



FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS



FARLEI RODRIGUES DA SILVA

**PROCEDIMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO LABORATORIAL E
AVALIAÇÃO EM CAMPO DO DESEMPENHO DOS CONCRETOS
REFRATÁRIOS PROJETADOS EM TAMPAS DE CARRO TORPEDO
NA DESSULFURAÇÃO DE GUSA**

VOLTA REDONDA

2024

PROCEDIMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO LABORATORIAL E AVALIAÇÃO EM CAMPO DO DESEMPENHO DOS CONCRETOS REFRATÁRIOS PROJETADOS EM TAMPAS DE CARRO TORPEDO NA DESSULFURAÇÃO DE GUSA

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA, como requisito obrigatório para obtenção do título de Mestre em Materiais, sob a orientação do prof. Dr. Sandro Rosa Corrêa, e coorientação do prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago na área de concentração de processamento e caracterização de materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos e linha de pesquisa em materiais Cerâmicos.

Aluno:

Farlei Rodrigues da Silva

Orientador:

Prof. Dr. Sandro Rosa Corrêa

Coorientador:

Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago

VOLTA REDONDA

2024

FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

S586p Silva, Farlei Rodrigues da
Procedimento para caracterização laboratorial e avaliação em campo do
desempenho dos concretos refratários projetados em tampas de carro torpedo na
dessulfuração de gusa. / Farlei Rodrigues da Silva. - Volta Redonda: UniFOA, 2024.

91 p. II

Orientador (a): Prof. Sandro Rosa Corrêa
Coorientador (a): Prof. Roberto de Oliveira Magnago

Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em Materiais, 2024

1. Materiais - dissertação. 2. Altas temperaturas. 3. Concreto refratário. 4.
Cimento. I. Corrêa, Sandro Rosa. II. Magnago, Roberto de Oliveira. III. Centro
Universitário de Volta Redonda. IV. Título.

CDD – 620.1



FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS



FARLEI RODRIGUES DA SILVA

PROCEDIMENTO PARA CARACTERIZAÇÃO LABORATORIAL E AVALIAÇÃO EM CAMPO DO
DESEMPENHO DOS CONCRETOS REFRAATÓRIOS PROJETADOS EM TAMPAS DE CARRO
TORPEDO NA DESSULFURAÇÃO DE GUSA

Orientador: Prof. Dr. Sandro Rosa Corrêa

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE
"MESTRE EM MATERIAIS"

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE MESTRADO
PROFISSIONAL EM MATERIAIS

Roberto de Oliveira Magnago

Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Sandro Rosa Corrêa

Prof. Dr. Sandro Rosa Corrêa
Presidente / UniFOA

Janaina da Costa Pereira Torres de Oliveira

Prof.^a Dr.^a Janaina da Costa Pereira Torres de Oliveira
Examinador interno / UniFOA

Ingrid Russoni de Lima

Prof.^a Dr.^a Ingrid Russoni de Lima
Examinador externo / UFF

Dezembro de 2024.

DEDICATÓRIA

A minha querida mãe, Eliane Rodrigues da Silva que sempre me apoiou em todas as etapas da minha vida, à minha querida esposa Isabel Cristina Delfino Teixeira Rodrigues e minha amada filha Isa Maria Teixeira Rodrigues.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter-me proporcionado essa oportunidade para cumprir mais essa importante etapa em minha vida.

Agradeço a minha esposa e a minha filha por todo apoio, incentivo e parceria durante essa trajetória. A minha mãe por confiar em minhas tomadas de decisões e estar sempre orando por mim.

Ao meu orientador, Prof. Sandro Rosa Corrêa, que confiou no meu trabalho sempre me apoiando e incentivando de forma incansável, tornando-se um grande companheiro, direcionando-me na minha vida profissional e acadêmica.

Agradeço aos técnicos profissionais da UniFOA que forneceram todo suporte e apoio na realização dos ensaios aqui apresentados, ao meu grande amigo Dirceu, por ter me auxiliado com seu conhecimento.

EPÍGRAFE

“Creio para entender e entendo para
crer.” (Santo Agostinho).

SILVA, F. R. Avaliação de concretos refratários em tampas de carro torpedo: procedimentos laboratoriais e de campo na dessulfuração de gusa. 2024. Dissertação (Mestrado Profissional em Materiais) – Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, 2024.

RESUMO

Os equipamentos utilizados no processo siderúrgico, dessulfuração de gusa, trabalham em altas temperaturas e condições severas. Para que os equipamentos suportem tal situações, faz necessário que eles sejam revestidos com materiais refratários, pois apresentam boas propriedades como: resistência ao dano por choque térmico, resistência a degradação química, resistência mecânica em altas temperaturas, resistência a erosão e a brasão por agentes físicos diversos, condutividade térmica e permeabilidade sendo ela alta ou baixa. O presente trabalho teve como objetivo a caracterização de dois concretos refratários de projeção que foram aplicados em superfície de chapas metálicas com intuito de reduzir a aderência de ferro gusa (cascão), durante o processo de dessulfuração de gusa. Os ensaios utilizados para caracterização foram, análise química por fluorescência de raios-x, difração de raios-x. Os resultados mostraram que os materiais recebidos são concretos refratários convencional do tipo sílico-aluminosos. Entretanto, o material (A) ficou mais quebradiço soltando em placas, facilitando a limpeza o que proporcionou maior agilidade com a utilização somente da ferramenta alavanca. Já o material (B) apresentou de forma mais desfarelada durante sua remoção, o que precisou de mais recursos de ferramentas e maior tempo para sua limpeza total.

Palavras-chave: Altas temperaturas, Concreto refratário, Cimento.

SILVA, F. R. Evaluation of refractory castables in torpedo car covers: laboratory and field procedures in pig iron desulfurization. 2024. Dissertation (Professional Master of Material) – Fundação Oswaldo Aranha, Centro Universitário de Volta Redonda, Volta Redonda, 2024.

ABSTRACT

The equipment used in the steelmaking process, pig iron desulfurization, works in high temperatures and severe conditions. In order for the equipment to withstand such situations, it is necessary that they be coated with refractory materials, as they have good properties such as: resistance to damage by thermal shock, resistance to chemical degradation, mechanical resistance at high temperatures, resistance to erosion and to abrasion by agents. physical, thermal conductivity and permeability being it high or low. The present work had as objective the characterization of two refractory castables that were applied in the surface of metallic plates in order to reduce the adhesion of pig iron (shell) during the process of desulfurization of pig iron. The tests used for characterization were chemical analysis by x-ray fluorescence, x-ray diffraction. The results showed that the materials received are conventional refractory castables of the silico-aluminous type. However, material (A) became more brittle, coming off in sheets, making cleaning easier, which provided greater agility with the use of only the lever tool. Material (B) was more crumbly during removal, which required more tools and more time for complete cleaning.

Keywords: Pig iron desulfurization, Refractory concrete, Cement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exportação indireta do aço	21
Figura 2. Fluxo de produção do aço	23
Figura 3: Regenerador	26
Figura 4: Casa dos silos	27
Figura 5: Pernas de gás / Daw comer	28
Figura 6: Lavagem de gás.....	28
Figura 7: Casa de corrida.....	29
Figura 8: Estação de dessulfuração de gusa.....	31
Figura 9: Lança refratária de dessulfuração	33
Figura 10: Tampa refratária	33
Figura 11: Tampa refratária em operação.....	34
Figura 12: Refratários conformados	37
Figura 13: Diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	40
Figura 14: Sistemas de aplicação de concretos refratários	41
Figura 15: Máquina de projeção <i>gunite</i>	41
Figura 16: Máquina de projeção (<i>shotcrete</i>)	42
Figura 17: Fluxograma	44
Figura 18: Materiais (A) e (B) conforme recebido	45
Figura 19: Confeccção das chapas metálicas.....	47
Figura 20: Chapas projetadas	47
Figura 21: Adequação da tampa refratária	48
Figura 22: Adequação da tampa refratária	49
Figura 23: Máquina de projeção de concreto refratário	49

Figura 24: Aplicação do concreto refratário pelo método <i>gunning</i>	50
Figura 25: Concreto refratário aplicado com 30mm de espessura	51
Figura 26: Limpeza da tampa com pá mecânica	53
Figura 27: A Limpeza da tampa com O ₂ utilizando a vara de Oxiflame.....	53
Figura 28: Moagem das amostras.....	55
Figura 29: Pesagem das amostras.....	56
Figura 30: A prensagem das amostras.....	56
Figura 31: Pastilhas das amostras	57
Figura 32: Fluorescência de Raios x	58
Figura 33: Difratorômetro de Raio x.....	59
Figura 34: Porta amostra material A.....	60
Figura 35: Porta amostra material B.....	60
Figura 36: Equipamento STA <i>Simultaneous Thermal Analyzer</i>	62
Figura 37: Quarteamento das amostras.....	63
Figura 38: Pesagem das amostras.....	64
Figura 39: Homogeneização do concreto refratário.....	65
Figura 40: Formas	65
Figura 41: Corpos de prova prismático.....	66
Figura 42: Forno QUIMIS	67
Figura 43: Termovisor	67
Figura 44: Máquina de ensaio EMIC	68
Figura 45: Microscópio eletrônico de varredura	70
Figura 46: Microscópio eletrônico de varredura (laboratório do UniFOA).....	70
Figura 47: Cascão sobre o material projetado na chapa de teste	72

Figura 48: Material projetado com cascão após a limpeza.....	73
Figura 49: Cascão sobre o material projetado.....	74
Figura 50: Limpeza do material.....	75
Figura 51: Tampa refratária após 8 horas de operação	76
Figura 52: Cascão sobre o material projetado	77
Figura 53: Limpeza do material.....	78
Figura 54: Material A - Al_2O_3 e SiO_2	80
Figura 55: Material B - Al_2O_3 e $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	80
Figura 56: Análise térmica da amostra A (TGA)	82
Figura 57: Análise térmica da amostra B (TGA)	83
Figura 58: Resultados da resistência na flexão em três pontos.....	85
Figura 59: Corpos de provas após ruptura	86
Figura 60: Análise de microestrutura das amostras.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais produtores de aço 2018 e 2019.....	22
Tabela 2. Dados técnicos fornecidos pelo fabricante: propriedades químicas.....	45
Tabela 3. Dados técnicos fornecidos pelo fabricante: propriedades físicas.....	46
Tabela 4. Dados de aplicação dos materiais A e B.....	51
Tabela 5. Dados da segunda aplicação dos materiais A e B.....	52
Tabela 6. Parâmetros para o ensaio (FRX).....	57
Tabela 7. Parâmetros para o ensaio de (DRX).....	59
Tabela 8. Parâmetros do ensaio de (TGA).....	62
Tabela 9. Quarteamento das amostras A e B.....	63
Tabela 10. Parâmetros do ensaio MEV.....	71
Tabela 11. Dados obtidos pela fluorescência de raios x.....	79
Tabela 12. Resultados de decomposição termogravimétrica das amostras.....	83
Tabela 13. Resultados para resistência na flexão em três pontos	85

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Classe quanto à natureza química e mineralógica dos constituintes.....	35
Quadro 2. Classe quanto à forma.....	36

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.....	68
----------------	----

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Memat	Mestrado Profissional em Materiais

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 A IMPORTÂNCIA DO AÇO PARA NOSSA SOCIEDADE.	20
1.2 OBJETIVOS.....	23
1.2.1 Objetivos Gerais	23
1.2.2 Objetivos Específicos	23
1.3 JUSTIFICATIVA.....	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 ALTO-FORNO.	25
2.1.1 Regeneradores	25
2.1.2 Casa dos Silos	26
2.1.3 Lavagem de gás	27
2.1.4 Casa de corrida	29
2.1.5 Controle do teor de (S) enxofre no ferro gusa	30
2.1.6 Dessulfuração do ferro gusa	31
2.1.7 Dessulfuração do ferro gusa em carro torpedo	32
2.1.8 Refratários	34
2.1.9 Quanto a natureza química e mineralógica dos constituintes	35
2.1.10 Materiais refratários classificação quanto sua forma física	36
2.1.11 Monolíticos	37
2.1.12 Concretos refratários	38
2.1.13 Aplicações dos concretos refratários	38
2.1.14 Mulita	38
2.1.15 Técnicas de aplicação de concretos refratários	40

2.1.16	Projeção via seco (DRY GUNNING)	41
2.1.17	Projeção via úmido (shotcrete)	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	MATERIAIS COMO RECEBIDO	45
3.2	TESTES INDUSTRIAIS	46
3.2.1	Confecção de chapas metálicas para recebimento dos concretos refratários	46
3.2.2	Preparação da tampa	48
3.2.3	Aplicação do concreto refratário	49
3.3	TESTES LABORATORIAIS	54
3.3.1	Fluorescência de Raios x	54
3.3.2	Difração de Raios x	58
3.3.3	Análise Térmica gravimétrica (TGA)	61
3.3.4	Preparação das amostras para confecção dos corpos de prova conformado	63
3.3.4.1	Tratamento térmico dos corpos de prova	66
3.3.5	Ensaio de resistência mecânica flexão	67
3.3.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	68
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
4.1	TESTES INDUSTRIAIS	72
4.2	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	78
4.2.1	Difração de raio x (DRX)	79
4.2.2	Análise termogravimétrica (TGA)	80
4.2.3	Ensaio de resistência mecânica flexão a três pontos	84
4.2.4	Microscopia eletrônica da varredura (MEV)	86

5.CONCLUSÕES.....	88
6. TRABALHOS FUTUROS	89
7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	90
ANEXO I.....	93
ANEXO II.....	95

1 INTRODUÇÃO

1.1. A IMPORTÂNCIA DO AÇO PARA NOSSA SOCIEDADE

O aço é um componente importante para a economia, pois é utilizado em uma vasta gama de indústrias, desde a construção civil até a fabricação de automóveis, maquinários e equipamentos diversos. Em fevereiro de 2021, as siderúrgicas brasileiras produziram cerca de 5,69 mil toneladas do metal. (ACRO CABO, 2019).

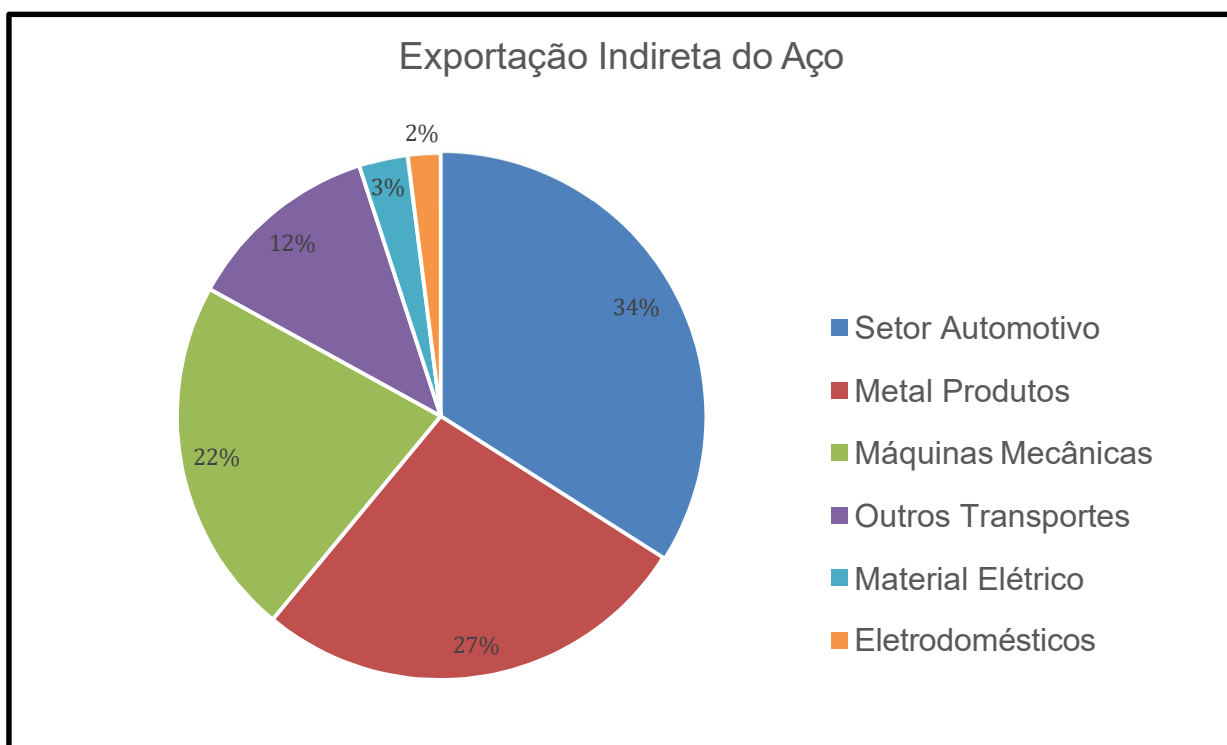
Para a sociedade, os benefícios incluem produtos duráveis, empregos locais, emissões reduzidas e a conservação de matérias-primas para gerações futuras (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2020).

A Oxford Economics, destacou que a indústria siderúrgica gera empregabilidade para 6,1 milhões de pessoas, gerando um impacto em benefício da sociedade, economicamente. A indústria do aço mundial vendeu 2,5 trilhões de produtos, e criou US \$500 bilhões de valor agregado neste mesmo período. A maior parcela das exportações indiretas de aço está demonstrada na, figura 1 sobre a exportação indireta do aço. (SCHRAMA et al., 2017).

De acordo com a World Steel Association, podemos descrever os itens da figura 1 da seguinte forma:

- Setor automotivo: carros, peças e veículos comerciais;
- Metal produtos: caldeiras e instalações de caldeiraria, aço estrutural, móveis de metal, latas, caixas de metal, tonéis, tanques e tambores;
- Máquinas mecânicas: máquinas-ferramentas, equipamentos de manuseio mecânico, máquinas de mineração, bombas, equipamento de aquecimento e ventilação, maquinário agrícola e tratores;
- Outros transportes: motocicletas, ferroviário, navios e engenharia marítima, aeronaves;

- Material elétrico: torre de transmissão, transformadores etc.;
- Eletrodomésticos: Refrigeradores, freezers, fogões e microondas.

Figura 1. Exportação Indireta do aço.

Fonte: WORLD STEEL ASSOCIATION, 2015

A participação do Brasil na produção do aço bruto vem crescendo em relação ao mercado mundial, já somos 9º produtor de aço bruto mundial como mostra, a tabela 1 dos principais produtores de aço 2018 e 2019. (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2020).

Tabela 1. Principais produtores de aço 2018 e 2019.

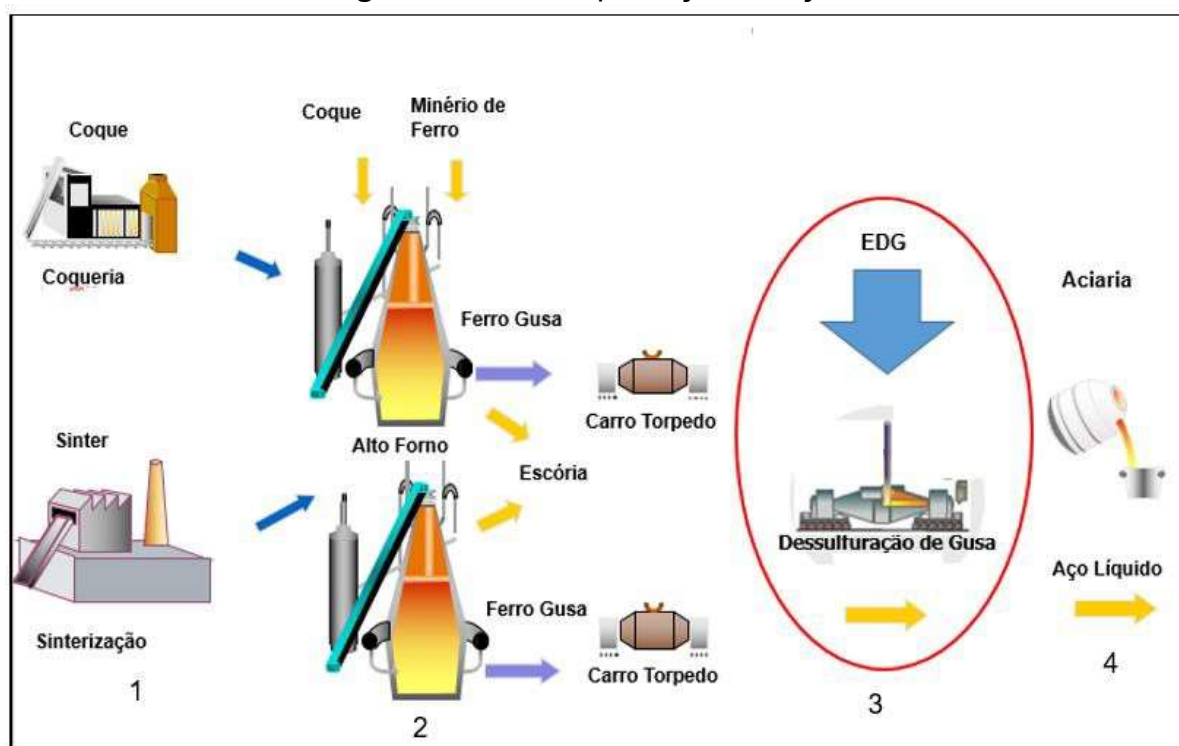
País	2019		2018	
	Classificação	Milhões Toneladas	Classificação	Milhões Toneladas
China	1	996.3	1	920.0
Índia	2	111.2	2	109.3
Japão	3	99.3	3	104.3
Estados Unidos	4	87.8	4	86.6
Rússia	5	71.9	5	72.1
Coréia do Sul	6	71.4	6	72.5
Alemanha	7	39.7	7	42.4
Peru	8	33.7	8	37.3
Brasil	9	32.2	9	35.4

Fonte: World Steel Association, 2020.

De acordo com Mourão (2008), existem 3 rotas tecnológicas para produção de aço: usinas integradas, usinas semi-integradas e usinas não-integradas. Este trabalho foi realizado em uma usina integrada. Usinas integradas são empresas de grande porte que realizam as quatro etapas do processo produtivo: redução, refino, lingotamento e laminação. As etapas de fabricação do aço podem ser classificadas conforme o fluxo de produção da figura 2, que são: produção de matéria prima (1), redução do minério (2), estação de dessulfuração (3), refino do aço em aciarias (4). (MOURÃO, 2008).

Vale destacar na figura 2, a etapa de dessulfuração do gusa que foi a etapa em que o trabalho foi desenvolvido.

Figura 2. Fluxo de produção do aço.



Fonte: MOURÃO (2008)

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivos gerais

O objetivo deste trabalho é caracterizar as amostras de concreto refratários utilizados. Determinar o melhor refratário e desenvolver um procedimento para avaliação do grau de dificuldade de remoção de cascão em tampas de carros torpedo, após a aplicação de concreto refratário antiaderente, através do processo de projeção convencional (*gunning*).

1.2.2. Objetivos específicos

Para execução desse trabalho foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Fazer teste de aderência com dois concretos refratários de diferentes características.
- Desenvolver uma metodologia para caracterização laboratorial e compará-la aos testes em campo da eficiência em remover o cascão

da tampa de dessulfuração após a aplicação do concreto refratário.

- Realizar projeção de concretos refratários a altas temperatura em indústrias como siderurgia.
- Ideais para reparos rápidos em estruturas refratárias, permitindo a aplicação eficiente e a rápida retomada das operações.
- Contribuir para o isolamento térmico de equipamentos, ajudando a manter a eficiência energética e a segurança operacional.
- Aplicação em superfícies complexas e de difícil acesso, garantindo uma cobertura uniforme e aderência adequada.

1.3. JUSTIFICATIVA

A realização deste trabalho permitirá as seguintes melhorias na operação da dessulfuração:

- Diminuir o esforço físico dos colaboradores na remoção de cascão em tampas de carros torpedo;
- Retirar o uso de pá mecânica para auxílio na remoção de cascão em tampas de carros torpedo e disponibilizar a mesma para outras atividades;
- Retirar o uso do processo de oxicorte para remoção de cascão em tampas de carros torpedo;
- Aumentar a vida útil das tampas de carros torpedo, uma vez que elas sofrem um grande impacto quando utilizado a pá mecânica e o processo de oxicorte para remoção do cascão.
- Reduzir o atraso de entrega do ferro-gusa para o processo de fabricação do aço na aciaria, devido à demora na limpeza das tampas do sistema de dessulfuração de carro torpedo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ALTO-FORNO

O alto-forno é o mais antigo (mais de 700 anos) dos vários reatores que estão sendo usados nas siderúrgicas para a produção de ferro gusa. O alto-forno é um reator complexo de contracorrente de alta temperatura e tem a forma cilíndrica no qual materiais contendo ferro (minério, sinter/pelota) e coque são carregados alternadamente no topo para criar uma carga em camadas no alto-forno. O ar pré-aquecido é soprado na parte inferior do alto-forno através das ventaneiras. Este ar quente reage com o coque para produzir gases redutores e a carga de minério descendente (óxidos de ferro) é reduzida por esses gases e a carga é fundida para produzir o ferro gusa. Os produtos líquidos (ferro gusa e escória) são drenados do alto-forno em determinados intervalos através dos furos de gusa localizado na sala de corridas. (SATYENDRA, 2015).

Equipamentos principais utilizados no processamento de ferro gusa de um alto-forno:

2.1.1. Regeneradores

Os regeneradores têm a função de pré-aquecer o ar a ser soprado nos altos-fornos a uma temperatura típica entre 1000 a 1300 °C de modo a reduzir o consumo de combustíveis na produção de ferro gusa, reduzindo o custo de produção (GEERDES et al., 2015). A figura 3 mostra o regenerador.

Figura 3. Regenerador



Fonte: Primetals Technologies, 2024

2.1.2. Casa dos silos

Os materiais da carga e o coque são colocados na casa dos silos. Os materiais são peneirados antes de serem pesados para descarga no alto-forno. A casa dos silos é operada automaticamente onde os materiais da carga e o coque são levados ao topo do alto-forno, e descarregados para o interior do alto-forno em camadas separadas de carga de minério e coque (GEERDES et al., 2015). A figura 4 mostra a casa de silos.

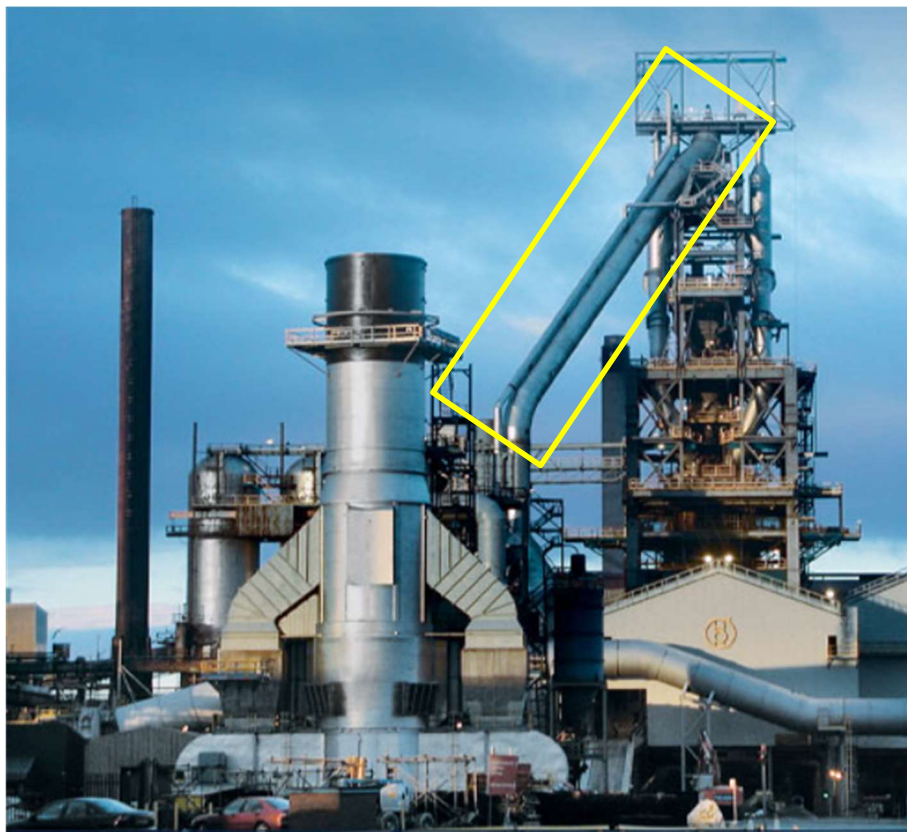
Figura 4. Casa dos silos

Fonte: Primetals Technologies (2004)

2.1.3. Lavagem de gás

O gás do topo sai do alto-forno pelos coletores ascendentes, sendo direcionados para as pernas de gás, e direcionado em um tubo central chamado de *Dawn comer* conforme figura 5 até o coletor de pó. Quando o gás de topo contém muitos finos (partículas pequenas), ele é tratado para evitar a emissão de substâncias prejudiciais ao meio ambiente através da passagem por um coletor de pó e depois por um sistema de lavagem (GEERDES et al., 2015). A figura 6 mostra os equipamentos de coleta e lavagem de gás.

Figura 5. Pernas de gás/Dawn comer.



Fonte: Primetals Technologies (2004)

Figura 6. Lavagem de gás



Fonte: Primetals Technologies (2004)

2.1.4. Casa de corrida

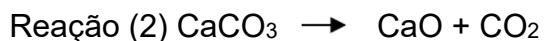
O ferro gusa e a escória se concentram no cadinho do alto-forno, e seu vazamento ocorre na casa de corrida e são coletados em carros torpedos ou panelas. (GEERDES et al., 2015). Na figura 7 observamos o vazamento de gusa num carro torpedo.

Figura 7. Casa de corrida



Fonte: Primetals Technologies (2004)

No alto-forno, normalmente 2,5 a 3,5 kg/t (ferro gusa) de enxofre são introduzidos por meio da entrada de matéria-prima. Cerca de 80 a 90% do enxofre entra no processo por meio do coque. No entanto, em usinas siderúrgicas que adicionam grande quantidade de carvão pulverizado ou óleo combustível, cerca de 45% do enxofre pode ser adicionado através desses combustíveis. O minério contribui com cerca de 10% da entrada de enxofre. Normalmente, cerca de 90% do enxofre também é removido durante o processo de produção do ferro gusa no interior do alto-forno. Isso acontece principalmente por meio da escória e cerca de 2 a 3% por meio de poeira e gás residual, como SO_2 e H_2S . Apenas 10 a 11% do enxofre inicial no material carregado acaba no ferro gusa. No alto-forno, parte do enxofre (sulfetos e sulfatos) se dissolvem no ferro gusa e a maior parte do enxofre dissolvido é removida pela cal presente na escória via reação (1). A calcinação do calcário reação (2) é altamente endotérmica. (SCHRAMA et al., 2017).



Isso significa que quando mais calcário é carregado no alto-forno, a fim de aumentar a basicidade, também mais coque deve ser adicionado para compensar a perda de energia/temperatura. Uma regra prática é que, no alto-forno, 100 kg de calcário extra precisam ser compensados por 25 a 35 kg de coque. Com o coque extra, também é adicionado enxofre extra ao alto-forno. Portanto, é mais eficiente remover os últimos 10% do processo de enxofre posteriormente na fabricação de aço na dessulfuração na aciaria. (SCHRAMA et al., 2017).

A composição da escória de alto-forno tem influência muito importante em suas características físico-químicas que afetam o grau de dessulfuração, estabilidade operacional, manuseio da escória, consumo de coque, permeabilidade do gás, transferência de calor, produtividade do ferro gusa e sua qualidade. As propriedades da escória mais afetadas são a viscosidade, capacidade de sulfureto, capacidade alcalina e temperatura líquidos. O aumento de alumina Al_2O_3 no minério de ferro não afeta apenas a resistência mecânica do sinter, mas também suas características em altas temperaturas na zona coesiva. A concentração de Al_2O_3 na escória é considerada um fator que degrada a sua fluidez e aumenta a temperatura do líquido. A escória de alta alumina possui alta viscosidade para uma basicidade constante (CaO/SiO_2). No entanto, com um aumento dos óxidos básicos e da temperatura acima da temperatura líquidos da escória, a viscosidade da escória de alta alumina diminui em certa medida. A escória de alta alumina tem maior tendência à redução do silício e há tendência ao aumento do teor de silício no ferro gusa. O teor de enxofre do ferro gusa tende a aumentar com o aumento do teor de alumina da escória. Consequentemente, a escória de alta alumina contribui para uma dessulfuração menos eficiente. (SATYENDRA, 2015).

2.1.5. Controle do teor de (S) enxofre no ferro gusa

Segundo World Steel, tendo em vista, da crescente demanda de aços de alta qualidade para várias aplicações, a indústria siderúrgica enfrenta problemas para suprir as especificações extremamente severas, (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2015). Devido a esse cenário, as indústrias, para continuarem competitivas, estão

melhorando a qualidade dos seus produtos através de remoção das impurezas do aço a valores extremamente baixos, e isso inclui o percentual de enxofre. O enxofre é prejudicial para a ductilidade, tenacidade, conformabilidade, soldabilidade e resistência à corrosão. A remoção desta impureza no tratamento primário do ferro gusa ocorre principalmente nas estações de dessulfuração de gusa, planta onde é realizado a remoção do enxofre do ferro gusa através da injeção pneumática de agentes dessulfurantes. Figura 8 mostra a estação de dessulfuração do ferro gusa em carro torpedo de uma usina siderúrgica.

Figura 8. Estação de dessulfuração de gusa



Fonte: INFOMET (2021)

2.1.6. Dessulfuração do ferro gusa

Mourão (2008), informa que a dessulfuração de gusa é uma etapa posterior ao alto-forno que consiste na retirada do enxofre do ferro gusa utilizando um agente dessulfurante que pode ser o óxido de cálcio (cal), carbureto de cálcio (CaC_2) magnésio ou uma mistura de várias substâncias com porcentagem definidas. Os principais processos de dessulfuração de gusa são: método gasal, injeção em panela, (KR) *Kambara Reactor* e injeção em carro torpedo que será o enfoque deste trabalho. (MOURÃO, 2008).

2.1.7. Dessulfuração do ferro gusa em carro torpedo

Inicialmente nas décadas de 1960 e 1970, a dessulfuração do ferro gusa ocorria nos carros torpedo que transportavam o ferro gusa do alto-forno para a aciaria. Durante a dessulfuração em carro torpedo, o reagente é injetado no ferro gusa por meio de uma lança refratária de dessulfuração exemplificada na figura 9, com injeção de nitrogênio como gás de arraste, (SCHRAMA et al., 2017). Para a escolha do material do revestimento refratário da lança, utilizam-se alguns materiais, como: alumina em alto teor, dolomita queimada, cromo magnésia ou magnésia. O tipo de lança e do material refratário que a constitui a lança influencia significativamente no desempenho do sistema de dessulfuração, bem como a profundidade de imersão da lança no banho. A lança é composta de um tubo metálico com revestimento refratário e apresenta vários modelos e dimensões do orifício de saída do material. (GHOSH, 2001).

No mesmo processo é utilizado uma tampa refratária nova que está pronta para entrar em operação, figura 10. Ela é constituída por uma estrutura metálica que serve como ancoragem e moldagem do concreto refratário para suportar as exigências operacionais do processo de dessulfuração. Os principais mecanismos de desgaste do material refratário da tampa são choque térmico e corrosão.

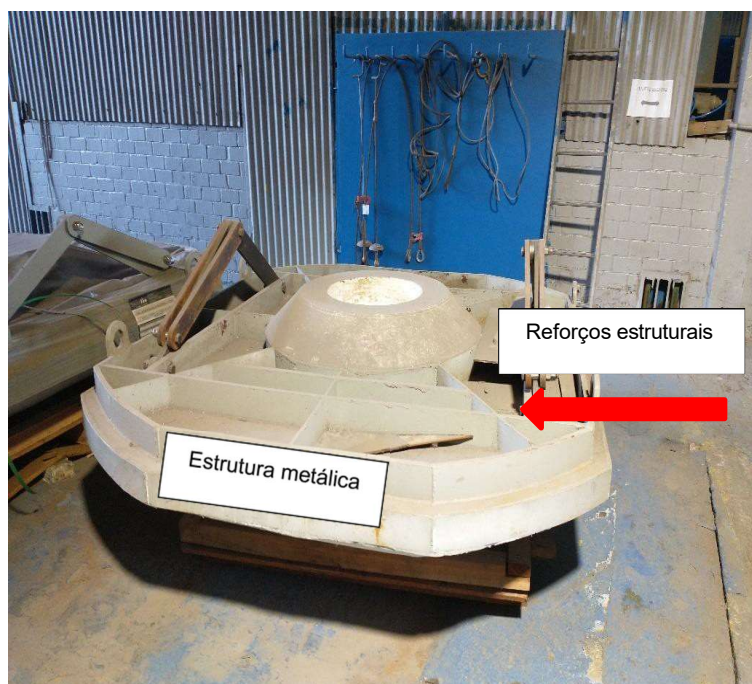
Ao entrar no processo de dessulfuração a tampa refrataria fica suspensa na coifa de cada estação de dessulfuração, com a finalidade de vedar a boca do carro torpedo e evitar que o ferro gusa seja projetado para fora do mesmo durante o processo de dessulfuração. A figura 11 mostra a tampa refrataria na sua situação real, com alguns ciclos de operação com uma visão inferior. O cascão que adere na tampa refratária é proveniente do processo, atingindo a parte metálica superior da tampa refratária, acumulando nos espaços existentes entre os reforços estruturais. Este material vai se acumulando durante o processo de dessulfuração, e em alguns momentos sendo necessário a utilização de uma pá mecânica para realização da limpeza na tampa refratária.

Figura 9. Lança refratária de dessulfuração.



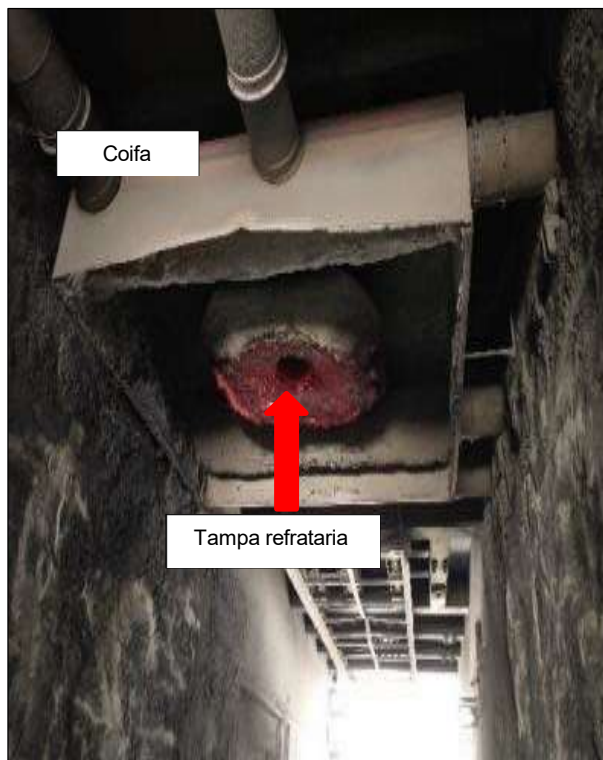
Fonte: *Primetals Technologies* (2004)

Figura 10. Tampa refratária.



Fonte: Autor (2023)

Figura 11. Tapa refratária em operação



Fonte: Autor (2023)

2.1.8. Refratários

De acordo com a NBR 8826 (ABNT, 2014), refratário é um material cerâmico natural ou artificial, conformado ou não, geralmente não metálico, que retém a forma física e a identidade química, quando submetido a altas temperaturas. São produtos utilizados em uma vasta gama de indústrias com processos que envolva temperaturas.

Os refratários são utilizados nas indústrias petroquímica, do cimento, do vidro, siderúrgicas e outras onde a necessidade de propriedades térmicas e outras mais específicas como resistência à corrosão, abrasão e choque térmico são importantes.

Estes materiais estão divididos quimicamente em 5 categorias distintas: aluminosos, básicos, silicosos, sílico-aluminosos e especiais. Também são classificados em função do seu estado físico em moldados ou monolíticos e, conforme sua massa específica, em densos ou isolantes. A escolha do refratário ideal para cada aplicação depende, entre outros fatores, da temperatura do processo, da agressividade química do meio, das ações físicas, enfim, de qual mecanismo físico-químico é mais predominante. IBAR (2021).

2.1.9. Quanto a natureza química e mineralógica dos constituintes

Conforme a norma NBR 10237 (ABNT, 2014), sob esse aspecto, os materiais refratários estão classificados em função da composição química e mineralógica da matéria-prima que está predominante na mistura que os constitui, quadro 1. As matérias-primas normalmente empregadas na fabricação dos refratários são classificadas em três grupos: ácidas, básicas e neutras. É de suma importância a correta identificação química dos materiais durante a preparação dos refratários, sejam eles moldados ou não. Assim, torna-se necessária fazer uma análise entre o local onde serão instalados (equipamento) e os agentes presentes no processo que poderão causar desgastes, erosão, choques térmicos ou ataques químicos, levando ao colapso do revestimento refratário (LAGE, 2012).

Quadro 1. Classe quanto à natureza química e mineralógica dos constituintes

Grupo	Classe	
Ácidos	Silicosos ou de sílica	$\text{SiO}_2 > 65,0\%$
	Sílico-aluminosos ou de sílica-alumina.	$22,0\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 45,99\%$
Básicos	Magnesianos ou de magnésia	$\text{MgO} > 81,00\%$
	Magnesiano-cromíticos ou de magnésia-cromita	$55,0\% < \text{MgO} < 80,99\%$
	Cromomagnesianos ou de cromita-magnésia	$35,0 < \text{MgO} < 54,99\%$
	Dolomíticos ou de dolomita	$\text{MgO} > 25,0\%$
	De magnésia-carbono	$\text{C} > 0\%$
Neutros	Aluminosos ou de alumina	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 46,0\%$
	De alumina-carbono	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 46,0\% + \% \text{C}$
	De alumina-carbeto de silício-carbono, de silício carbono	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 46,0\% + \% \text{SiC} + \% \text{C}$
	Aluminosos-cromíticos ou de alumina-	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 46,0\% + \% \text{Cr}_2\text{O}_3$
	Cromíticos ou de cromita	$\text{Cr}_2\text{O}_3 > 25,0\%$
	De carbono	Eletrografite $> 0\%$
	Grafiticos ou de grafita	$\% \text{Grafita conf. Aplicação}$
Especiais	De carbeto de silício	$\text{SiC} > 50,0\%$
	De cordierita	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{MgO}$
	De mulita	$56,0\% < \text{Al}_2\text{O}_3 < 79,0\%$

Fonte: BARROS (2013)

2.1.10. Materiais refratários classificação quanto sua forma física

Segundo a norma ABNT – NBR 10237 (2014) os materiais refratários podem ser classificados sob diversos aspectos. Refere-se à forma física final com que o produto é expedido pelo fabricante. Sob este aspecto, os materiais refratários são classificados conforme o quadro 2, classe quanto a forma. Os refratários conformados são tijolos de diferentes geometrias, formatos especiais ou paralelos e de dimensões definidas mostrado na figura 12. Já os refratários não conformados, cuja forma final será obtida na aplicação do material.

Quadro 2. Classe quanto à forma

Grupo	Classe	
Conformados	Formatos padronizados	Arco
		Cunha
		Paralelos
		Radiais
	Formatos especiais	
Não conformados	Concretos densos e isolantes	
	Massas de socar	
	Massas plásticas	
	Massas de projeção	
	Massas granuladas secas	

Fonte: NBR 10237(ABNT, 2014)

Figura 12. Refratários conformados

Fonte: Autor (2024)

2.1.11. Monolíticos

Os materiais refratários monolíticos são uma mistura de agregados secos cujo processo de fabricação é o mesmo dos refratários moldados, entretanto não passam pelos processos de prensa e queima. Justamente por isso, são materiais com custo relativamente menor quando comparados com os refratários moldados. São utilizados na manutenção e reparação de tijolos refratários já instalados nos equipamentos que sofreram maior desgaste. Exemplos de monolíticos são: argamassas, massas de socar, concretos, massas plásticas etc. São amplamente empregados na indústria siderúrgica devido à facilidade e flexibilidade de instalação, (RAAD, 2008). As razões para o rápido crescimento do monolítico, são sua pronta disponibilidade, instalação mais rápida, fácil e barata e menos juntas de revestimento suscetíveis à corrosão. O sucesso do monolítico é devido aos significativos avanços no tipo e qualidade de seus ligantes, agregados e aditivos, bem como para a inovação em suas técnicas de design e instalação, (LEE et al., 2001).

2.1.12. Concretos refratários

Os concretos refratários são combinações pré-misturadas de grãos refratários, componentes da matriz, agentes de ligação e misturas. A grande maioria dos concretos são fornecido como misturas ensacadas. No ponto de instalação, o concreto é misturado com um líquido (normalmente água) e vibrado, derramado, bombeado ou injetado pneumáticamente no lugar para formar uma forma refratária ou estrutura que se torna rígida devido à configuração hidráulica ou química. A maioria dos concretos refratários usa um cimento de aluminato de cálcio como agente de ligação. (KRIETZ, 2004). Os concretos refratários são classificados pela *American Society for Testing* de acordo com seu teor de CaO em convencional ($\text{CaO} > 2,5\%$), baixo teor de cimento ($2,5\% > \text{CaO} > 1,0\%$), ultrabaixo teor de cimento ($1,0\% > \text{CaO} > 0,2\%$), e sem cimento ($\text{CaO} < 0,2\%$). *American Society for Testing C-401 91*(1995).

2.1.13. Aplicações dos concretos refratários

Os concretos refratários são cada vez mais usados em quase todas as aplicações, como para reparos e revestimento de canais de corrida de ferro gusa e escória em altos-fornos, boca de carro torpedo, painéis de aço em aciarias, revestimentos de tanque, calhas de deslizamento de fornos de reaquecimento, áreas de descarga de fornos de cimento rotativos, fornos de redução direta, tampões de porta de forno de coque, ciclones, linhas de transferência de craqueamento catalítico fluidizado de tampões porosos monolíticos, lanças de dessulfuração e agitadoras de argônio, mais recentemente a fabricação de mortalhas e submersos bicos de entrada para fundição contínua de aço (LEE et al., 2001).

2.1.14. Mulita

A mulita, com composição $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, é uma fase cristalina estável no diagrama de fase binário alumina-sílica. Suas excelentes propriedades como seu baixo coeficiente de expansão térmica, boa resistência ao choque térmico, resistência à fluência, alta estabilidade química e térmica o tornam um excelente material cerâmico para estruturas de alta temperatura. A mulita pode ser sintetizada amplamente por dois métodos, um é o método de processamento tradicional ou convencional e o outro é o método de processamento químico. No método tradicional, a mulita é produzida a partir de alguns minerais de alumina-silicato de ocorrência

natural, como silimanita, caulinita. (VISWABASKARAN et al., 2000).

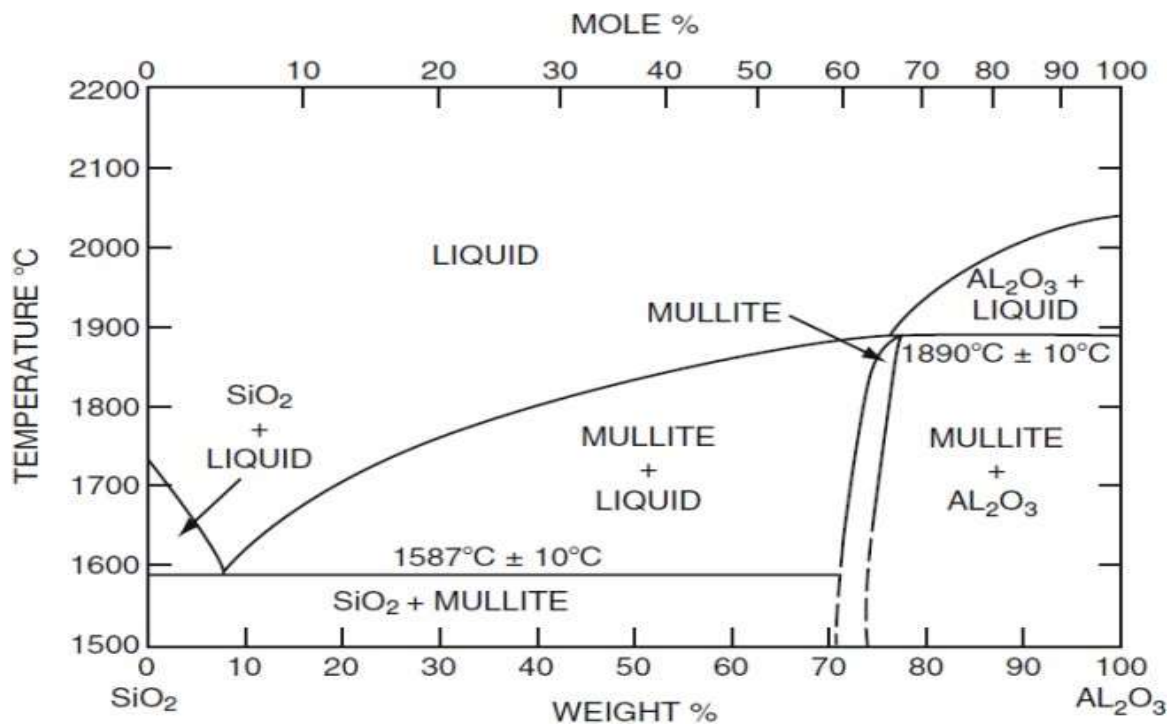
A reação de mulitização começa com a interdifusão de íons alumínio e silício nas interfaces de partículas de Al_2O_3 e SiO_2 . Preferencialmente, os íons provenientes da alumina se difundem para o interior da sílica, desfazendo a sua estrutura e amorfizando a região. Dessa forma, um líquido metaestável de alta viscosidade é gerado, o que acelera a difusão destes óxidos. Conforme a temperatura vai sendo aumentada, mais íons de alumínio são dissolvidos no líquido, e ele se enriquece em alumina, formando a ligação Si–O–Al. A nucleação de mulita se estabelece quando as quantidades de sílica e alumina alcançam a proporção estequiométrica da fase. Conforme a temperatura for elevada, mais íons de alumínio são dissolvidos no líquido silicoso e conseqüentemente, mais mulita será precipitada na estrutura. Até que certo patamar de temperatura for atingido, a dissolução da Al_2O_3 cessa, e o líquido restante que não precipitou em mulita, se mantém na estrutura como fase vítrea residual. Portanto, a utilização de fontes de SiO_2 e Al_2O_3 , ambas reativas, onde a interdifusão dos íons se inicie em baixas temperaturas, antecipa o surgimento da mulita e resulta em maior teor dela e, conseqüentemente, em menor teor de líquido residual para a mesma temperatura de queima (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010).

Desta maneira, pode-se afirmar que quanto maior a quantidade de mulita na estrutura de sistemas sílico-aluminosos, menor será o teor de fase vítrea residual. Pois, boa parte da sílica que não mulitiza durante a queima, permanece na estrutura como um líquido sílico aluminoso. Esse líquido metaestável é o principal responsável pela redução do módulo de ruptura a quente nos concretos refratários. (SCHENEIDER et al, 1994; AKSAY; PASK, 1975; JOHNSON; PASK, 1982).

Depois de muitas visões conflitantes sobre o diagrama Al_2O_3 - SiO_2 , Klug et. al. publicaram seu diagrama de fases SiO_2 - Al_2O_3 em 1987 como mostrado na figura 13. Eles relataram que a mulita derreteu incongruentemente a 1890 °C e mostraram que acima do ponto eutético de 1587 °C, ambos os limites da região da solução sólida da mulita deslocaram-se para um maior teor de alumina. A formação de mulita começa a partir de 58% Al_2O_3 (região rica em sílica) a 75% Al_2O_3 (região rica em alumina) em sistema alumina-sílica. A faixa de solução sólida varia de $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (3:2 mulita estequiométrica) a $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (2:1 mulita respectivamente). O ponto de fusão de sílica e alumina é de cerca de 1700 °C e 2000 °C respectivamente, então quando a mulita está na região rica em sílica; seu ponto de fusão é menor que a mulita na região

rica em alumina. A fusão da mulita é incongruente a 1890 °C, mas esta temperatura pode mudar com a mudança na composição do sistema $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. (DUVAL et al., 2008).

Figura 13. Diagrama de fases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

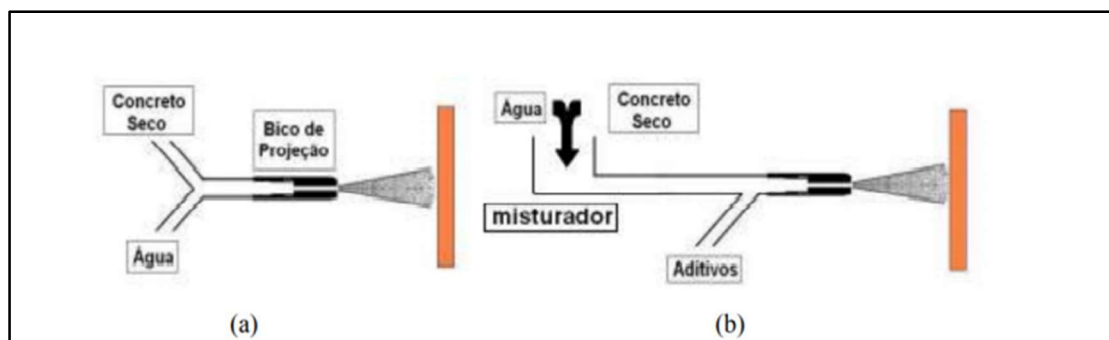


Fonte: KLUG et al, 1987.

2.1.15. Técnicas de aplicação de concretos refratários

Os concretos refratários podem ser aplicados por diversas técnicas, escoamento livre, vibração, socagem e pelas duas técnicas vastamente conhecidas (a) projeção via seco (*dry gunning*) e (b) projeção via úmido (*shotcrete*) figura 14.

Figura 14. Sistemas de aplicação de concretos refratários

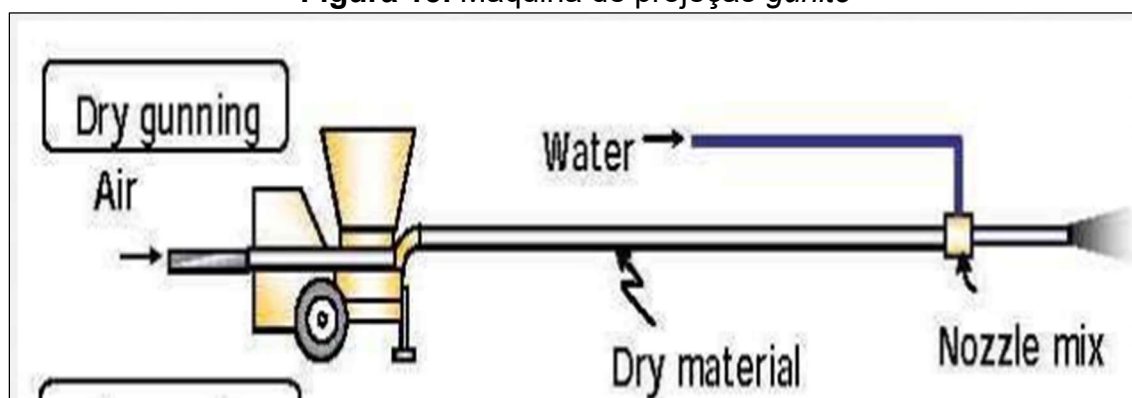


Fonte: Adaptado de (LEE, 1998)

2.1.16. Projeção via seco (*DRY GUNNING*)

No processo de projeção a seco, a formulação da mistura geralmente é seca, mas nem sempre, pré-umedecida com uma pequena quantidade de água para reduzir o pó e iniciar a hidratação do cimento/ligação. A mistura umedecida é carregada em uma máquina de *gunit* figura 15 e transportada por uma mangueira por pressão pneumática. No final da mangueira há um conjunto de bocal onde a água é misturada ao fluxo de ar/refratário e a mistura resultante é projetada no casco do vaso ou no revestimento existente, (KRIETZ, 2004). Este processo possui um índice de rebote que pode chegar a 30% (LEE,1998). De acordo com a ABNT – NBR 8826 (2014), índice de rebote é a relação entre o material refratário aplicado por projeção e o que não adere e cai. Para esse trabalho foi utilizado esta técnica devido a facilidade e a disponibilidade destes equipamentos.

Figura 15. Máquina de projeção *gunit*

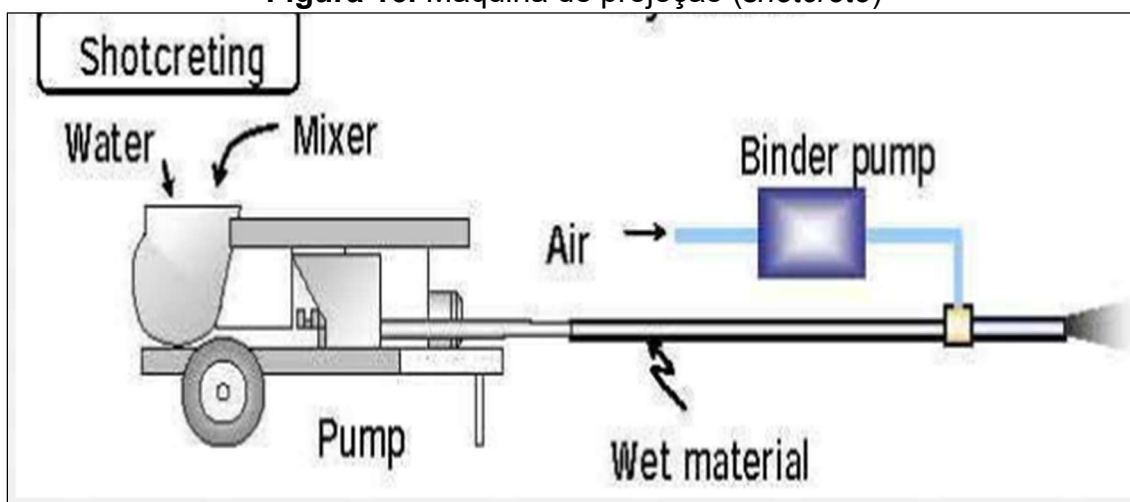


Fonte: MIZUNA.Y. et al,2011

2.1.17. Projeção via úmido (*shotcrete*)

Na década de 1990, outro método de colocação foi desenvolvido para acelerar a colocação de concretos e viabilizando economicamente a aplicação. Chamado de *shotcreting* refratário ou *shotcasting*, ele combina muitos dos benefícios de um concreto misturado corretamente com a velocidade de colocação do projetor figura 16. Neste método, um grande lote de concreto é misturado com a quantidade correta de água e carregado em uma bomba. O concreto é bombeado de forma semelhante ao método usado em aplicações de fundição por bomba. No entanto, no final da mangueira, um conjunto de bico especial é empregado. Nesta montagem, o concreto é misturado com ar comprimido a 0,4-0,5 MPa e uma pequena quantidade de um ativador ou acelerador que inicia um enrijecimento do concreto. A mistura é disparada pneumaticamente na superfície de instalação semelhante ao processo de projeção refratária a seco, (KRIETZ, 2004). Este processo possui um índice de rebote que pode chegar a 5%, (LEE, 1998).

Figura 16. Máquina de projeção (*shotcrete*)

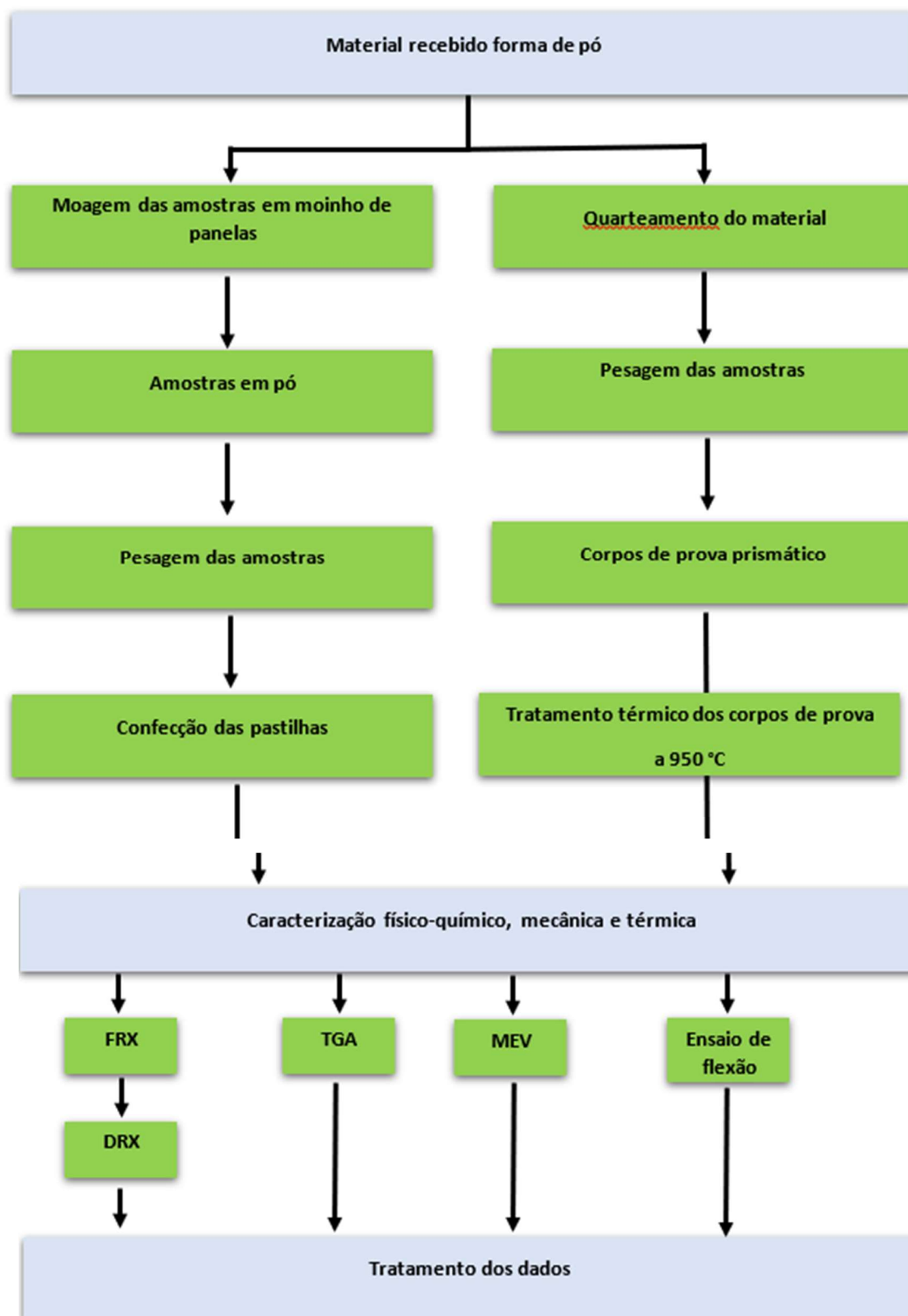


Fonte: MIZUNA.Y. et al, 2011

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho de mestrado foi realizado em tampas refratárias que são utilizadas no processo de dessulfuração de gusa. Neste capítulo são apresentados os materiais, a metodologia dos experimentos que foram utilizados, as técnicas de caracterização necessárias para o desenvolvimento e a técnica de aplicação do material. A figura 17 apresenta um fluxograma dos materiais e métodos utilizados para caracterização físico-química, mecânica e térmica dos materiais.

Figura 17. Fluxograma dos ensaios laboratorial



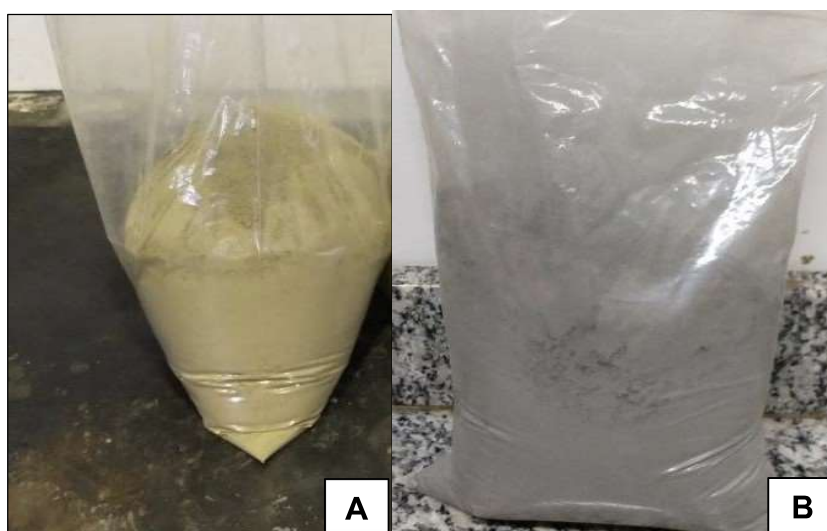
Fonte: Autor (2023)

3.1. MATERIAIS COMO RECEBIDO

Os concretos foram nomeados em (A) e (B) de maneira a preservar o anonimato do fornecedor.

Os concretos utilizados para aplicação na tampa refratária, foi o (A) com baixo teor de cimento e o (B) concreto convencional. Estes materiais são classificados de acordo com o teor de óxido de cálcio (CaO), fase que determina a presença de cimento no material. Os materiais foram recebidos na forma de pó de acordo com a figura 18, em sacos de 25 kg. A tabela 2 e 3 apresenta a ficha de dados técnicos (FDT) dos materiais fornecidos pelo fabricante.

Figura 18. Materiais (A) e (B) como recebido



Fonte: Autor (2023)

Tabela 2. Dados técnicos fornecidos pelo fabricante: propriedades químicas.

Composto (%)	A	B
Al ₂ O ₃	55 a 65	40 a 50
SiO ₂	20 a 25	40 a 45
C	>4	NI
Fe ₂ O ₃	<2	<3
CaO	NI	NI
TiO ₂	<3	<2

NI – NÃO INFORMADO.

Fonte: Fornecedor A

Tabela 3. Dados técnicos fornecidos pelo fabricante: propriedades físicas

Propriedades físicas	A	B
Densidade de massa aparente após tratamento térmico (g/cm ³)	1,9 a 2,2	NI
Porosidade aparente após tratamento térmico (%)	25 a 30	NI
Resistência à compressão a frio após tratamento térmico (MPa)	5 a 10	NI
Força ligante após 110°C (MPa)	NI	4 a 6
Força ligante após 1400°C (MPa)	NI	4 a 6

NI – NÃO INFORMADO.

Fonte: Fornecedor B

3.2. TESTES INDUSTRIAIS

3.2.1. Confeção de chapas metálicas para recebimento dos concretos refratários.

No intuito de termos assertividade nos testes industriais, foram confeccionadas quatro chapas metálicas com as seguintes dimensões, 150 x 150 mm com intuito de simular uma tampa refrataria na condição real.

As chapas foram limpas em suas superfícies com uma lixadeira, para deixá-las totalmente em condições de receber os concretos refratários (A) e (B), conforme demonstrado na figura 19.

Figura 19. Confeção das chapas metálicas.



Fonte: Autor (2023)

Após a confecção e preparação das quatro chapas, sendo duas para o concreto refratário (A) e duas para o (B), elas receberam os materiais através da técnica de projeção via gunning aproximadamente 30 mm espessura, figura 20.

Figura 20. Chapas projetadas



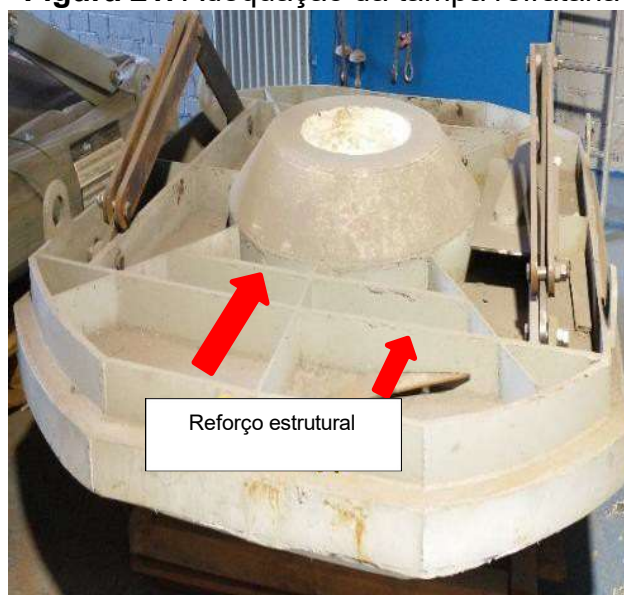
Fonte: Autor (2023)

Após a projeção as chapas sofreram o processo de cura em um galpão fechado, em temperatura ambiente por 24 horas. Logo na sequência as quatro chapas projetadas foram expostas a uma condição real de dessulfuração de gusa, por um período de 50 minutos.

3.2.2. Preparação da tampa

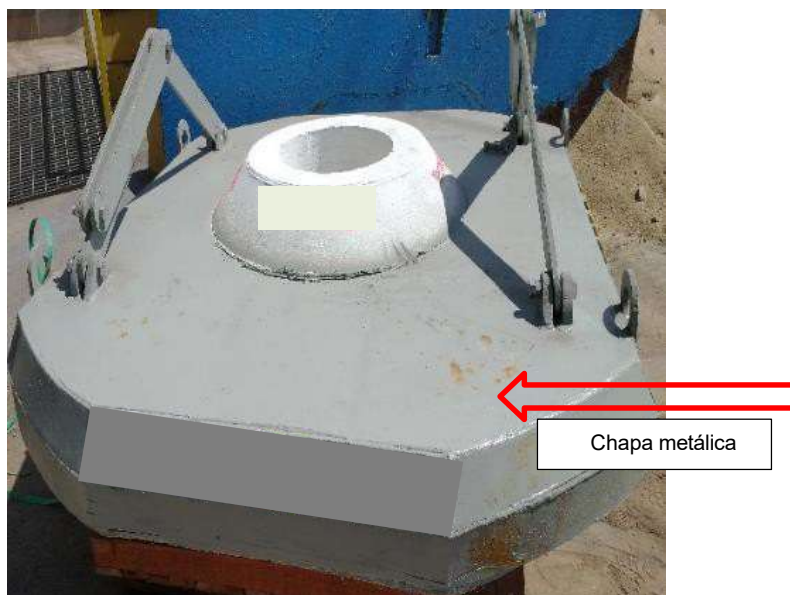
A primeira etapa realizada foi a preparação da tampa para recebimento do concreto refratário. Para a preparação da tampa refratária foi confeccionada uma chapa metálica com dimensões específicas e soldada na parte superior com intuito de tampar os reforços estruturais e ajudar na ancoragem do concreto refratário, figura 21 e figura 22.

Figura 21. Adequação da tampa refratária



Fonte: Autor (2023)

Figura 22. Adequação da tampa refrataria.



Fonte: Autor (2023)

3.2.3. Aplicação do concreto refratário

A máquina utilizada para aplicação do concreto refratário possui a capacidade até 1000 kg, figura 23.

Figura 23. Máquina de projeção de concreto refratário



Fonte: Autor (2023)

A aplicação do concreto refratário através da técnica de *gunning* (projeção via a seco), figura 20 foi a segunda etapa. Logo na sequência, a figura 25 é mostrada a espessura do concreto projetado.

Figura 24. Aplicação do concreto refratário pelo método *gunning*



Fonte: Autor (2023)

Figura 25. Concreto refratário aplicado com 30 mm de espessura



Fonte: Autor (2023)

A quantidade do material (A) e (B) projetado sobre a superfície da tampa e os dados da 1° e 2° aplicação são mostrados nas tabelas 4 e 5. Foram realizadas duas aplicações com os materiais A e B, com intuito de verificar a quantidade de cascão acumulado no material projetado (concreto refratário), na parte superior da tampa refratária num período de 8 e 24 horas de operação no processo de dessulfuração de gusa.

Tabela 4. Dados da primeira aplicação dos materiais A e B

Materiais	A	B
Quantidade de material aplicado.	250 kg	250 kg
Espessura do material.	30 mm	30 mm
Pressão trabalho (ar comprimido).	3,5 kg/cm ²	3,5 kg/cm ²
Tempo de operação da tampa, até a inspeção/ limpeza.	24h	24h

Fonte: Autor (2023)

Tabela 5. Dados da segunda aplicação dos materiais A e B

Materiais	A	B
Quantidade de material, aplicado.	250 kg	250 kg
Espessura do material.	30 mm	30 mm
Pressão trabalho (ar comprimido).	3,5 kg/cm ²	3,5 kg/cm ²
Tempo de operação da tampa, até a inspeção/ limpeza.	08h	08h

Fonte: Autor (2023)

Conforme planejado para os materiais A e B, após a aplicação do concreto refratário na superfície da tampa, foi iniciado o ciclo de operação dela no processo de dessulfuração de gusa. A tampa refratária operou durante o período de 24 horas, após a primeira aplicação onde foi realizado a inspeção e limpeza.

Dando continuidade nos testes industriais, foi realizado a segunda aplicação com os materiais, com uma quantidade de 250 kg de material com espessura de 30 mm, e após o ciclo de operação da tampa refrataria no processo de dessulfuração de gusa por 8 horas, foi realizado a segunda inspeção e limpeza. No método tradicional a limpeza na tampa refratária, é feita através de uma pá mecânica que tem um implemento no lugar da caçamba figura 26, dependendo do acúmulo de cascão aderido na parte superior da tampa refratária é necessário o auxílio de um colaborador com oxicorte para o corte desse cascão gerado no processo de dessulfuração do gusa figura 27. A limpeza ocorre somente em intervalos de dessulfuração do ferro gusa em carro torpedo.

Figura 26. Limpeza da tampa com pá mecânica



Fonte: Autor (2023)

Figura 27. Limpeza da tampa com O₂ utilizando a vara de Oxiflame



Fonte: Autor (2023)

Para as inspeções realizadas tanto na primeira aplicação, quanto na segunda foram observados os seguintes fatos:

- Quantidade de cascão acumulado sobre a tampa.
- Aderência de cascão no material projetado.
- Remanescente do material aplicado.
- A dificuldade de limpeza na tampa refratária.

3.3. TESTES LABORATORIAIS

Este capítulo foi a terceira etapa do trabalho, a caracterização dos materiais de aplicação, verificando suas composições químicas e físicas, através das técnicas de fluorescência de raios x (FRX), difração de raios x (DRX), análise térmica gravimétrica (TGA), ensaio de resistência a flexão, porosidade aparente (PA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.3.1. Fluorescência de Raios X

O método de análise por fluorescência por raios x tem o objetivo de mapeamento químico das amostras, identificando e quantificando as concentrações dos compostos químicos presentes. Esta técnica, por ser não destrutiva e instrumental, e por permitir a análise de vários elementos simultaneamente, de modo rápido e a baixo custo, tem um elevado potencial de aplicação em várias áreas.

As amostras foram homogeneizadas e, pulverizadas para garantir uma análise precisa.

Ambiente de análise: O equipamento de FRX deve estar em um ambiente controlado, livre de vibrações e interferências eletromagnéticas

Calibração do equipamento: O equipamento deve ser calibrado corretamente para garantir a precisão dos resultados.

Interpretação dos dados: A interpretação dos dados requer conhecimento técnico para identificar e quantificar os elementos presentes na amostra.

A preparação das amostras para a análise de fluorescência de raios x, foi realizada da seguinte forma:

As amostras foram recebidas na forma de pó, o primeiro passo foi realização da moagem das amostras (A) e (B) em um moinho de panela do tipo *Rocklabs*

aproximadamente por 4 minutos de acordo com a, figura 28a, foi utilizado um pincel para limpeza do recipiente onde foi realizado a moagem, para que não ocorresse contaminação da amostra (A) com a (B) conforme, figura 28b. Após a etapa de moagem foi realizado a pesagem das amostras aproximadamente 10 g de cada material, de maneira individual em uma balança de precisão modelo *Ohaus* conforme figura 29. Para confecção das pastilhas foi utilizado a prensa do tipo *Herzog* com uma força de 150 kN por aproximadamente 2 minutos conforme figura 30. As pastilhas das amostras (A) e (B) estão identificadas na figura 31. (OLIVEIRA, 2023).

Figura 28. Moagem das amostras



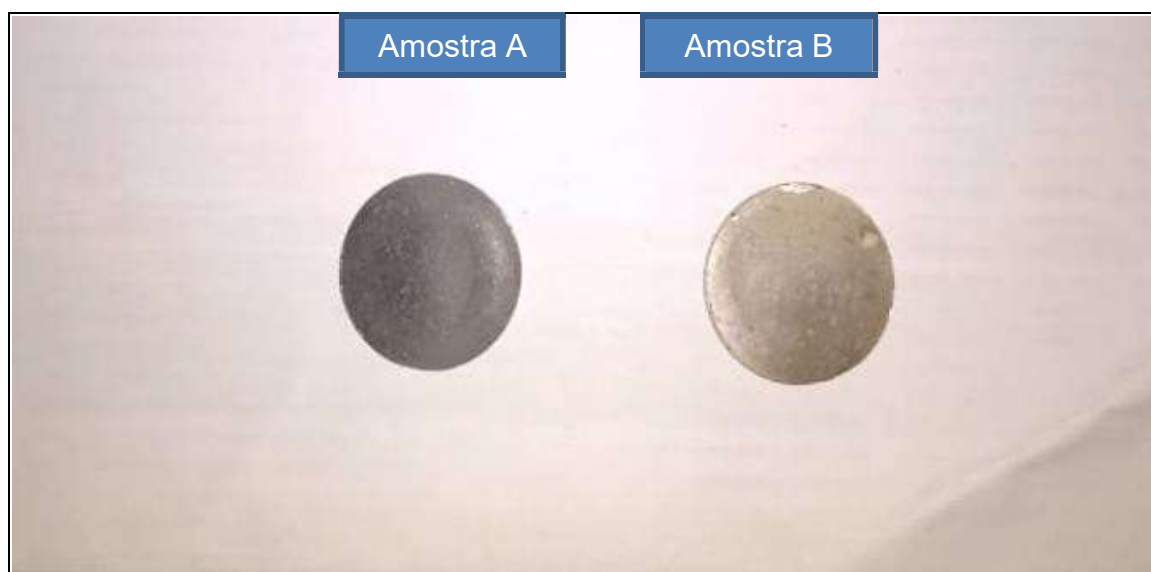
Fonte: Autor (2023)

Figura 29. Pesagem das amostras

Fonte: Autor (2023)

Figura 30. Prensagem das amostras

Fonte: Autor (2023)

Figura 31. Pastilhas das amostras

Fonte: Autor (2023)

A próxima etapa foi a realização do ensaio de fluorescência de raios x no equipamento Minipal4 *Panalytical*, conforme figura 32 e parâmetros para o ensaio tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros para o ensaio (FRX)

Nome da condição	Tensão KV	Corrente UA	Nome de filtro	Médio
<NA-S>	4.0	1000	None	Helium
<Cl-V>	12.0	700	Al-thin	Air
<Cr-Co>	12.0	400	Al	Air
<Ni-Ag>	12.0	250	Ag	Air
<default>	4.0	100	<nome>	Air
<Leves>	12.0	700	<nome>	Helium
<Médios>	4.0	500	<nome>	Air

Fonte: Autor (2023)

Figura 32. Fluorescência de Raios X

Fonte: Autor (2023)

3.3.2. Difração de raios x

Ensaio foi feito para determinar as fases mineralógicas dos concretos refratários aplicado neste trabalho. Este ensaio tem o objetivo de identificação das fases cristalinas dos concretos refratários, o que é crucial para entender suas propriedades e desempenho. Permite verificar a composição e a uniformidade dos materiais refratários, garantindo que atendam aos padrões necessários para aplicações industriais. Utilizada para desenvolver novos materiais refratários com propriedades melhoradas, como maior resistência ao calor e à corrosão. Pode ser aplicada a uma ampla variedade de materiais, incluindo sólidos e pós. A análise não danifica o material, permitindo estudos contínuos e repetidos.

Foi utilizado o equipamento XRD-6100 *Shimadzu*, com seguintes parâmetros tabela 7. Este ensaio foi realizado no laboratório de caracterização de materiais do UniFOA. O software utilizado para identificação das fases foi o *Crystallographica Search-Match* (CSM). A figura 33 mostra o difratômetro, a figura 34 mostra o porta-amostras com o material (A) e a figura 35 mostra o porta amostras com o material (B). (SILVEIRA, 2018).

Tabela 7. Parâmetros para o ensaio de (DRX)

Materiais	A	B
Tensão aplicada	20 KV	20 KV
Corrente	2.0 Ma	2.0 mA
Intervalo angular	10 a 80°	10 a 80°
Radiação de Cu	(K=1,540598Å)	(K=1,540598Å)
Filtro	KBNi	KBNi

Fonte: Autor (2023)

Figura 33. Difratorômetro de Raio X

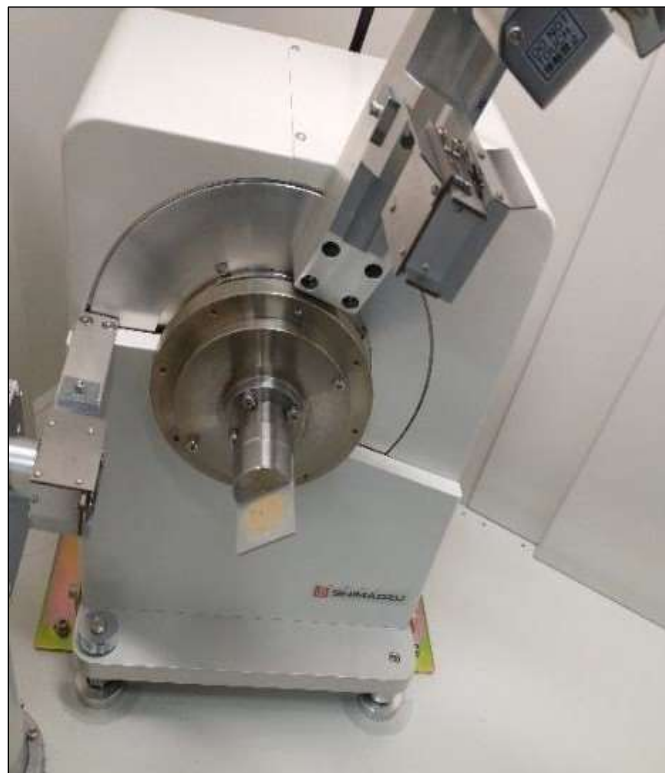
Fonte: Autor (2023)

Figura 34. Porta amostra material A



Fonte: Autor (2023)

Figura 35. Porta amostra material B.



Fonte: Autor (2023)

3.3.3. Análise térmica gravimétrica (TGA)

Este ensaio também conhecido como *thermogravimetric analysis* (TGA), foi feito para verificar a variação da massa das amostras (A) e (B) em função da temperatura e do tempo em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas.

A TGA mede a mudança de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo. A amostra é aquecida em um forno controlado, e uma balança de alta precisão monitora continuamente a massa da amostra.

Estabilidade Térmica: Determina a temperatura na qual os materiais refratários começam a decompor, essencial para garantir sua eficácia em aplicações industriais.

Análise de Composição: Quantifica os diferentes componentes em uma mistura, como aditivos e impurezas.

Estudo de Reações Químicas: Investiga processos como oxidação e redução que podem ocorrer em altas temperaturas.

Caracterização de Materiais: Avalia resíduos inorgânicos após a combustão de materiais orgânicos, ajudando a entender a composição e a qualidade dos materiais refratários.

Vantagens da TGA

- Fornece dados detalhados sobre a perda de massa em função da temperatura.
- Pode ser aplicada a uma ampla variedade de materiais, incluindo sólidos e pós.
- Permite realizar análises em diferentes atmosferas, como inerte (nitrogênio) ou oxidativa (oxigênio), dependendo do objetivo do experimento.

Preparação da Amostra: A amostra é pesando precisamente e colocada no suporte da balança dentro do forno da TGA.

Aquecimento: O forno aquece a amostra a uma taxa controlada, muitas vezes em gradientes de temperatura.

Monitoramento: A massa da amostra é monitorada continuamente durante o aquecimento.

Análise de Dados: Os dados gerados são representados em um gráfico de massa versus temperatura, conhecido como termograma. (MARTINS, 2023).

Foi utilizado o equipamento STA (*Simultaneous Thermal Analyzer*) da marca *PerkinElmer* modelo 6000, com seguintes parâmetros tabela 8. Este ensaio foi realizado no laboratório de caracterização de materiais do UniFOA figura 36.

Tabela 8. Parâmetros do ensaio de (TGA)

Materiais	A	B
Massa da amostra	10 mg	10 mg
Taxa de aquecimento	10 °C.min ⁻¹	10 °C.min ⁻¹
Material do cadinho	Alumina	alumina
Temperatura de trabalho	25 °C até 980 °C	25 °C até 980 °C
Atmosfera	Nitrogênio	nitrogênio
Fluxo gasoso	20 ml. min ⁻¹ .	20 ml. min ⁻¹ .

Fonte: Autor (2023)

Figura 36. Equipamento STA *Simultaneous Thermal Analyzer*:-



Fonte: Autor (2023)

3.3.4. Preparação das amostras para confecção dos corpos de prova conformado.

Toda a preparação dos corpos de prova para realização dos ensaios físicos e mecânicos, foram realizados de forma igualitária.

Foi realizado o quarteamento figura 37 dos materiais (A) e (B) conforme a norma ABNT – NBR 8382 (2010), até a obtenção da quantidade necessária à preparação dos corpos de prova. O quarteamento foi feito com as amostras recebidas na forma de pó em sacos de 25 kg cada amostra. Primeiramente dividimos a amostra a partir do peso total 25 kg, em 4 partes iguais conforme tabela 9.

Tabela 9. Quarteamento das amostras A e B

Peso total kg	1 parte kg	2 partes kg	3 partes kg	4 partes kg
25	12,5	6,25	3,12	1,56

Fonte: Autor (2023)

Logo na sequência as amostras foram pesadas de forma iguais em sacos plásticos novos, na balança de precisão Toledo até 50 kg conforme figura 38.

Figura 37. Quarteamento das amostras



Fonte: Autor (2023)

Figura 38. Pesagem das amostras

Fonte: Autor (2023)

Foram colocadas as amostras dos materiais (A) e (B), de forma individual na bateadeira modelo Amadio, misturando o material seco em baixa velocidade, pelo tempo de 1 minuto conforme a ABNT – NBR 8382 (2010) figura 39. Na sequência foi adicionado lentamente água potável, na temperatura de $(25 \pm 2) ^\circ\text{C}$, conforme o percentual de água indicado na FDT do fornecedor, e misturado durante 5 minutos em velocidade média. Logo após a preparação da mistura foi preenchida as formas, figura 40, com auxílio de uma espátula. Foram confeccionados 3 corpos de prova prismáticos figura 41 de cada material, com as seguintes dimensões 230 x 60 x 60 (mm). Os corpos de prova foram mantidos na forma ao ar livre a temperatura ambiente no período de 24 horas, conforme ABNT – NBR 8382 (2010).

Figura 39. Homogeneização do concreto refratário



Fonte: Autor (2023)

Figura 40. Formas



Fonte: Autor (2023)

Figura 41. Corpos de prova prismático



Fonte: Autor (2023)

3.3.4.1. Tratamento térmico dos corpos de prova

Para conhecer as propriedades mecânicas dos materiais após ser submetido a alta temperatura, os corpos de prova foram tratados termicamente em forno tipo mufla fabricante QUIMIS, até a temperatura de 950 °C, com taxa de aquecimento 10 °C/min e resfriamento no próprio forno, figura 42. Este tratamento térmico foi realizado no laboratório de caracterização de materiais do UniFOA. A temperatura de ensaio foi determinada neste patamar devido a exposição dos materiais (A) e (B) a condição real de trabalho, e a temperatura foi verificada através de termografia realizada com o termovisor modelo FLIR T440 *Thermal Imaging Camera*, MSX, 320 x 240 *Resolution*, -4 - 2, 192°F *Range*, 60 Hz *Framerate* figura 43.

Figura 42. Forno QUIMIS

Fonte: Autor (2023)

Figura 43. Termovisor

Fonte: Autor (2023)

3.3.5. Ensaio de resistência mecânica flexão

Foi utilizada a máquina de ensaios EMIC linha DL com capacidade máxima de 100 kN. A distância entre os apoios utilizada foi de 100mm. O ensaio foi realizado no laboratório de caracterização de materiais do UniFOA, figura 44. A resistência a tração na flexão foi calculada a partir da equação 1, conforme a ABNT – NBR 11222 (2010). Para este ensaio, os corpos de provas utilizados foram os tratados termicamente sendo:

2 corpos de provas prismático 230 x 60 x 60 mm para cada material, num total de 4 CP's.

flexão seguindo a Equação (1):
$$MRF = \frac{3.F.L}{2.b.e^2}$$

Onde:

MRF ou σ – Modulo de resistência à flexão

F:– Força de ruptura (N)

L: Distância da barra de apoio (mm)

B: Largura do corpo de prova ao longo da ruptura (mm)

E: Espessura do corpo de prova (mm)

Figura 44. Máquina de ensaio EMIC



Fonte: Autor (2023)

3.3.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Este ensaio foi realizado para determinar a morfologia dos concretos refratários na forma sólida. Foi utilizado o equipamento, modelo TM 3000 da marca *Hitachi*. A figura 45 mostra o equipamento utilizado, já a figuras 46 mostra a amostra no porta amostras. Este ensaio foi realizado no laboratório de caracterização de materiais do UniFOA com os seguintes parâmetros tabela 10.

O MEV, ou Microscopia Eletrônica de Varredura, é uma técnica poderosa usada para obter imagens detalhadas da superfície de amostras, utiliza um feixe de elétrons para varrer a superfície da amostra, produzindo imagens com alta resolução e profundidade de campo.

Alguns dos principais objetivos do MEV incluem:

Análise de morfologia: Estudar a forma e a estrutura das partículas e superfícies.

Composição química: Identificar os elementos presentes na amostra através de espectroscopia de raios X.

Topografia: Examinar a textura e as características da superfície.

Distribuição de fases: Determinar a distribuição de diferentes fases ou componentes dentro da amostra.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) oferece várias vantagens que a tornam uma técnica amplamente utilizada em laboratórios e indústrias:

Alta resolução: proporciona imagens com detalhes em escala nanométrica, permitindo a visualização de estruturas muito pequenas que não podem ser vistas com microscópios ópticos

Profundidade de campo: As imagens obtidas pelo MEV têm uma excelente profundidade de campo, permitindo a visualização clara de superfícies tridimensionais

Versatilidade: pode ser usado para analisar uma ampla variedade de materiais, incluindo metais, polímeros, cerâmicas e amostras biológicas

Análise composicional: Além da morfologia, o MEV pode ser acoplado a técnicas como a Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) para identificar a composição química da amostra

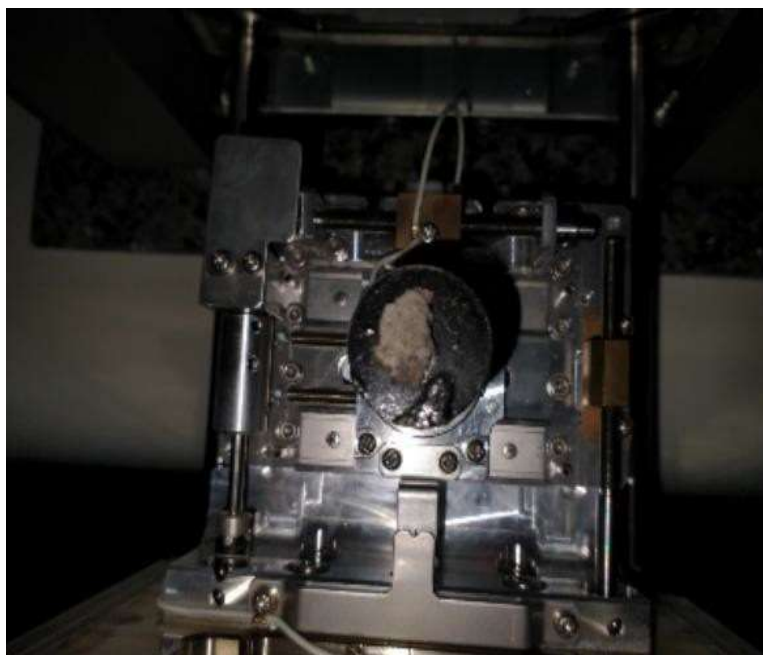
Imagens detalhadas: As imagens geradas pelo MEV são altamente detalhadas, permitindo a análise de características como trincas, impurezas e texturas de superfície. (LEAL, 2019).

Figura 45. Microscópio eletrônico de varredura



Fonte: Autor (2023)

Figura 46. Microscópio eletrônico de varredura (laboratório do UniFoa)



Fonte: Autor (2023)

Tabela 10. Parâmetros do ensaio MEV

Tensão de Aceleração	15.000 Volts
Distância de trabalho	6500 um
Corrente de Emissão	28500 nA
Corrente de Filamento	1750 mA

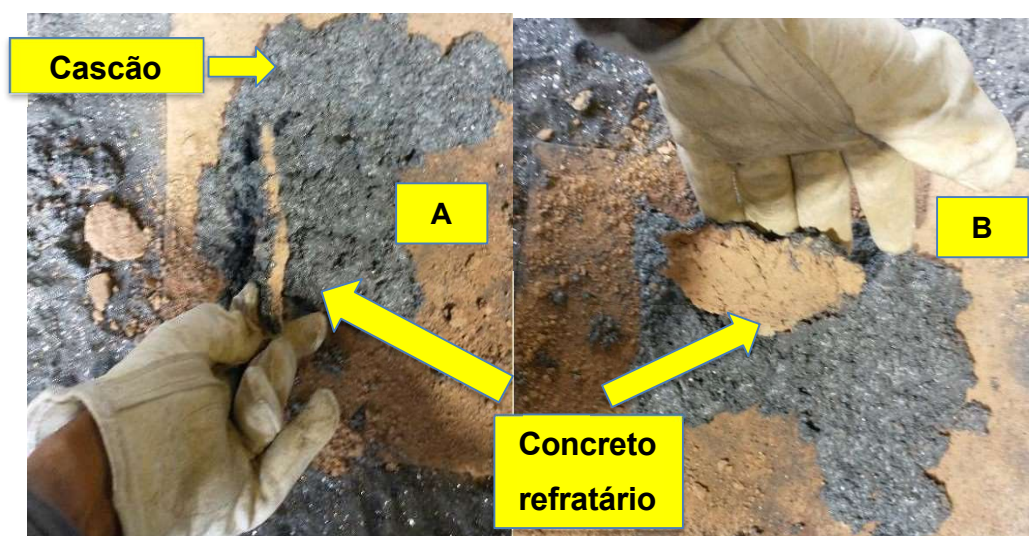
Fonte: Autor (2023)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. TESTES INDUSTRIAIS

Foi observado que o cascão gerado no processo de dessulfuração, se acumulou na superfície do concreto refratário, porém ele não penetrou no concreto não vindo a danificar a chapa de teste. Isso pode ser observado devido a diferença de cor dos materiais figura 47, os fatos narrados ocorreram para os materiais A e B após uma única aplicação para cada material.

Figura 47. Cascão sobre o material projetado na chapa de teste



Fonte: Autor (2023)

Em relação a dificuldade de limpeza da “chapa” o material refratário ficou quebradiço e desfarelado, facilitando a limpeza do cascão e do concreto remanescente, desprendendo somente pela gravidade do próprio peso do material. figura 48.

Figura 48. Material projetado com cascão após limpeza



Fonte: Autor (2023)

Para efeitos de comparação dos materiais, eles foram aplicados em escala industriais nas mesmas condições (temperatura de aplicação, tempo exposto ao processo de dessulfuração de gusa e metodologia de aplicação *gunning*).

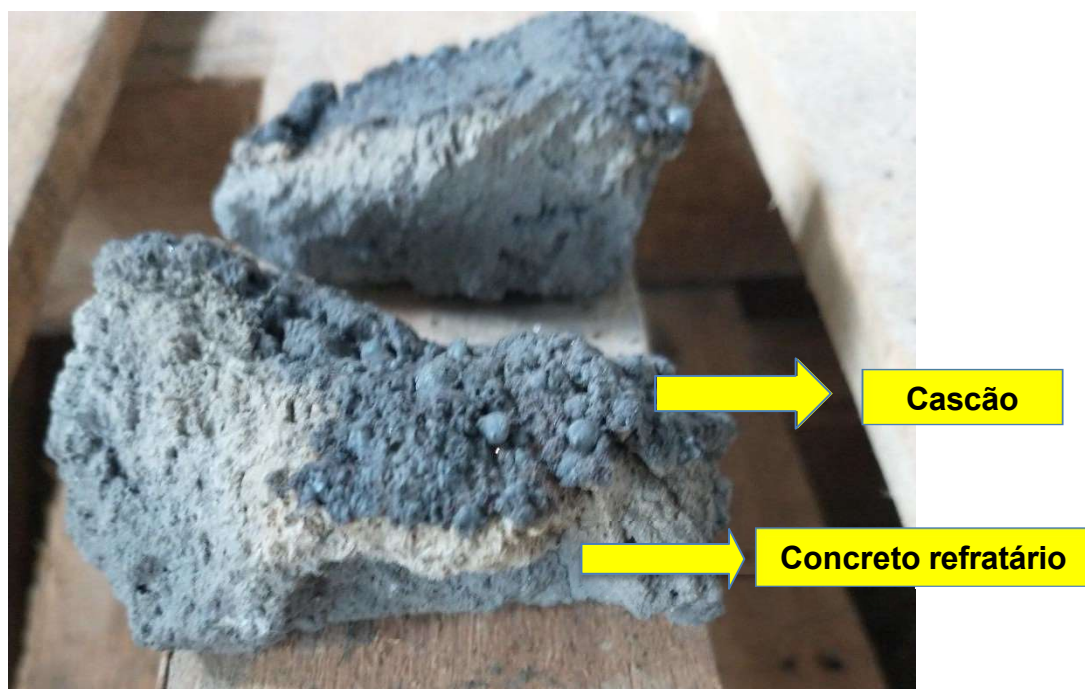
Primeiro ponto a ser observado, foi a ancoragem dos concretos refratários (A) e (B) após a aplicação na parte superior, onde foi confeccionada uma chapa metálica para recebimento dos materiais. Os concretos refratários apresentaram boa ancoragem na chapa metálica, tanto na primeira aplicação, quanto na segunda, onde a tampa já estava em operação no processo de dessulfuração do gusa.

Para a inspeção realizada após a primeira aplicação do material A, foi observado que a quantidade de material (cascão) acumulado sobre a tampa refrataria após 24 horas de operação, foi a de uma espessura de 200 mm aproximadamente de cascão com um ciclo de quinze dessulfurações.

Já em relação a aderência do cascão sobre o material projetado, observou se que ele não penetrou no concreto refratário ficando somente na superfície como esperado figura 49, caso ocorresse alguma infiltração do cascão no concreto refratário, seria observado logo na primeira inspeção, por estar trabalhando com metal líquido e ele teria infiltrado aos poucos no concreto e acumulando sobre a chapa

metálica da tampa refrataria, soldando um material com o outro. Isso pôde ser observado visualmente também, devido a diferente coloração dos materiais. O remanescente de concreto aplicado permaneceu todo sobre a superfície da tampa refrataria na chapa metálica.

Figura 49. Cascão sobre o material projetado



Fonte: Autor (2023)

No entanto, seguindo o fluxo dos testes industriais realizamos a primeira limpeza após o período de 24 horas. No método convencional foi necessária uma pá mecânica de grande porte para realizar esta limpeza sobre a tampa refratária, devido ao acúmulo de cascão gerado pelo processo de dessulfuração de gusa. Portanto logo na primeira limpeza, não foi necessário realizar a limpeza com a pá mecânica. Foi necessário somente uma alavanca e um operador para desprendimento do cascão e do remanescente do concreto aplicado por projeção, sobre a chapa metálica figura 50. Foram retirados os dois materiais sobre a tampa refratária com uma alavanca batendo a mesma de forma diagonal e desprendendo todo o material sem qualquer dificuldade. Isso ocorreu de forma bem similar para os concretos refratários denominados (A) e (B).

Figura 50. Limpeza do material



Fonte: Autor (2023)

Para os testes industriais após 8 horas de operação da tampa refrataria, foi observado que os concretos tiveram boa ancoragem na chapa metálica. Pode-se observar também que os concretos tiveram uma cura melhor, quase que imediata do concreto, devido a tampa refrataria já está em operação no processo de dessulfuração de gusa, a uma exposição de temperatura de aproximadamente de 400 °C.

Foi observado, que não ocorreu um acúmulo de cascão elevado na superfície da chapa soldada na tampa refrataria após 8 horas. Isso daria aproximadamente em torno de cinco dessulfurações na mesma tampa, figura 51.

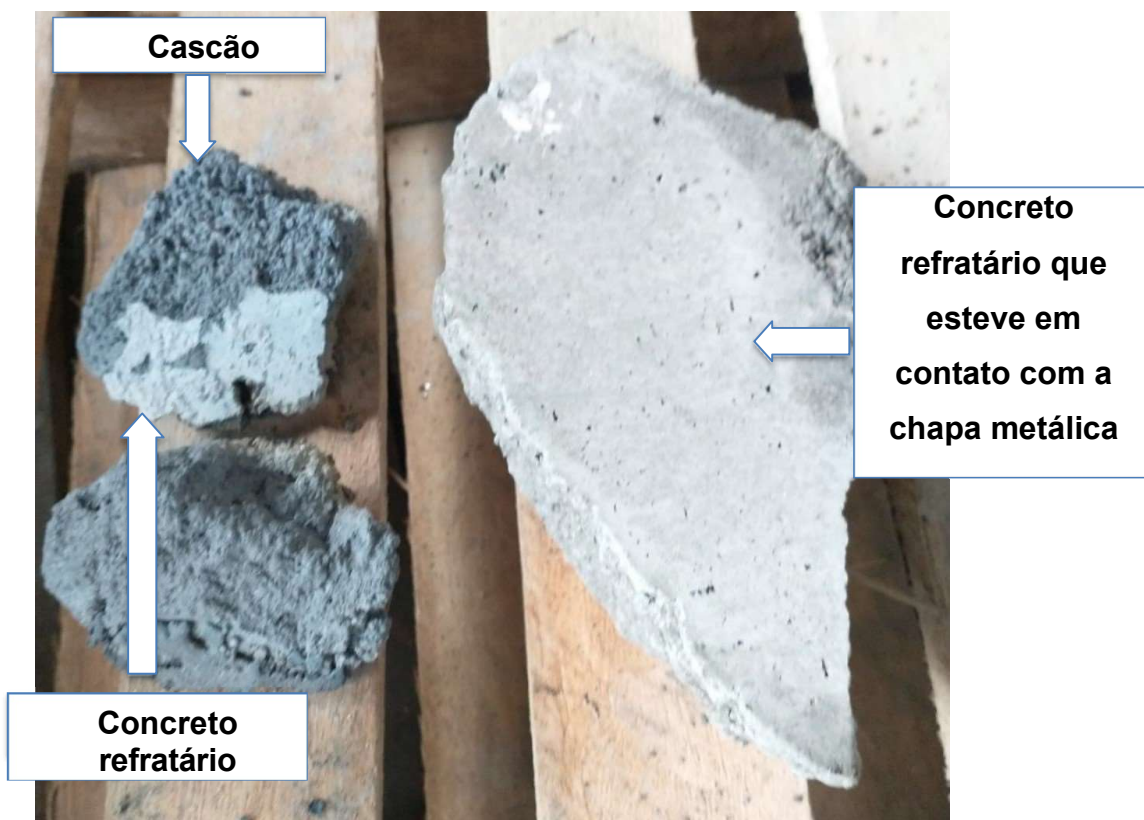
Figura 51. Tapa refrataria após 8 horas de operação



Fonte: Autor (2023)

O cascão que foram se acumulando no período de 8 horas, não conseguiu penetrar no concreto refratário. Pode perceber, logo após a inspeção e limpeza que o concreto que teve contato com a chapa metálica não teve qualquer dificuldade de se soltar, figura 52.

Figura 52. Cascão sobre o material projetado



Fonte: Autor (2023)

Logo na primeira limpeza, foi necessário somente uma alavanca e um operador para desprendimento do cascão e do remanescente do concreto aplicado por projeção.

Notou se que, os concretos refratários no momento da inspeção para limpeza, ficaram todos quebradiços juntamente com o cascão, sobre a chapa metálica. Foram retirados os dois materiais sobre a tampa refrataria com uma alavanca batendo a mesma de forma diagonal e com auxílio de uma enxada para remover todo o material de forma leve, fácil e segura figura, 53.

Figura 53 Limpeza do material

Fonte: Autor (2023)

4.2. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Há diferença nas composições de Al_2O_3 e SiO_2 existentes nos concretos juntamente com CaO , independente da forma de aplicação (vibrado ou projetado a úmido).

Apesar do concreto refratário ser classificado segundo sua composição química, e essa também fornece uma ideia geral sobre suas propriedades e refratariedade, não é correto comparar concretos de diferentes fornecedores simplesmente com base em sua composição a partir da análise das fichas de dados técnicos (FDTs) dos produtos, como é feito frequentemente por usuários em plantas siderúrgicas.

Duarte (2005) corrobora com essa ideia, informando que a composição química não é isoladamente o fator mais importante na escolha de um refratário, pois produtos com praticamente a mesma composição química podem apresentar desempenhos completamente diferentes, ainda que sob as mesmas condições operacionais. A análise química, em si, não permite avaliar propriedades fundamentais que determinarão o sucesso de um concreto refratário utilizado na indústria, tais como: estabilidade volumétrica em altas temperaturas, capacidade para suportar solicitações mecânicas, choque térmico, ataque de álcalis ou resistência à erosão. De acordo com Fernandes (2012), os componentes minoritários presentes nos refratários são, em

muitos casos, os fatores que mais influenciam na durabilidade dos refratários, apesar de muitas vezes serem ignorados. (TEIXEIRA, 2016).

Na tabela 11, contém os resultados da análise química obtidos pela técnica de fluorescência de raios x. Observa-se que os materiais refratários (A) e (B) possuem os seguintes elementos, Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 entre outros, porém são ricos em Al_2O_3 e SiO_2 . Em função dos resultados, os concretos refratários foram classificados como convencionais, por apresentarem CaO acima de 2,5%. (ASTM, 1991).

Os resultados também demonstraram que os materiais refratários (A) e (B) são (Silicoaluminosos) devido sua classe quanto ao percentual químico encontrado na análise química da Al_2O_3 entre 22% e 45,99%, ABNT NBR 10237 (2014).

Tabela 11. Dados obtidos pela fluorescência de raios x

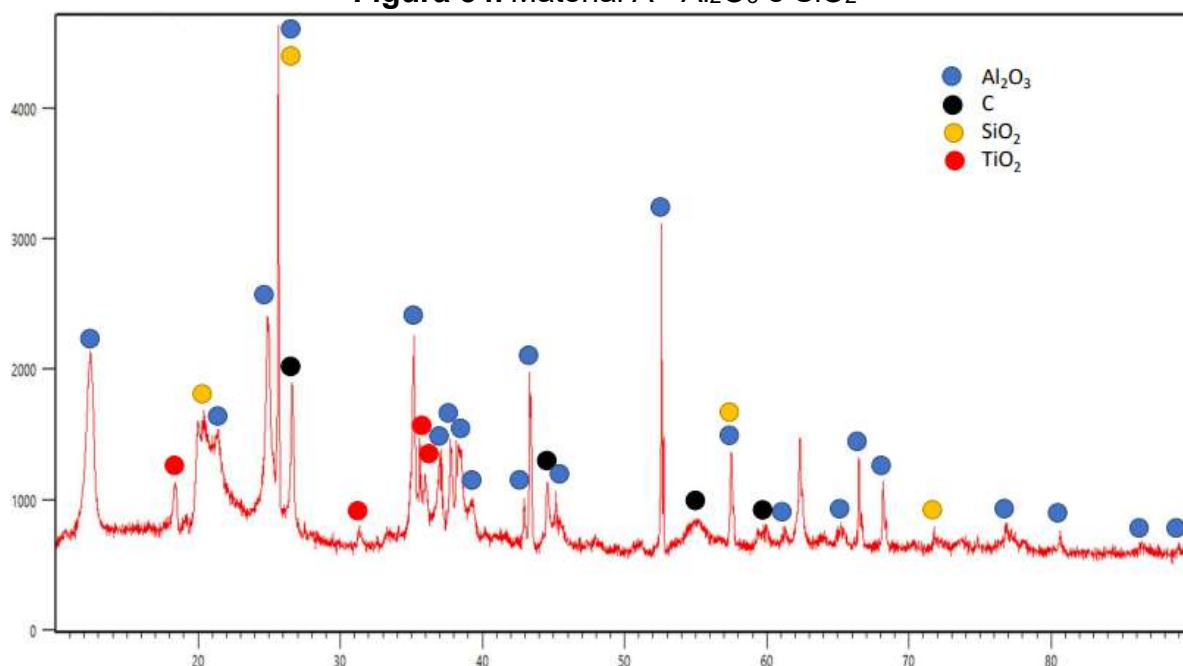
Amostras	Compostos % em peso				
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	TiO_2
A	45	25	<2,0	9,9	<3,0
B	40	35	<2,0	6,5	<2,0

Fonte: Autor (2023)

4.2.1. Difração de raios x (DRX)

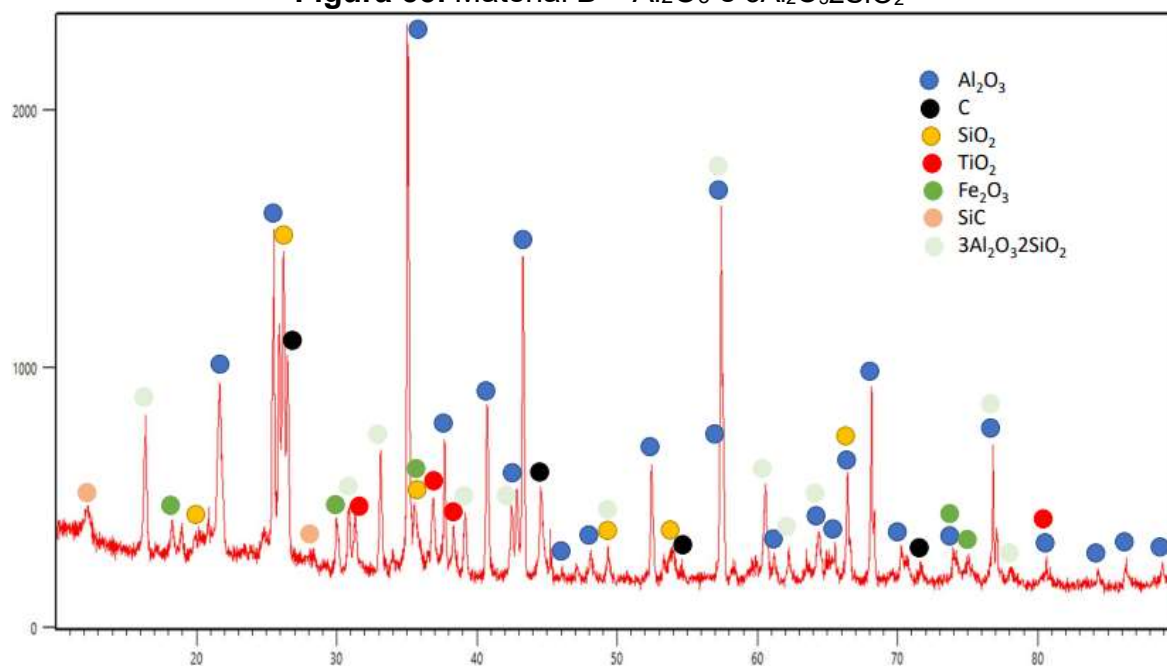
Os resultados adquiridos pela técnica de difração de raios x, nos materiais refratários apresentaram diferenças nos seus difratogramas de acordo com as figuras 54 e 55, material (A) não possui a fase mineralógica $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (mulita) em relação ao material (B). A mulita é uma fase cerâmica composta principalmente pelos minerais alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), formados pela reação entre esses dois compostos a temperaturas elevadas. Os resultados mostraram também picos que correspondem aos óxidos de alumina e óxido de sílica característicos dos cimentos refratários. Entretanto na análise por DRX não foi identificado a presença de CaO . Logo o material B apresentou as seguintes fases majoritárias: (Al_2O_3) alumina e sílica (SiO_2) e mulita $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Mostra os picos de difração da amostra analisada.

Figura 54. Material A - Al_2O_3 e SiO_2



Fonte: Autor (2023)

Figura 55. Material B – Al_2O_3 e $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$



Fonte: Autor (2023)

4.2.2. Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas de TGA para as amostras (A) e (B) são apresentadas nas figuras 56 e 57. Os resultados mostram os picos endotérmicos, e transformações que ocorreram nas amostras, na faixa de temperatura entre 24 e 980 °C.

Os ciclos endotérmicos e exotérmicos em refratários referem-se a processos de troca de energia que ocorrem durante o uso desses materiais em altas temperaturas.

Reações endotérmicas e exotérmicas são processos que envolvem troca de energia com o ambiente.

A reação endotérmica ocorre com absorção de energia e apresenta $\Delta H > 0$. Por outro lado, a reação exotérmica, ocorre com liberação de energia e apresenta $\Delta H < 0$.

A diferença entre reações endotérmicas e exotérmicas está diretamente relacionada à variação de entalpia (ΔH) e à direção do fluxo de energia.

Entalpia é uma grandeza termodinâmica que representa a quantidade total de energia de um sistema em função de sua pressão e volume. (Brasil Escola, 2021).

Os ensaios de Análise Termogravimétrica (TGA) em refratários são utilizados para estudar a formação de mulita, uma fase cerâmica composta por alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2).

A mulita é conhecida por suas excelentes propriedades térmicas e mecânicas, sendo amplamente utilizada em materiais refratários.

Resultados Típicos de Ensaio de TGA

Temperatura de Formação: A mulita geralmente começa a se formar em temperaturas acima de 1200°C , com a reação se completando por volta de 1400 - 1600°C .

A TGA permite identificar essas temperaturas críticas ao observar as mudanças na massa do material.

Perda de Massa: Durante o aquecimento, observa-se uma perda de massa correspondente à liberação de voláteis e à decomposição de fases intermediárias. A formação de mulita é acompanhada por uma estabilização na curva de perda de massa, indicando a formação da fase estável.

Cinética da Reação: A velocidade de formação da mulita pode ser influenciada pela granulometria dos precursores e pela taxa de aquecimento. Ensaio de TGA ajudam a determinar a cinética da reação, mostrando como diferentes condições afetam a formação da mulita.

Influência de Precursores: A reatividade das fontes de alumina e sílica afeta

significativamente a formação de mulita. Sílicas amorfas e aluminas de alta reatividade tendem a reduzir a temperatura de formação e aumentar a eficiência da reação. (Toda Matéria, 2021).

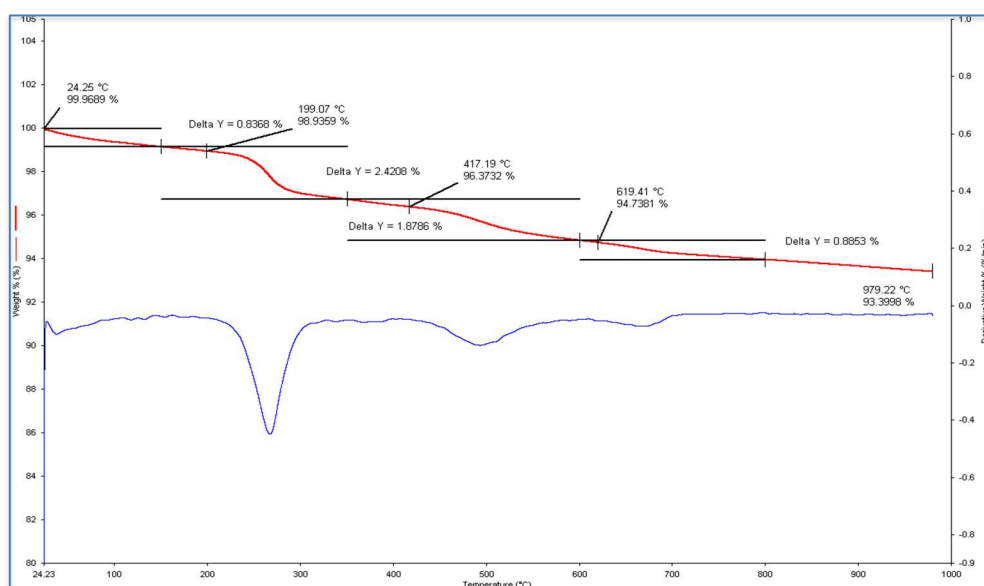
Exemplos de Resultados

Estudo 1: Em um estudo, a formação de mulita foi observada a partir de diferentes tipos de sílicas amorfas. A TGA mostrou que sílicas de menor tamanho de partícula e estrutura amorfa aceleraram a formação de mulita, permitindo que ocorresse em temperaturas mais baixas.

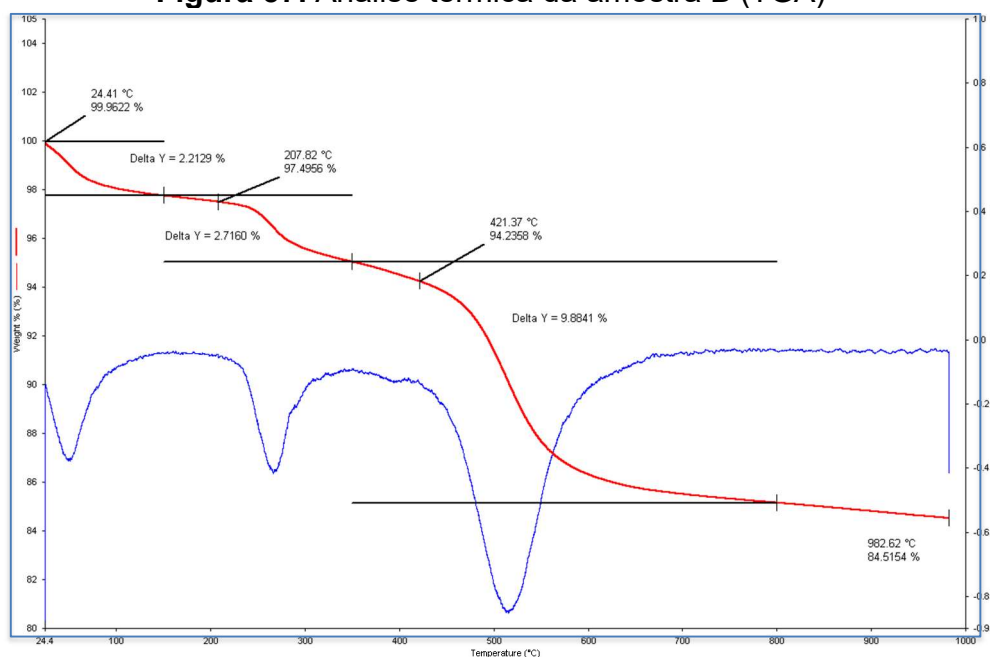
Estudo 2: Outro estudo comparou a formação de mulita utilizando alumina calcinada ultrafina e diferentes tipos de sílicas. Os resultados indicaram que a combinação de alumina e sílica de alta reatividade resultou em uma formação mais rápida e eficiente de mulita.

Esses resultados destacam a importância dos ensaios de TGA para entender e otimizar a formação de mulita em materiais refratários, contribuindo para o desenvolvimento de produtos com melhor desempenho térmico e mecânico. (TEIXEIRA et al., 2017).

Figura 56. Análise térmica da amostra A (TGA)



Fonte: Autor (2023)

Figura 57. Análise térmica da amostra B (TGA)

Fonte: Autor (2023)

A tabela 12 apresenta os resultados das perdas de massa a partir das curvas de TGA das amostras (A) e (B) como recebido no formato natural de pó, com a taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e em atmosfera de N_2 .

Tabela 12. Resultados de decomposição termogravimétrica das amostras, taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e em atmosfera de N_2

Materiais	Eventos	Picos	Ti-TF (°C)	Perdas de Massa (%)
A	1	Endotérmico	24-15	0,3368
	2	Endotérmico	150-350	2,4208
	3	Endotérmico	350-600	1,8786
	4	Endotérmico	600-800	0,3353
B	1	Endotérmico	24-150	2,1229
	2	Endotérmico	150-350	2,7160
	3	Endotérmico	350-300	9,8841

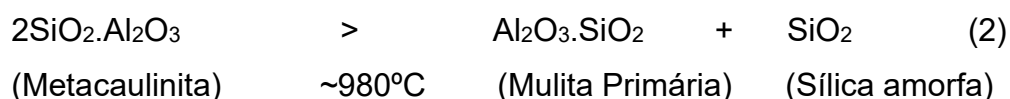
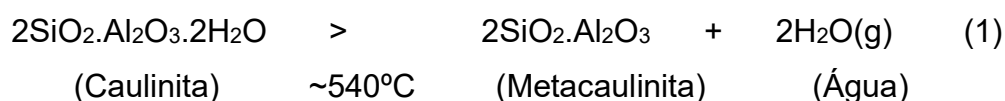
Fonte: Autor (2023)

As TG da amostra A, mostra perda de água adsorvida conforme o pico endotérmico até a temperatura de 100°C , com perdas de massa 0,83%. As perdas de massa na temperatura de aproximadamente 292°C esta indicada no pico endotérmico de 2,42%. Como é possível observar temos mais dois picos

endotérmicos entre as temperaturas 500 a 700 °C, com respectivas perdas de massa 1,87% e 0,88%, que podemos associar a saída da água combinada (hidroxilada).

As curvas de TG da amostra B, mostra perda de água adsorvida (água livre) na temperatura até 100 °C no primeiro pico endotérmico, com perda de massa maior do que a amostra A 2,21%. Podemos observar o segundo pico endotérmico na temperatura de aproximadamente 292 °C similar a amostra A, porém com perdas de massa de 2,71%. O pico endotérmico entre as temperaturas 500 a 600 °C corresponde a temperatura de desidroxilação da caulinita. Na qual o íon (OH) estrutural é liberado na transformação da caulinita em metacaulinita com uma perda de massa de 9,88%. (caracterização físicoquímica de argilas da região norte de Santa Catarina)

Quando aquecida a aproximadamente 540°C a caulinita sofre reações de desidroxilação e tem como produto a metacaulinita e água, e quando a temperatura vai acima de 980°C, a metacaulinita se transforma em mulita e sílica amorfa, conforme demonstrado nas Equações 1 e 2. (CARNEIRO et al.,2003).



Os resultados do TGA das amostras, corroboraram com o ensaio de DRX que foi possível verificar o aparecimento da fase mulita $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ na amostra B.

Diante dos resultados encontrados as propriedades hidrofílicas da metacaulinita são características de pastas de concreto (concretos refratários), Cabrera e Lynsdale (1996).

4.2.3. Ensaio de resistência mecânica por flexão a três pontos.

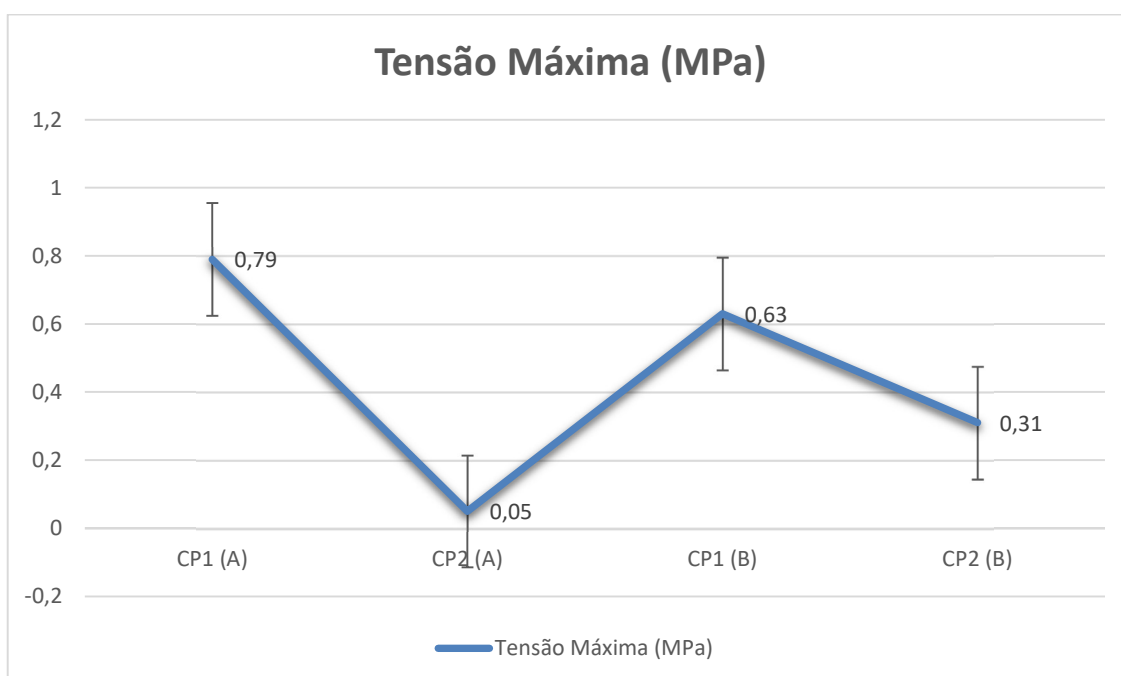
Foram ensaiados um grupo de quatro corpos de prova, sendo dois para o material (A) e conseqüentemente dois para o (B), com velocidade de 3 mm/s.

A tabela 13, mostra os resultados para resistência à flexão em três pontos. Logo na figura 58 é possível visualizar a tensão máxima de flexão em cada corpo de prova.

Tabela 13. Resultados para resistência na flexão em três pontos

Materiais	Força Máxima (N)	Tensão Máxima (MPa)
A	1063,12	0,79
	67,25	0,05
B	906,21	0,63
	451,50	0,31

Fonte: Autor (2023)

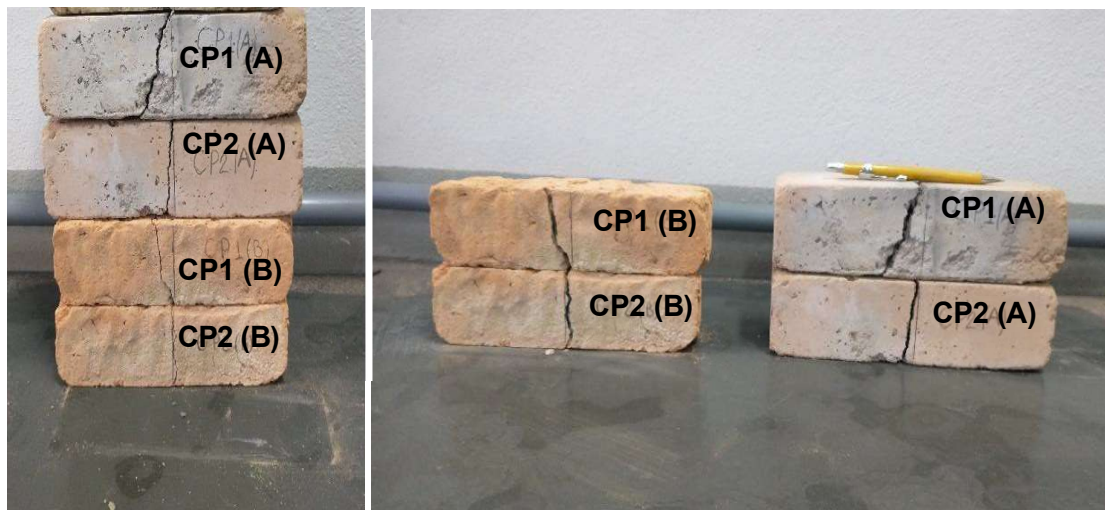
Figura 58. Resultados da resistência na flexão em três pontos

Fonte: Autor (2023)

Tipicamente, refratários apresentam resistência à flexão na faixa de 10-40 MPa. A resistência mecânica à flexão de materiais refratários, medida pelo método de flexão em três pontos, exibe um pico em função da temperatura. Esse máximo está relacionado ao enfraquecimento das ligações dos silicatos, geralmente entre 600 °C e 1400 °C. Acima desse ponto, a resistência diminui rapidamente, e o comportamento se torna não-linear, com curvas de força-deslocamento indicando falha ou deformação do material devido à perda de estabilidade nas ligações estruturais. (Duncan et al., 2003).

A figura 59 ilustra o local de fratura das cerâmicas para ensaio de tração a flexão em três pontos.

Figura 59. Corpos de provas após ruptura



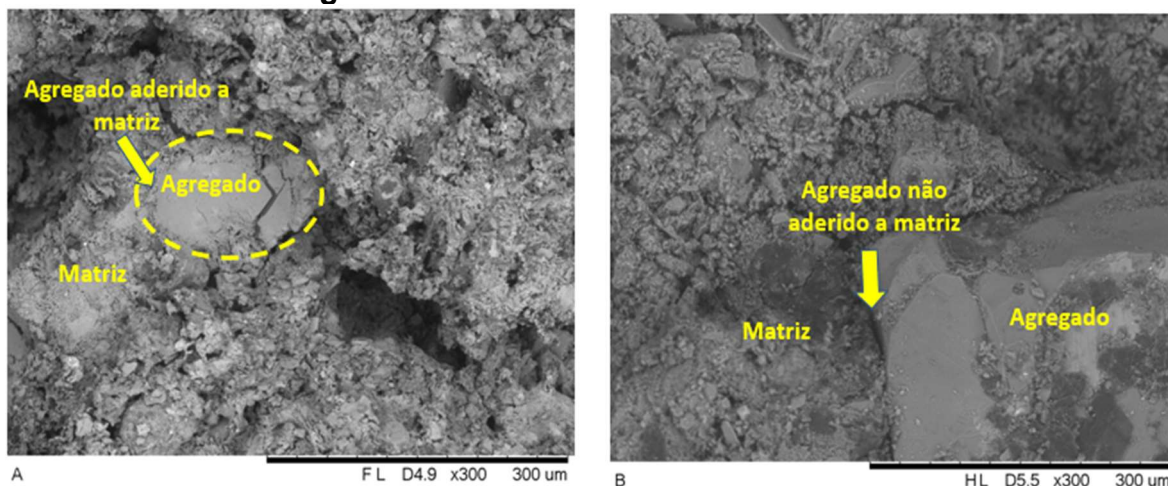
Fonte: Autor (2023)

4.2.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foi realizado a análise da microestrutura no microscópio eletrônico de varredura, verificando a distribuição de tamanhos de grãos e o estado geral da superfície da microestrutura dos refratários A e B.

A figura 60, a microestruturas dos refratários (A) e (B). Nota-se que ambas as amostras são constituídas por uma matriz de elevada porosidade e superfície bastante irregular.

Figura 60. Análise da microestrutura das amostras



Fonte: Autor (2023)

Observa-se que o refratário A, apresenta uma população de poros maiores em sua matriz, enquanto o refratário B apresenta poros menores. Esta porosidade está associada a distribuição dos tamanhos de agregados e partículas que compõem a microestrutura do refratário. Observa-se que o refratário B apresenta maior quantidade de agregados de maior tamanho, bem como uma menor quantidade de partícula fina na matriz. Já o refratário A apresenta uma distribuição de tamanhos de agregados mais ampla, que possivelmente por não ter sido otimizado segundo critérios de empacotamento, resultou na maior quantidade de poros grandes em sua matriz. Visto que a porosidade aberta facilita a penetração de vapores.

5. CONCLUSÕES

Através dos resultados analisados pelas técnicas de FRX e DRX foi possível determinar que os materiais (A) e (B) indicados para esta aplicação são concretos refratários, não conformados do tipo sílico-aluminosos, devido ao teor de óxido de alumínio (Al_2O_3).

Os resultados do TGA das amostras, corroboraram com o ensaio de DRX, que verificou aparecimento da fase mulita na amostra B.

Ambos os materiais atenderam aos testes realizados para a sua aplicação que necessitava ser um material de fácil remoção da tampa refrataria do carro torpedo, durante a etapa de dessulfuração do gusa. Entretanto, o material (A) ficou mais quebradiço soltando em placas, facilitando a limpeza o que proporcionou maior agilidade com a utilização somente da ferramenta alavanca. Já o material (B) apresentou de forma mais desfarelada durante sua remoção, o que precisou de mais recursos de ferramentas e maior tempo para sua limpeza total.

6. TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros sugerimos:

- Procedimento para medir a aderência dos concretos refratários sobre superfícies planas metálicas;
- Viabilidade econômica para quantidade de aplicações através do método de aplicação *gunning*.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A importância do aço no Brasil, Acro cabo, 2019. Disponível em: <https://acrocabo.com.br/a-importancia-do-aco-no-brasil/>. Acesso em 04 de maio de 2021.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS **C-401 91**: Standard Classification of Alumina and Alumina-silicate Castable Refractories. Philadelphia. 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 10237**: Materiais refratários Classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 11222**: Materiais refratários densos não-conformados - Determinação das resistências à flexão e à compressão à temperatura ambiente. Rio de Janeiro. ABNT, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 8382**: Materiais refratários não conformados – Preparação de corpo-de-prova de concretos para projeção, concretos isolantes, concretos densos e concretos de fluência livre. Rio de Janeiro. ABNT, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 8826**: Materiais refratários – Terminologia. Rio de Janeiro. ABNT, 2014.

BARROS, J. F. A. **Estudo do aproveitamento do rejeito de mineração de esmeraldas na produção de refratários conformados isolantes**, 2013.

CASTILHO, Rubens. Reações endotérmicas e exotérmicas, Toda Matéria, 2021. Disponível em: [Reações endotérmicas e exotérmicas: diferenças e exemplos - Toda Matéria](#). Acesso em 08 de junho de 2024.

DUVAL, D.J.; RISBUD, S.H.; SHACKELFORD, J.F.; DOREMUS, R.H. **Ceramic and Glass Materials Properties and Processing**. 2008.

GEERDES, M.; Chaigneau, R.; Kurunov, I.; Lingardi, O.; Ricketts, J. **Modern Blast Furnace Ironmaking na Introduction**, 2015.

GHOSH, A. **Secondary Steelmaking**: Principles and applications. Indian Institute of Technology, 2001.

I. A. AKSAY, I. A.; PASK, J. A. **Stable and metastable equilibria in the system SiO₂-Al₂O₃**, 1975.

IBAR. Industria brasileira de artigos refratários, 2021. Disponível em: <http://www.ibarnordeste.com.br/ibar-poa>. Acesso em 17 de setembro de 2021.

INFOMET. Dessulfuração e carro torpedo, 2021. Disponível em: <https://www.infomet.com.br/siderurgia-3a-dessulfuracao.php>. Acesso em 05 de junho de 2021.

JOHNSON, S.M.; PASK, J.A. **Role of impurities on formation of mullite from kaolinite and Al₂O₃-SiO₂ mixtures**.1982.

KLUG, F.J.; S. PROCHAZKA, S.; DOREMUS, R.H. **Alumina–silica phase diagram in the mullite region**. 1987.

KRIETZ, L. P. **Company Chicago**, Illinois, U.S.A, 2004.

LAGE, I. J. **Noções básicas para fabricação e aplicação de materiais refratários**. Tecnofire, 2012.

LEAL, Renata. **Utilização da microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliação da ação de cloretos em compósitos de matriz cimentícia**. 2019. 56f. Monografia (Curso de Especialização em Produção e Gestão do Ambiente Construído) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

LEE, W. E, VIEIRA, W.; ZHANG, S.; AHARI, K. G.; SHARPOOLAKY, H.; PAAR, C. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v.46, n 3, p. 145-167, 1998.

MAGLIANO, M.V.M.; PANDOLFELLI, V.C. **Binding systems for mulitized castables**. 2010.

MARTINS, Danieli. **Análise Termogavimétrica (TGA)**. 2023. 80f. Monografia (Curso de Engenharia de Materiais) – Universidade Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2023.

MIZUNA.Y.; TOMONO, H.; OHATA, H.; EBISAWA, H.; MATSUI, T.; OTSUBO, H.; TAKEUCHI, H.; SATOU, M. **Development of New Dry Gunning Method**, 2011.

MOURÃO, M. B. **Fundamentos da siderurgia**, módulo 1 – aço e siderurgia, São Paulo, 2008.

OLIVEIRA, Damião. **Ensaio não destrutivos: Fundamentos e Aplicações**. 2019. 48f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019.

Primetals technologies, 2024. Disponível em: [Notícias actuais da Primetals Technologies](#). Acesso em 05 de Julho de 2024.

RAAD, H. J. **Influência da Condições de Mistura e Moldagem na Permeabilidade de concretos refratários aluminosos**. 2008.

SATYENDRA, Air blast sistem for blast furnace, 2016. In: Ispatguru. Disponível em: [Air Blast System for Blast Furnace – IspatGuru](#). Acesso em 10 de Julho de 2024.

SCHRAMA, F. N. H.; BEUNDER, E. M.; BERG, B. V.; YANG, Y.; BOOM, R. Sulphur removal in ironmaking and oxygen steelmaking, USA, **Oxford Economics**, 2017.

SILVA, Everton. Reações endotérmicas e exotérmicas, Brasil Escola, 2021. Disponível em: [Reações endotérmicas e exotérmicas: o que são - Brasil Escola](#). Acesso em 10 de junho de 2024.

SILVEIRA, Mariane. **Efeito da temperatura de queima no módulo de elasticidade e na resistência ao dano por choque térmico em um concreto refratário**. 2018.42f. Monografia (Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

TEIXEIRA, Marcos. **Concretos refratários utilizados na indústria do cimento - análise comparativa de desempenho em função do tipo de ligante e da forma de aplicação**. 2016. 122f. Dissertação de Mestrado (Mestre em Construção Civil) - Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2016.

TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G.K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W.G. **Manual de métodos de análise de solo**, 2017.

VISWABASKARAN, V.; GNANAM, F.D.; BALASUBRAMANIAN, M. **Mullitisation behaviour of calcined clay- alumina mixture**, *Ceramics International*. 2003.

WORLD STEEL ASSOCIATION, 2015. Disponível em [2015-World-Steel-in-Figures.pdf](#). Acesso em 17 de setembro de 2021.

WORLD STEEL ASSOCIATION, 2020. Disponível em [2020-World-Steel-in-Figures.pdf](#) . Acesso em 17 de setembro de 2021.

ANEXO I

Procedimento para caracterização laboratorial de concreto refratário para aplicação em tampa de carro torpedo utilizada no processo de dessulfuração de gusa.

Preparação de corpos de provas para ensaio de Fluorescência de Raios X (FRX)

- Realizar moagem das amostras em um moinho de panela aproximadamente por 4 minutos.
- Realizar a pesagem das amostras aproximadamente 10 g de cada material, de maneira individual em uma balança de precisão.
- Confeccionar pastilhas utilizando uma prensa do tipo Herzog com uma força de 150 kN por aproximadamente 2 minutos.

Preparação das amostras para confecção dos corpos de prova conformado (230 x 60 x 60) mm:

- Realizar o quarteamento dos materiais, até a obtenção da quantidade necessária à preparação dos corpos de prova prismático nas seguintes dimensões (230 x 60 x 60) mm.
- Pesar as amostras de forma igualitária utilizando balança de precisão até 50 kg.
- De forma individual em uma bateadeira industrial, misturar o material seco em baixa velocidade, pelo tempo de 1 minuto.
- Na sequência, adicionar lentamente água potável, na temperatura de (25 ± 2) °C, conforme o percentual de água indicado na FDT dos materiais, e misturado durante 5 minutos em velocidade média.
- Logo após preencher as formas, com auxílio de uma espátula. Manter os corpos de prova a temperatura ambiente no período de 24 horas.

Tratamento térmico dos corpos de prova realizar da seguinte forma:

- Submeter os corpos de prova a tratamento térmico em forno tipo mufla, até a temperatura de 950 °C, taxa de aquecimento 10 °C/min e resfriamento no próprio forno.
- O método de análise por fluorescência por raios x realizar para mapeamento químico das amostras, identificando e quantificando as concentrações dos compostos químicos presentes.
- Difração de raios x, este ensaio realizar para determinar as fases mineralógicas dos concretos refratários aplicado.
- Análise térmica gravimétrica, este ensaio também conhecido como *thermogravimetric analysis* (TGA), realizar para verificar a variação da massa das amostras em função da temperatura e do tempo em um ambiente de temperatura e atmosfera controladas.
- Ensaio de resistência mecânica por flexão realizar determinar a resistência do material, permitindo compreender sua resistência, rigidez e capacidade de suportar cargas aplicadas.

ANEXO II

Procedimento para teste industrial de concreto refratário projetável aplicado em tampa de carro torpedo utilizada no processo de dessulfuração de gusa.

Preparação da tampa refratária para atendimento ao processo industrial.

Preparação da tampa

- Para projeção do concreto refratário na tampa refratária, deverá ser confeccionada uma chapa metálica com dimensões específicas e soldada na parte superior da mesma, com intuito de tampar os reforços estruturais e ajudar na ancoragem do concreto refratário.

Aplicação do concreto refratário

Para a projeção de concreto refratário mantendo a segurança e qualidade devem ser tomados os seguintes cuidados:

- Utilizar máquina de projeção capacidade até 1000 kg para aplicação do concreto refratário.
- O ar comprimido que será utilizado para interligação da máquina de projeção deverá ter no mínimo uma pressão de 4,5 kgf/cm².
- A aplicação do concreto refratário através da técnica de *gunning* (projeção via a seco), deverá ser com uma espessura de 30 mm.
- O processo de cura, deverá ser em um galpão fechado, em temperatura ambiente por 24 horas.
- Após a aplicação do concreto refratário na superfície da tampa, iniciar o ciclo de operação dela no processo de dessulfuração de gusa.
- O período será de no mínimo 24 horas, a primeira inspeção e limpeza, realizar logo após este ciclo de operação.
- Realizar inspeções visuais na tampa, após realizar a limpeza com auxílio de uma alavanca observando os seguintes fatos:
 - Quantidade de cascão acumulado sobre a tampa;
 - Aderência de cascão no material projetado;
 - Remanescente do material aplicado;

- A dificuldade de limpeza na tampa refratária.