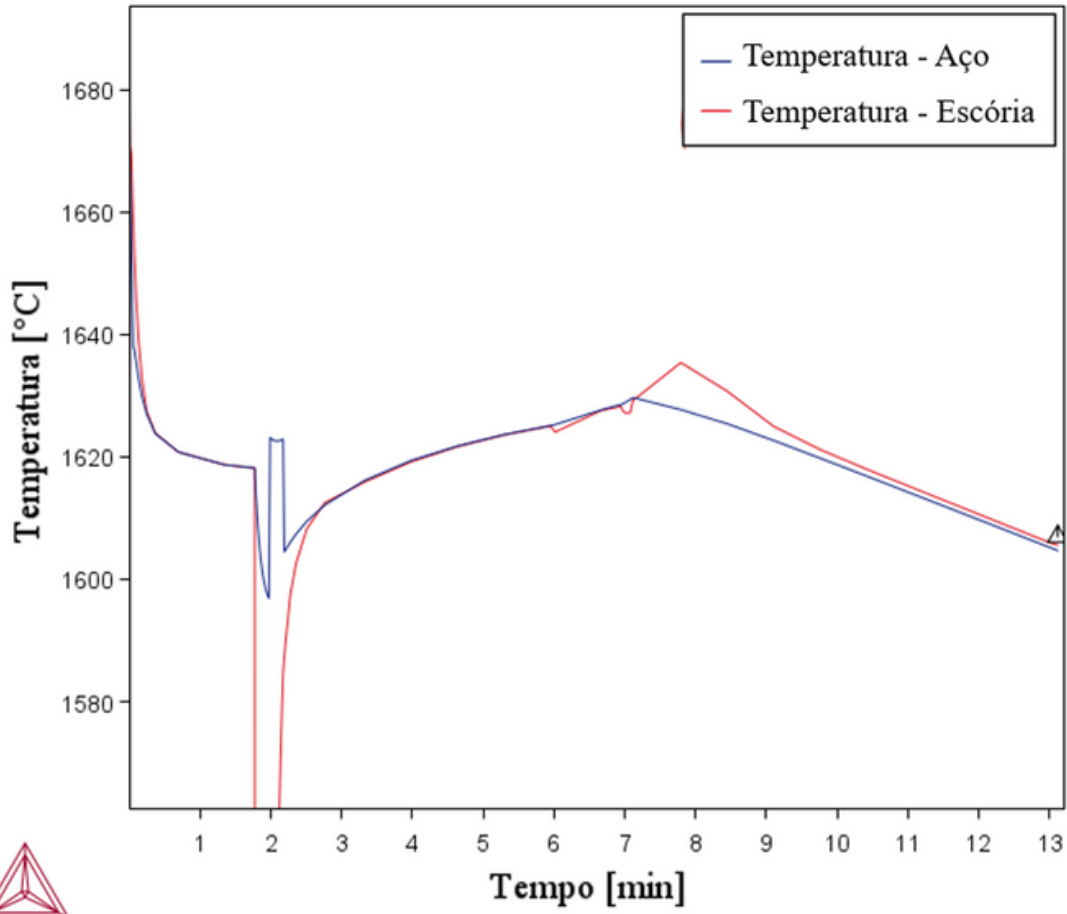
Corrida 1206



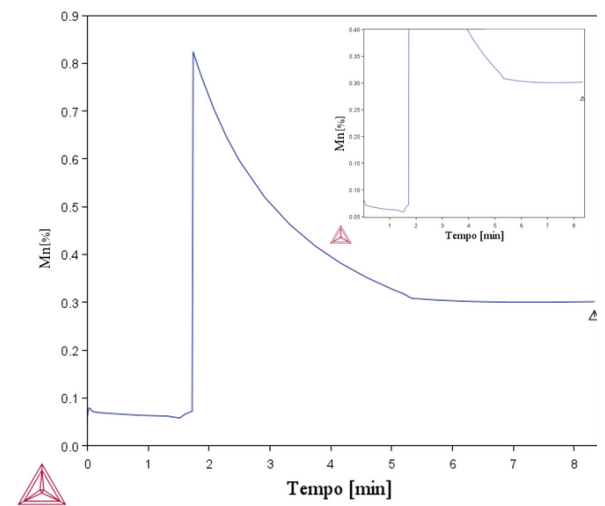
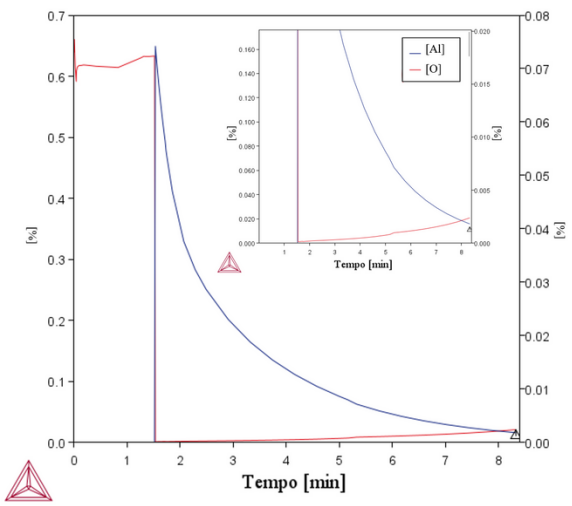
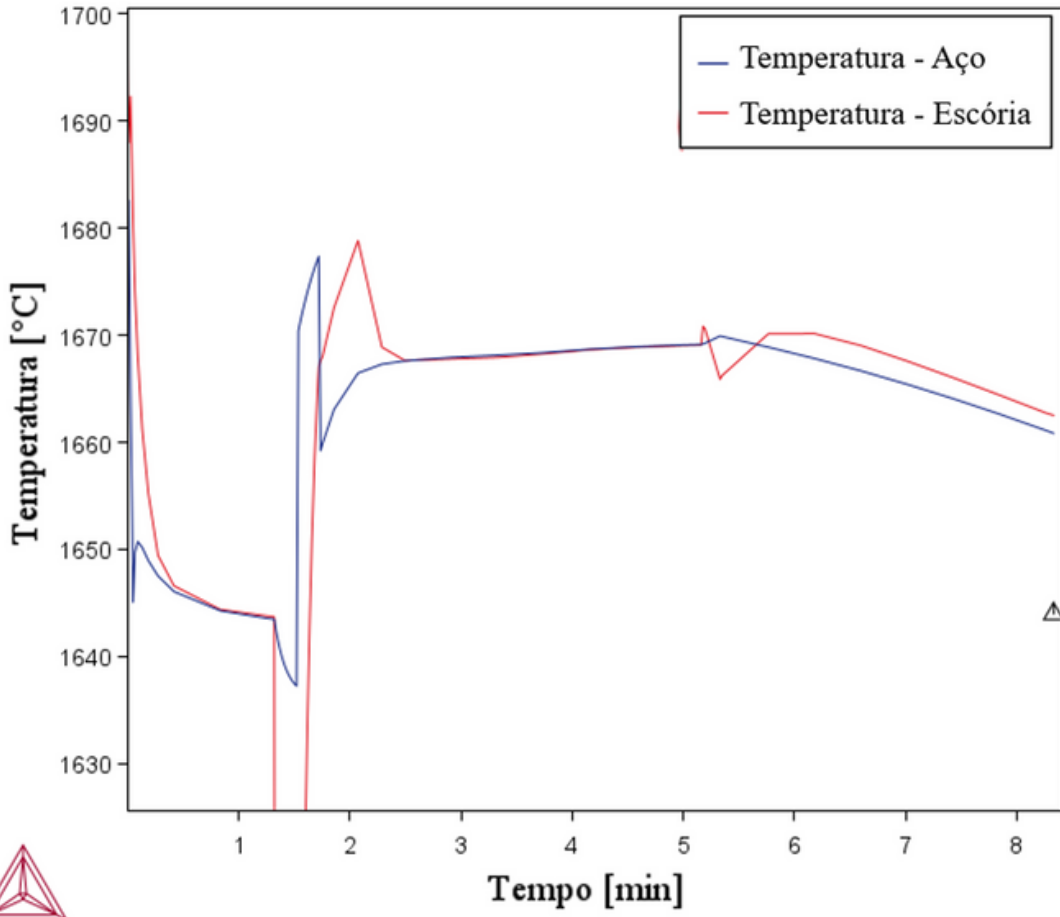
Corrida 1208



Corrida 1209



Corrida 1222



Corrida 1232

