

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA PROGRAMA DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



# JÚLIA BARBOSA VILLANI DE ARAUJO

Análise de liberação de gás e queda do Índice de Plasticidade de uma massa refratária moldável

Uberlândia 2022

# JÚLIA BARBOSA VILLANI DE ARAUJO

Análise de liberação de gás e queda do Índice de Plasticidade de uma massa refratária moldável

Trabalho de Conclusão de Curso à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Carla Eponina Hori

Uberlândia 2022

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a). A663 Araujo, Júlia Barbosa Villani de, 1999-2022 Análise de liberação de gás e queda do Índice de Plasticidade de uma Massa de Socar refratária [recurso eletrônico] / Júlia Barbosa Villani de Araujo. - 2022. Orientadora: Carla Eponina Hori. Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -Universidade Federal de Uberlândia, Graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Inclui bibliografia. 1. Engenharia química. I. Hori, Carla Eponina, 1965-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Graduação em Engenharia Química. III. Título. CDU: 66.0

> Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2: Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091 Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

## JÚLIA BARBOSA VILLANI DE ARAUJO

# Análise de liberação de gás e queda do Índice de Plasticidade de uma massa refratária moldável

Trabalho de Conclusão de Curso à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Carla Eponina Hori

Uberlândia, 18 de agosto de 2022.

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Carla Eponina Hori (FEQUI/UFU) (orientadora)

Prof. Dra. Érika Ohta Watanabe (FEQUI/UFU)

Prof. Dra. Lucienne Lobato Romanielo (FEQUI/UFU)

Dedico este trabalho à minha família, pelo estímulo, carinho e amor. E, principalmente, ao meu avô Claudio e à minha avó Antonieta, que ajudaram ativamente a traçar meu caminho até aqui.

#### AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora Carla Eponina Hori, pelo incentivo, motivação e orientação nesta jornada acadêmica.

Agradeço à minha amada mãe, pelo esforço, dedicação e exemplo: mãe, você é a pessoa que me da força para as batalhas do dia-a-dia, que me aconselha e me guia. Eu sou muito grata por tudo o que fez e faz por mim, por cada vez que me me incentivou a dar meu melhor e não ter medo dos novos desafios em minha jornada. Eu te amo incondicionalmente e nada faz sentido se você não estiver por perto. Obrigada por tudo e por tanto.

Agradeço a meu pai por todo suporte, por me instigar a pensar de forma diferente e não me limitar aos meus medos. Mesmo que distantes fisicamente, você estará sempre perto de mim em meu coração, assim como Vivian e Henrique. Amo vocês.

Agradeço a meu padrasto, Luciano, por toda a dedicação, ensinamentos e alegrias compartilhadas em nossa jornada, tenho certeza que compartilharemos muito mais. Ao meu irmão Felipe, por me ensinar a viver a vida de modo leve e divertido. Ao meu avô Claudio, que me ensinou a gostar de matemática e abriu minha mente na escolha da minha profissão. À minha avó Antonieta, que me ensinou sobre bondade e esforço.

Agradeço aos meus tios e tias, por todo o amor, carinho e por torcerem por mim, assim como meus avós Vânia e Homero.

Agradeço ao meu grande amor, Guilherme Castanheira, por todo o suporte e companheirismo. E, também, a todos os meus amigos, por todo o apoio e felicidades durante meu período de graduação.

#### RESUMO

Palavras-chave: Massa de socar; Índice de Plasticidade; óxido de magnésio; hidrogênio.

A partir do vertiginoso crescimento do mercado de refratários moldáveis monolíticos nas últimas décadas, o uso de refratários da classificação Al2O3-SiO2-SiC-C vêm se destacando em sistemas de ferro gusa em alto fornos. Dentro dessa classificação, a massa de socar, uma massa monolítica que possui a principal função de fazer pequenos reparos em canais de corrida, é fabricada pela SAINT-GOBAIN Performance Ceramics Refractories e apresentou desvios de qualidade dentro de seu sistema de produção pela liberação de gás e queda abrupta do Índice de Plasticidade do material em um curto período de tempo. O estudo teve o objetivo investigar possíveis causas dos desvios de qualidade da massa de socar e elencar potenciais soluções ao problema. O óxido de magnésio em alta quantidade foi elencado como possível ocasionador do desvio devido sua alta reatividade em água e impacto na trabalhabilidade da massa. Assim, analisou-se os parâmetros de plasticidade e umidade de massas aprovadas e reprovadas e, posteriormente, comparou-se os resultados perante a adição manual de diferentes quantidades de MgO em uma massa aprovada. Foi possível constatar que quanto maior a adição do óxido, menor é o Índice de Plasticidade da massa e, perante à umidade, não houve variações significativas do parâmetro com a adição de MgO. Como solução para o problema, foi proposto que a especificação dos parâmetros de qualidade fosse alterada.

#### ABSTRACT

Keywords: Ramming Mix; Plasticity Index; magnesium oxide; hydrogen.

During the vertiginous growth of the monolithic moldable refractories market in the past decades, the use of Al2O3–SiO2–SiC–C refractories has been highlighted in blast furnace casting systems. Within this classification, the Ramming Mix, a monolithic mass that has the main function of making small repairs in foundry spine sticks, is manufactured by SAINT-GOBAIN Performance Ceramics Refractories and presented quality deviations due to gas release and abrupt drop in the Plasticity Index of the material in a short period of time. The study aimed to investigate the possible causes of quality deviations in the Ramming Mix mass and list potential solutions to the problem. The total amount of magnesium oxide in the mass is listed as a possible cause of the deviation due to its high reactivity with water and in the workability of the mass. Thus, the plasticity and humidity parameters of approved and disapproved masses were analyzed and the results were compared with the manual addition of different amounts of MgO in an approved mass. It is possible to verify that the higher the addition of oxide, the lower the Plasticity Index of the mass, and, in relation to humidity, there were no significant variations of the parameters with the addition of MgO. As a solution to the problem, it is proposed that the parameters specification of quality ad being changed.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Apresentação do Alto-Forno e canais de separação	2
Figura 2 - Desgaste de canais de corrida	2
Figura 3 - Massa de socar	4
Figura 4- Massa de socar dentro do padrão de qualidade	5
Figura 5 - Massa de socar fora do padrão de qualidade	5
Figura 6 - Embalagem da Massa de socar estufada pela liberação de gás hidrogênio	6
Figura 7- Material com baixa qualidade na aplicação	8
Figura 8 - Teste de umidade	14
Figura 9 - Inserção do material no molde cilíndrico	15
Figura 10 - Inserção do material em um molde cilíndrico	15
Figura 11 - Medição do corpo de prova	16
Figura 12 - Comparação de resultados de plasticidade da média das triplicatas dos mate	riais
Aprovado com o Reprovado	18
Figura 13 - Comparação da umidade média das triplicatas do material Aprovado com a	s do
Reprovado	19
Figura 14 - Variação do Índice de Plasticidade com o tempo	22
Figura 15 - Variação de umidade com o tempo nas amostras de massa de socar	23
Figura 16 – Resultado da compressão da amostra Controle	24
Figura 17- Resultado da compressão da amostra M3	24
Figura 18 – Resultado da compressão da amostra M5	24
Figura 19 – Resultado da compressão da amostra M7	24
Figura 20- Resultado da compressão da amostra M9	24
Figura 21 - Resultado da compressão da amostra M12	24

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Consumo de refratários no Brasil por setor produtivo	1
Tabela 2 - Composição típica da massa	3
Tabela 3 - Descrição física da massa	4
Tabela 4 – Porcentagem de MgO da matéria-prima representada no valor total em massa d	0
produto acabado	7
Tabela 5 - Análise cromatográfica do gás liberado pela massa de socar	8
Tabela 6 - Classificação dos solos argilosos quanto à plasticidade	9
Tabela 7 - Porcentagem de MgO por nome de amostra1	7
Tabela 8 - Comparação dos análises químicas por FRX2	0
Tabela 9 - Média de amostras Aprovado e Reprovado e variação percentual perante o mateira	ıl
reprovado2	1

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

aAprovado	Coeficiente angular do material Aprovado
a <sub>Reprovado</sub>	Coeficiente angular do material Reprovado
FRX	Fluorescência de Raio X
h <sub>Incial</sub>	Altura inicial
h <sub>Final</sub>	Altura final
IP	Índice de Plasticidade
LL	Limite de Liquidez
LP	Limite de Plasticidade
mInicial	Massa inicial
m <sub>Final</sub>	Massa final
Μ	Metal
U	Umidade

# SUMÁRIO

1 IN'	FRODUÇÃO1
1.1	Motivação1
1.2	Objetivos5
2 HI	STÓRICO DO PROBLEMA7
2.1	Análise da porcentagem do óxido de magnésio em massas reprovadas7
2.2	Liberação de gás na massa de socar8
3 RE	VISÃO BIBLIOGRÁFICA9
3.1	Plasticidade da massa de socar9
3.2	Liberação de hidrogênio pela massa de socar11
4 MA	TERIAIS E METODOS13
4.1	Materiais13
4.2	Métodos13
4.2.1	Comparação de materiais aprovados e reprovados através de plasticidade e
umida	de (primeira etapa)13
4.2.2	Análise do impacto do óxido de magnésio na massa (segunda etapa)16
5 RE	SULTADOS E DISCUSSÃO18
5.1	Primeita etapa
5.1.1	Comparação do Índice de Plasticidade entre os tipos de material Aprovado e
Repro	vado18
5.1.2	Comparação dos teste de umidade entre os materiais Aprovado e Reprovado19
5.1.3	Comparação de composição química entre os materiais Aprovado e Reprovado 19
5.2	Segunda etapa22
5.2.1	Comparação de plasticidade de materiais com diferentes quantidades de MgO .22
5.2.2	Comparação da umidade de materiais com diferentes quantidades de MgO23
5.2.3	Análise visual (27º dia)23
5.3	Proposição de soluções para o problema25
6 CO	NCLUSÃO
REFE	RÊNCIAS27

### 1 INTRODUÇÃO

#### 1.1 Motivação

Materiais refratários têm por objetivo manter, armazenar e ceder calor, conter fluídos, resistir a solicitações mecânicas, térmicas, e/ou químicas, suportar cargas sólidas e/ou líquidas, estáticas ou dinâmicas (MME-SGM, 2019). A crescente competitividade nos setores cerâmicos e refratários tem impulsionado não só a melhoria dos revestimentos refratários existentes, como também o desenvolvimento de materiais que sejam adequados às mais diversas aplicações (DAL BÓ, 2007).

O mercado brasileiro de refratários é diretamente conectado ao setor siderúrgico, que representa 70% do consumo da categoria de material, como apontado na Tabela 1. Na siderurgia, tem-se que o ferro-gusa vazado do alto-forno é conduzido por meio dos canais refratários até os carros torpedo. A escória é separada do gusa por diferença de densidade e conduzida também através de outro canal refratário até os granuladores de escória (LELIS; FILHO; FERREIRA, 2018).

SETOR	Participação no consumo de refratários (%)	Consumo Específico Médio (Kg <sub>refratário</sub> /t)
Siderurgia (Ferro e aço)	70	10-13 (integrada) 6-11 (elétrica)
Cimento e Cal	8	0,7- 0,9
Metalurgia Não Ferrosos	7	11-14 (alumínio) 40-70 (níquel) 4-10 (cobre)
Fundições	5	10-20
Vidro	3	5
Química e Petroquímica	2	7(*)
Outros	5	-
(*) Kg <sub>refratário</sub> /milhões de barris		Fonte: MME-SGM( <sup>5</sup> ), 2019

Tabela 1 - Consumo de refratários no Brasil por setor produtivo

A Figura 1 apresenta a separação do ferro-gusa e da escória através dos canais de corrida refratários. À medida que a operação prossegue, o revestimento refratário é erodido, e após um

determinado período de operação, o canal é desativado para manutenção do revestimento (REZENDE, 2013), como aponta a Figura 2. O refratário usado como revestimento desses canais é submetido a condições extremas de temperatura (1490 ~ 1530 °C) pelo contato com escória e metal líquidos, sofrendo erosão, choque térmico, oxidação (ar e vapor d'água) e corrosão pela escória e FeO (REZENDE et al, 2015).



Figura 1 - Apresentação do Alto-Forno e canais de separação

Fonte: REZENDE, 2013.

Figura 2 - Desgaste de canais de corrida



Fonte: REZENDE, 2013.

Devido a esse tipo de desgaste da camada primária, a indústria de refratários oferece materiais monolíticos com a função de reparar as paredes dos canais de corrida. O mercado de refratários moldáveis monolíticos, sem forma ou concretos refratários, experimentaram um vertiginoso crescimento nos últimos vinte anos. Atualmente, constituem mais de 30% da produção mundial total refratária (MARCOS, 2002).

Na última década, refratários monolíticos do sistema Al2O3–SiO2–SiC–C tem sido amplamente utilizado em sistemas de fundição em alto fornos (NIKKHAH; SALAHI; RAZAVI, 2017).

Dentro da classificação desses monolíticos, existe a massa de socar. Segundo a empresa Refrátil [s.d.], esse produto é adequado à manutenção de peças e alvenarias refratárias, pequenos reparos em panelas de vazamento, fornos cerâmicos, fabricação de peças especiais e construções monolíticas, como o caso de parte dos canais de corrida. A SAINT-GOBAIN Performance Ceramics Refractories (c2021) reitera que o uso da massa de socar é direcionado a reparos rápidos a frio ou a quente, que podem ser aplicados à mão, usando uma espátula (para reparo rápido de rachaduras ou zonas de desgaste) ou uma ferramenta, como um compactador de solo.

O presente estudo foi desenvolvido em uma massa de socar com a composição típica descrita pela Tabela 2.

Tabela 2 - Composiç	ão típica da massa
Composição	Valor típico (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	64,8
$SiO_2 + Si$	9,5
SiC + C	20,4
Outros	5,3
Fonte:	O autor, 2022.

Quanto às propriedades físicas, a Tabela 3 apresenta valores típicos das principais propriedades.

Propriedade	Temperatura (°C)	Valor típico	
Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1450	2,59	
Porosidade Aparente (%)	1450	19,2	
Resistência Mecânica à Flexão (MPa)	1450	4,7	
Resistência Mecânica à Compressão (Mpa)	1450	23,1	
Plasticidade (%)	-	30 - 35	
Umidade (%)	-	6,8 - 7,6	

Tabela 3 - Descrição física da massa

Fonte: O autor, 2022.

Por fim, a Figura 3 apresenta uma imagem típica da massa de socar.

Figura 3 - Massa de socar



Fonte: Refrátil, [s.d.].

As especificações mencionadas são relativas ao produto produzido pela Saint-Gobain Performance Ceramics Refractories, empresa a qual o presente estudo foi desenvolvido. Dentro do sistema de produção da empresa, lotes do material exporadicamente liberam gás e apresentam uma queda abrupta de plasticidade que dificulta a aplicação da massa nas usinas. Essa queda brusca de plasticidade não demonstra correlações com a variação da temperatura ambiente ou umidade do ar.

#### 1.2 Objetivos

Diante desse cenário, esse trabalho de conclusão de curso consiste em investigar possíveis causas dos desvios de qualidade da massa de socar e elencar potenciais soluções ao problema. As imagens a seguir mostram a massa de socar com propriedades dentro das especificações desejadas (Figura 4) e fora delas (Figura 5). A comparação de massas dentro dos padrões de qualidade e fora dele.

Figura 4- Massa de socar dentro do padrão de qualidade



Fonte: O autor, 2022.





Fonte: O autor, 2022.

A Figura 6 aponta a liberação de gás da massa nas embalagens ainda dentro do sistema de produção.



Figura 6 - Embalagem da Massa de socar estufada pela liberação de gás hidrogênio

Fonte: O autor, 2022.

Como objetivos específicos:

- fazer a comparação da composição química e analisar as perdas de plasticidade e umidade • dos materiais aprovado e reprovado;
- compreender o impacto da atuação do óxido de magnésio na plasticidade da massa de • socar através de teste comparativo entre amostras com 0%; 0,3%; 0,6%; 0,9%; 1,2% do componente na massa;
- verificar a correlação entre a perda de especificação e das análises feitas;
- pesquisar sobre as possíveis causas da perda de qualidade da massa de socar, incluindo as possíveis reações químicas que possam estar ocorrendo;
- propor possíveis soluções para o problema.

## 2 HISTÓRICO DO PROBLEMA

#### 2.1 Análise da porcentagem do óxido de magnésio em massas reprovadas

Pelo conhecimento interno da empresa, tem-se um parâmetro de qualidade de que as matérias-primas utilizadas possam totalizar até 0,9% de MgO em massa no produto acabado (com o objetivo de não impactar o desempenho do material).

Uma Ordem de Produção (OP) é atribuída a uma quantidade do material acabado (em toneladas) solicitada por um cliente, e é comum que haja mais de um lote do mesmo tipo de matéria-prima utilizado por OP. Os lotes de matéria-prima passam por testes químicos e físicos que variam com a necessidade de cada cliente.

Ao fazer o levantamento dos lotes da matéria-prima que possui maior representatividade na porcentagem total de MgO das OP's reprovadas da Massa de socar, notou-se que há pelo menos um lote por OP com valores próximos ou maiores de MgO, como mostra a Tabela 4.

acabado				
Ordem	Lote da matéria prima	Impacto %MgO da matéria-prima		
de Produção	que contém MgO	na massa (m/m)		
Α	1	0,601		
	2	0,038		
	3	0,831		
В	1	0,033		
	2	0,178		
	3	0,08		
	4	0,855		
	5	0,023		
С	1	0,136		
	2	0,261		
	3	0,918		
D	1	0,305		
	2	0,944		
	3	0,364		
	Fonte: O a	utor, 2022.		

Tabela 4 – Porcentagem de MgO da matéria-prima representada no valor total em massa do produto

Essas análises levaram a uma suspeita de que o alto teor do óxido de magnésio possa influenciar diretamente na perda de qualidade da massa e consequente dificuldade de aplicação na usina, como ilustra a Figura 7.

Figura 7- Material com baixa qualidade na aplicação



Fonte: O autor, 2022.

## 2.2 Liberação de gás na massa de socar

O gás liberado pela massa foi analisado em estudo prévio e constatou-se, através de cromatografia de gás com Detector de Ionização de Chama e Cromatografia de gás com Detector de Condutividade Térmica, que houve uma deliberada presença de hidrogênio (52,04% v/v), como mostra a Tabela 5.

Tabela 5 - A	nálise cromatográfica	do gás liberado pe	la massa de socar
	Determinação	Resultados	
	Nitrogênio	46,17 %v/v	
	Hidrogênio	52,04 %v/v	
	Fonte: O aut	or, 2022.	

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Plasticidade da massa de socar

Ao definir-se o conceito de plasticidade dentro da mecânica dos solos, tem-se que:

Plasticidade representa a maior ou menor capacidade do solo ser moldado (ou deformar-se) sob certas condições de umidade, sem entrar em rotura e sem variação de volume. Limite de Plasticidade (LP), que é o teor em água existente entre o comportamento moldável e o friável (semi-sólido). No estado friável, o solo apresenta fraturas e rompe ao ser trabalhado. E, o Limite de Liquidez (LL) é dado como o teor em água que delimita a fronteira entre o estado fluido e o estado plástico ou moldável de um solo. Ou seja, é quando o solo passa do estado plástico para o líquido (Silva, 2013).

Segundo Silva (2013), o Índice de Plasticidade é representado pela diferença do Limite de liquidez e Limite de Plasticidade, como aponta a Equação 1:

$$IP = LL - LP \tag{1}$$

Perante a determinação do Índice de Plasticidade, tem-se a classificação de plasticidade de acordo com a Tabela 6.

Tabela 6 - Classificação dos solos argi	losos quanto à plasticidade
Plasticidade	IP
Não plástico	0 - 1
Pouco plástico	1 - 7
Mediamente plástico	7 - 15
Muito plástico	>15
Fonte: Sliva 2013 anud Machad	lo&Machado 1997

Fonte: Sliva, 2013 apud Machado&Machado, 1997.

Assim com na mecânica dos solos, o conceito de Índice de Plasticidade é aplicável à massa de socar, que, por sua vez, é instituído como parâmetro de qualidade da massa dentro da empresa.

Como medida de plasticidade, o índice de trabalhabilidade da argila de furo de torneira (muitas vezes abreviado para trabalhabilidade) é normalmente relatado nas fichas técnicas dos produtos (STEENKAMP, 2018).

A noção de trabalhabilidade é destrinchada por SOBRAL (2000):

O componente físico mais importante da trabalhabilidade é a consistência, termo que, aplicado ao concreto, traduz propriedades intrínsecas da mistura fresca relacionadas com a mobilidade da massa e a coesão entre os elementos componentes, tendo em vista a uniformidade e a compacidade do concreto e o bom rendimento da execução.

Concretos refratários contendo MgO apresentam grande interesse tecnológico devido à elevada refratariedade e resistência ao ataque por escórias. Apesar disso, o uso desses materiais é limitado devido à redução de trabalhabilidade e fluidez dos concretos (AMARAL, 2008).

O óxido de magnésio é um óxido metálico (óxido alcalino terroso), no qual os átomos estão ordenados octaedricamente (GUERRA, 2011 apud HENRICH, 1994). O sólido e a superfície apresentam um caráter iônico, e a química do óxido de magnésio é caracterizada pela sua basicidade (GUERRA, 2011).

Formulações de refratários contendo magnésia apresentam bom desempenho devido à sua elevada refratariedade (ponto de fusão da ordem de 2800 °C) e resistência à corrosão, embora o material apresente forte tendência em reagir com água (SALOMÃO; AMARAL; PANDOLFELLI, 2010).

Para temperaturas abaixo de 100 °C, o mecanismo de reação de hidratação do óxido de magnésio é composto por duas etapas de íons MgOH<sup>+</sup> quimicamente adsorvidos na superfície das partículas de magnésia. Em seguida, ocorre a precipitação do hidróxido de magnésio (SALOMÃO; BITTENCOURT; PANDOLFELLI, 2006), como demonstrado pelas Equações 2 e 3.

$$Mg0 + H_20 \rightarrow Mg0H^+_{(superfice)} + 0H^-_{(aq)}$$
(2)

$$MgOH^+ + OH^- \to Mg(OH)_{2(s)}$$
(3)

Ainda em relação a SALOMÃO; BITTENCOURT; PANDOLFELLI (2006), quando se inicia a formação de Mg(OH)<sub>2</sub>, uma pequena porção do hidróxido se dissolve (2,04x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>, a 25 °C), como aponta as Equações 4 e 5.

$$Mg(OH)_{2(s)} \to Mg^{2+}_{(aq)} + 20H^{-}_{(aq)}$$
 (4)

$$Kps = [Mg^{2+}] [OH_{(aq)}^{-}]^2 = 3.4 \times 10^{-11}$$
(5)

Os mesmo autores também ressaltam que, pelo fato da precipitação de hidróxido envolver íons hidroxila (OH<sup>-</sup>), sua concentração é decisiva para a precipitação, existindo, portanto, uma faixa de pH (acima de 10) que delimita a formação do Mg(OH)<sub>2</sub>.

Para valores de pH inferiores a 10, os íons estão dissolvidos. Acima, estão precipitados. Outra consideração importante é que a solubilidade da brucita também pode ser reduzida com o aumento da temperatura (SALOMÃO; BITTENCOURT; PANDOLFELLI, 2006). Segundo DOS ANJOS et al (2006), a adição de MgO na faixa de 0,3-0,6% em peso e temperatura de cura de 25 °C contendo de alumina e microssílica (o que pode ser extendido à massa de socar). E, em geral, a trabalhabilidade da massa diminui com o aumento do teor de MgO e aumento de temperatura do sistema.

### 3.2 Liberação de hidrogênio pela massa de socar

A massa de socar possui características úteis na fabricação de ferro e aço, como baixa molhabilidade à escória. O carbono está frequentemente presente como agregado e fase de ligação derivada da decomposição de um piche à base de alcatrão (CHAN; ARGENT; LEE, 1998).

No entanto, o desenvolvimento de concretos refratários contendo elevado teor de carbono tem sido dificultado pela grande susceptibilidade à oxidação das partículas de carbono a temperaturas superiores a 600 °C. (DOMICIANO; GARCIA; PANDOLFELLI, 2006).

Quando adicionados aos concretos, os pós metálicos reagem com a água produzindo uma variedade de compostos (óxidos e hidróxidos metálicos) e gás hidrogênio (H2) (DOMICIANO; GARCIA; PANDOLFELLI, 2006).

Dentro da tabela periódica, existem os metais alcalinos (grupo 1) e alcalinoterrosos (grupo 2).

Todos os metais do grupo 1 e do grupo 2 reagem rapidamente com a água para liberar hidrogênio. Essas reações de oxirredução característicos desses metais sugerem que eles são capazes de ser oxidados pela água (SUSSUCHI e SANTOS, 2007). Como é demonstrada a partir do exemplo das equações 6 e 7, em que M é a representação dos metais.

Grupo 1: 
$$M_{(s)} + H_2 O_{(l)} \to M^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} + 1/2H_{2(g)}$$
 (6)

$$Grupo \ 2: M_{(s)} + 2H_2 O_{(l)} \to M^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} + H_{2(g)}$$
(7)

Segundo FERRAZ (2022), o hidrogênio pode ser armazenado por meio de reações químicas; hidretos complexos; hidretos metálicos; entre outros.

Na metodologia de armazenamento de hidrogênio por hidretos metálicos, FERRAZ (2022) também afirma que o hidrogênio interage com ligas metálicas, podendo formar então os hidretos, tendo estruturas cristalinas com átomos de hidrogênio ocupando sítios intersticiais. E, a variação de pressão e temperatura impactam na absorção e liberação hidrogênio destes materiais.

Além disso, os hidretos metálicos apresentam as seguintes características e conexão com a liberação de hidrogênio:

Os hidretos metálicos podem ser compostos intermetálicos com formulação química do tipo AB,  $AB_5$ ,  $AB_2$  (e outras), soluções sólidas como as ligas baseadas em Vanádio (V) ou Titânio (Ti) com estrutura cúbica de corpo centrado, ligas nanoestruturadas à base de magnésio contendo aditivos (metais de transição, óxidos e seus fluoretos) e, mais recentemente, as ligas de alta entropia. O magnésio, suas ligas e hidretos, por sua vez, apresentam-se continuamente como alternativas interessantes de pesquisa em materiais que possam armazenar hidrogênio no estado sólido, já que se trata de um elemento leve, abundante, barato e que possui capacidade reversível de armazenamento de hidrogênio elevada (DE MARCO, 2018).

A produção de hidreto de magnésio também pode ser correlacionada a catalisadores particularmente ativos obtidos por reação de antraceno de magnésio com cromo, titânio ou haletos de ferro em tetrahidrofurano (THF). Soluções de THF verde-oliva (Cr, Fe) ou violeta (Ti) são formadas, que já catalisam a hidrogenação do magnésio durante dias a 20 °C e pressão normal (BOGDANOVIĆ, 1980).

Segundo UESUGI et al (2009), a reação de Mg com elementos alcalinos ou alcalinoterrosos é termodinamicamente instável, que é prontamente oxidada pela água e se torna hidróxido de magnésio e acompanhada pela liberação de H<sub>2</sub>. Mas, seu hidreto (MgH<sub>2</sub>), ao reagir com a água, gera o dobro do volume de gás hidrogênio, que é demonstrado pelas equações 8 e 9.

$$Mg + 2H_2 O \to Mg(OH)_2 + H_2 \tag{8}$$

$$MgH_2 + 2H_2O \to Mg(OH)_2 + 2H_2$$
 (9)

#### **4 MATERIAIS E METODOS**

#### 4.1 Materiais

No estudo, os seguintes materiais foram utilizados:

- sete sacos de 25 Kg de massa de socar aprovados por qualidade;
- três sacos de 25 Kg de massa de socar reprovados por qualidade;
- fitas Herman (abraçadeiras ou lacres);
- 500 g de MgO sinterizado 30 MF;
- 19 sacos plásticos com volume de 10 l;
- compactador de areia (Sand Rammer) SOLOTEST;
- balança determinadora de umidade OHAUS MB 35;
- equipamento de Fluorescência de Raios X (FRX) RIGAKU ZSX PRIMUS II;
- moinho de laboratório AMEF;
- balança de precisão OHAUS Adventurer Pro;
- batedeira industrial planetária Irmãos Amadio 20 LA;
- paquímetro;
- câmera fotográfica do celular Xiaomi Redmi Note 7.

#### 4.2 Métodos

# 4.2.1 Comparação de materiais aprovados e reprovados através de plasticidade e umidade (primeira etapa)

Coletou-se três sacos com 25 kg do material aprovado por qualidade e nomeou-se as amostras como Aprovado 1,2 e 3 (uma amostra por saco). Após isso, repetiu-se o processo com o material reprovado e nomeou-se as amostras Reprovado 1, 2 e 3. Abriu-se cada saco e, utilizando a balança de precisão OHAUS Adventurer Pro, realizou-se a coleta de 125 gramas de cada e os fechou com fita Herman. Com 25 g de cada material, fez-se as leituras de umidade da massa na balança determinadora de umidade OHAUS Adventurer Pro, como demonstrado pela Figura 8.

Figura 8 - Teste de umidade



Fonte: O autor, 2022.

O valor apresentado em porcentagem representa a variação da massa do material após a vaporização da água em um sistema a 150 °C por 15 minutos. Apresentado pela Equação 10.

$$U(\%) = [m_{Inicial}(g) - m_{Final}(g)] \ge 100 (g^{-1})$$
(10)

E, com os 100 g restantes de cada amostra, o compactador de areia (*Sand Rammer*) SOLOTEST e um paquímetro, fez-se a leitura de Índice de Plasticidade.

Os 100 g do material foram inseridos dentro do molde cilíndrico do compactador, como apresentado pela Figura 9.



Figura 9 - Inserção do material no molde cilíndrico

Encaixou-se o cilindro no compactador de areia e girou-se a manivela do compactador dez vezes. Posicionou-se o cilindro na direção contrária e repetiu-se o procedimento. O compactador de areia é apresentado pela Figura 10.



Figura 10 - Inserção do material em um molde cilíndrico

Fonte: O autor, 2022.

Retirou-se o material de dentro do molde cilíndrico e mediu-se a altura do corpo de prova com um paquímetro. Posicionou-se o material novamente no compactador (dessa vez, sem o molde) e girou-se a manivela 3 vezes. Repetiu-se a medição da altura do corpo de prova com um paquímetro. Como demonstrado pela Figura 11.

Fonte: O autor, 2022.

Figura 11 - Medição do corpo de prova



Fonte: O autor, 2022.

A Equação 11 demonstra o cálculo de Índice de Plasticidade pelo método Sand Rammer  

$$IP(\%) = [h_{Inicial}(mm) - h_{Final}(mm)] \times 100 (mm^{-1})$$
(11)

Esse procedimento foi realizado diariamente por um período de oito dias e semanalmente até o 26 º dia.

Com os materiais Aprovado 1, 2 e 3 e Reprovado 1, 2 e 3, fez-se a coleta de 100 g de cada amostra no 27°, moeu-se cada uma delas separadamente no moinho de laboratório AMEF e fez-se as análises de Fluorescência de Raios X (FRX) usando um equipamento RIGAKUZSX PRIMUS II.

#### 4.2.2 Análise do impacto do óxido de magnésio na massa (segunda etapa)

Após a coleta de quatro sacos de 25 Kg da massa na produção, separou-se o material em 19 amostras de 5 Kg, através balança de precisão OHAUS Adventurer Pro. Quatro das amostras foram retidas e denominadas por Controle 1, 2, 3, 4 (uma para cada saco retirado da produção) e o restante foi dividido em triplicatas nomeadas por M3 (1, 2, 3); M5 (1, 2, 3); M7 (1, 2, 3); M9 (1, 2, 3); M12 (1, 2, 3), as quais foram levadas ao misturador com o acréscimo de diferentes porcentagens de MgO sinterizado 30 MF. Os materiais foram misturados na batedeira industrial planetária Irmãos Amadio 20 LA por 5 minutos. A Tabela 7 apresenta a porcentagem de óxido de magnésio referente a cada material (M3; M5; M7; M9; M12).

Material	%MgO na massa (m/m)		
Controle	0		
M3	0,3%		
M5	0,5%		
M7	0,7%		
M9	0,9%		
M12	1,2%		
Fonte: O autor, 2022.			

Tabela 7 - Porcentagem de MgO por nome de amostra

Mediu-se a umidade e o Índice de Plasticidade após a passagem pelo misturador (pela mesma metodologia apresentada previamente) pelo mesmo período de tempo da primeira etapa. Inseriu-se as amostras em sacos de 10 l, lacrou-se com fita Herman e, duas vezes por semana, repetiu-se a coleta de umidade e plasticidade por um período de 26 dias.

No 27º dia, com a câmera fotográfica do celular Xiaomi Redmi Note 7, tirou-se foto de uma amostra de cada material (M3; M5; M7; M9; M12) para posterior comparação visual.

#### **RESULTADOS E DISCUSSÃO** 5

#### 5.1 **Primeita** etapa

#### Comparação do Índice de Plasticidade entre os tipos de material Aprovado e 5.1.1 Reprovado

Um dos testes de qualidade da massa é dado pela leitura de Índice de Pasticidade após término da batida no misturador. É esperado que os resultados estejam dentro da faixa de 30 a 35% (como especificado pela Tabela 3) e, posteriormente, espera-se que, naturalmente, a massa perca plasticidade com o tempo. A Figura 12 aponta o comportamento da média das triplicatas dos materiais Aprovado e Reprovado.

Figura 12 - Comparação de resultados de plasticidade da média das triplicatas dos materiais Aprovado com o Reprovado



Ao fazer a comparação entre as curvas de cada tipo de material, percebe-se que, mesmo que inicialmente os dois tipos de material estejam dentro do limite de especificação, o Reprovado tem uma queda mais abrupta de plasticidade com o tempo (com o coeficiente angular igual a  $a_{\text{Reprovado}} = -3,574$ ) quando comparado ao Aprovado (coeficiente angular  $a_{\text{Aprovado}}$ = -2,932), o que evidencia uma diferença de comportamento entre cada tipo de massa em relação ao conceito de plasticidade.

#### 5.1.2 Comparação dos teste de umidade entre os materiais Aprovado e Reprovado

Testes de umidade também são feitos para determinar a qualidade da massa de socar. A demanda é de que a massa possua entre 6,8 a 7,6% de umidade ao sair do misturador (evidenciado pela Tabela 3), e, com o passar do tempo, haja uma queda em seus valores. A Figura 13 aponta o comportamento da média das triplicatas dos materiais Aprovado e Reprovado.



Figura 13 - Comparação da umidade média das triplicatas do material Aprovado com as do Reprovado

Pelo conhecimento interno da empresa do comportamento da Massa de socar, espera-se que a umidade da massa diminua com o tempo. Como as duas curvas são crescentes no período de 27 dias e continuam dentro da faixa de aceitação estipulada, conclui-se que a variação de umidade não é um aspecto que se demonstrou impactado pelo problema de qualidade em questão.

# 5.1.3 Comparação de composição química entre os materiais Aprovado e Reprovado

Após análises feitas por FRX, tem-se os resultados de Aprovado 1, 2 e 3 e Reprovado 1, 2 e 3 através da Tabela 8, respectivamente.

Elemente	Aprovado 1	Aprovado 2	Aprovado 3	Reprovado 1	Reprovado 2	Reprovado 3
Elemento	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56,11	60,22	57,42	61,24	63,83	58,21
SiC+C	35,12	34,48	35,61	35,08	33,71	34,82
SiC	24,59	24,59	25,18	24,81	25,18	24,59
Fe <sub>2</sub> O3	1,45	1,03	1,07	2,33	1,97	1,91
MgO	0,32	0,18	0,18	1,52	2,22	0,56
Si	1,05	1,02	1,10	1,15	1,10	1,02
TiO <sub>2</sub>	1,39	1,35	1,27	0,93	0,93	0,86
Na <sub>2</sub> O	6,16	0,81	0,20	0,31	0,24	0,16
CaO	0,35	0,30	0,31	0,28	0,29	0,23
$ZrO_2$	0,24	0,23	0,24	0,23	0,29	0,23
K <sub>2</sub> O	0,18	0,17	0,18	0,11	0,10	0,13
$P_2O_5$	0,11	0,12	0,11	0,07	0,07	0,07
MnO	0,04	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03
SrO	0,04	0,05	0,04	0,02	0,03	0,02
$Cr_2O_3$	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01
ZnO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
PbO	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
$HfO_2$	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
BaO	0,01	0,01	0,01	< 0,01	0,01	< 0,01
$SO_3$	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Si+SiO <sub>2</sub>	< 0,01	0,48	2,76	< 0,01	< 0,01	2,22
SiO2	< 0,01	< 0,01	1,66	< 0,01	< 0,01	1,2
	Fonte: O autor, 2022.					

Tabela 8 - Comparação dos análises químicas por FRX

1 onte: 0 autor, 2022.

Ao fazer a média de cada tipo de amostra (para elementos com representatividade maior que 0,01 %) e a variação percentual em relação ao material Reprovado, tem-se a Tabela 9.

Elemento	Média Aprovado	Média Reprovado	Variação em relação ao material Reprovado
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57,92	61,09	5,20%
SiC+C	35,07	34,54	-1,54%
SiC	24,79	24,86	0,29%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,18	2,07	42,83%
MgO	0,23	1,43	84,19%
Si	1,06	1,09	3,06%
TiO <sub>2</sub>	1,34	0,91	-47,43%
Na <sub>2</sub> O	2,39	0,24	-909,86%
CO	0,32	0,27	-20,00%
$ZrO_2$	0,24	0,25	5,33%
K <sub>2</sub> O	0,18	0,11	-55,88%
$P_2O_5$	0,11	0,07	-61,90%
MnO	0,03	0,03	0,00%
SrO	0,04	0,02	-85,71%
$Cr_2O_3$	0,02	0,02	-20,00%
ZnO	0,01	0,01	0,00%
PbO	0,02	0,01	-66,67%
HfO <sub>2</sub>	0,01	0,01	0,00%

Tabela 9 - Média de amostras Aprovado e Reprovado e variação percentual perante o mateiral reprovado

Fonte: O autor, 2022.

Nota-se que apenas a diferença percentual positiva de MgO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi significativa na comparação da média dos materiais (compreendendo-se uma variação maior que 10 % como significativa). O conteúdo da maioria dos outros metais se manteve constante entre os materiais Aprovado e Reprovado.

Hematita ou α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é o mais estável dos óxidos de ferro, por essa razão este é também bastante abundante na superfície da terra e possui baixo custo (BARAÚNA, 2019). Soma-se a isso a sua baixa toxicidade (inclusive em tamanhos nanométricos), uma vez que este óxido não é especialmente suscetível à liberação de radicais livres, ao contrário de outros minerais que contém ferro (BARAÚNA, 2019 apud BONELLI et al., 2012)

Uma vez que a hematita se caracteriza como um óxido estável, não é plausível correlacionar a queda de plasticidade e liberação de hidrogênio com o aumento da presença de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 42,83 % no material Reprovado (quando comparado ao aprovado).

Em contrapartida, como já citado, o óxido de magnésio apresenta forte tendência em reagir com água, portanto, a hipótese do desvio de qualidade da massa ser associado à maior quantidade de MgO é plausível.

#### 5.2 Segunda etapa

#### 5.2.1 Comparação de plasticidade de materiais com diferentes quantidades de MgO

As medições do Índice de Plasticidade com a variação do tempo foram coletadas e a média dos valores para cada curva é representada pela Figura 14.



Figura 14 - Variação do Índice de Plasticidade com o tempo

O aumento exacerbado das curvas de plasticidade não representa um aumento do Índice de Plasticidade do material. Ao se fazer o teste com o compactador de areia, conforme a perda de trabalhabilidade do material e saída da zona de materiais muito plásticos (classificação apresentada pela Tabela 6), o corpo de prova se rompe e apenas a base fica intacta, o que leva à perda da altura total do corpo e, consequentemente, uma leitura errônea do Índice de Plasticidade. Ou seja, o salto na curva de plasticidade representa que o material está pouco maleável a ponto de invalidar o teste depois de um determinado período de tempo.

Pela Figura 14, nota-se que as primeiras curvas a extrapolarem são as M9 e M12 (no período de 9 dias), ou seja, as que possuem maior quantidade de MgO no material tiveram a extrapolação no menor período de tempo. Em seguida, em 12 dias, a curva M7 é extrapolada, e, em 18 dias, tem-se a extrapolação da curva M5. Ou seja, quanto maior a quantidade de MgO na massa, maior é a queda de plasticidade encontrada em um menor período de tempo.

#### 5.2.2 Comparação da umidade de materiais com diferentes quantidades de MgO

A coleta de dados de umidade das triplicatas de cada tipo de material é representada pela Figura 15.



Figura 15 - Variação de umidade com o tempo nas amostras de massa de socar

As medições de umidade acompanharam o período de teste das medições de plasticidade.

O aumento de umidade ocorrido entre os dias 5 e 8 são referentes a uma descalibração do equipamento de leitura. As curvas de umidade, durante todo o experimento, tiveram uma pequena variação, o que demonstra que o impacto do óxido de magnésio é diretamente conectado à plasticidade, e não à umidade.

#### 5.2.3 Análise visual (27° dia)

Fez-se a análise visual dos materiais após a compressão de pequenas amostras dos materiais Controle (1), M3 (1), M5 (1), M7 (1), M9 (1) e M12 (1) com a mão, os resultados são dados pelas Figuras 16 à 21.

Figura 16 - Resultado da compressão da amostra Controle



Fonte: O autor, 2022.





Fonte: O autor, 2022.

Figura 20- Resultado da compressão da amostra M9



Fonte: O autor, 2022.



Fonte: O autor, 2022.





Fonte: O autor, 2022.



Fonte: O autor, 2022.

Percebe-se que apenas Controle e M3 mantiveram a fixação desejada após a compressão do material. M5 ainda demonstra traços da compactação dos grãos e M7, M9 e M12 já não demonstram sinais de comportamento plástico. Isso leva à conclusão de que a adição do MgO

à massa de socar impacta diretamente na plasticidade do material com o tempo. Quanto maior a adição de MgO, mais rápida e pertinente é a queda de plasticidade.

#### 5.3 Proposição de soluções para o problema

Não é possível definir a causa da liberação de hidrogênio na massa, principalmente por não se encontrar diferenças significativas na presença de metais entre os materiais Aprovado e Reprovado. Entretanto, é evidente que quanto maior a quantidade de óxido de magnésio na massa de socar, menor será o Índice de Plasticidade dela. Por isso, é recomendado que limite máximo definido no padrão de qualidade da massa em relação à presença de óxido de magnésio passe a ser de 0,3 % ao invés de 0,9 %, uma vez que, a partir das Figuras 14 e 17 e Tabela 6, a massa se mantém dentro da classificação muito plástica e, visivelmente, apresenta a consistência desejada.

# 6 CONCLUSÃO

A Massa de socar é um monolítico moldável utilizado para reparos em canais de corrida de aço, entre outras utilidades, que pode ser aplicado à mão, usando uma espátula, ou até mesmo, por um compactador de solo. Essa facilidade de aplicação se deve, principalmente, ao seu alto Índice de Plasticidade.

Dentro do sistema de produção da SAINT-GOBAIN Performance Ceramics Refractoris, foram evidenciados desvios de qualidade devido à dificuldade de aplicação da massa nas usinas e liberação de hidrogênio.

O presente estudo evidenciou que a queda do Índice de Plasticidade está correlacionada à presença de altos valores de óxido de magnésio na Massa de socar, e por isso, é necessário que, dentro do padrão de qualidade da massa, o limite superior da presença em massa de MgO seja de 0,3%.

Entende-se como próximos passos da pesquisa um aprofundamento do estudo da liberação de hidrogênio pela massa de socar a partir da interação de hidretos metálicos com água.

# REFERÊNCIAS

AMARAL, L. F. et al. Efeito do íon comum na reação de hidratação do MgO. Cerâmica, v. 54, n. 329, p. 49-54, 2008. <u>https://doi.org/10.1590/S0366-69132008000100008</u>

Anuário Estatístico 2019 - Setor de transformação de não metálicos, Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral (SGM)- Ministério das Minas e Energia do Brasil (MME). Disponível em: http://antigo.mme.gov.br/documents/36108/405154/Anu%C3%A1rio+Estat%C3%ADstico+d o+Setor+de+N%C3%A3o+Met%C3%A1licos+2019/1ab93dc6-47b2-e947-a7f5 93a9ba95def0. Acesso em 20 de maio de 2022.

BARAÚNA, Jairo Breno Francisco de Oliveira et al. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de nanocompósitos de óxido de grafeno reduzido/Hematita. 2019. Dissertação, UNICAMP, São Paulo.

BOGDANOVIĆ, Borislav et al. Catalytic synthesis of magnesium hydride under mild conditions. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 19, n. 10, p. 818-819, 1980. <u>https://doi.org/10.1002/anie.198008181</u>

CHAN, Chen-Feng; ARGENT, Bernard B.; LEE, William E. Influence of Additives on Slag Resistance of Al2O3-SiO2-SiC-C Refractory Bond Phases under Reducing Atmosphere. Journal of the American Ceramic Society, v. 81, n. 12, p. 3177-3188, 1998. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02754.x

DAL BÓ, M.; BARBETTA, P. A.; HOTZA, D. Utilização de resíduos da indústria de revestimentos cerâmicos na fabricação de refratários triaxiais. Cerâmica Industrial, v. 12, n. 1/2, p. 42-46, 2007.

DE MARCO, MARCELO ORPINELLI. Armazenagem de Hidrogênio no Estado Sólido: uma Avaliação Multicritério e Experimental de Hidretos Metálicos. 2018. Dissertação, UNICAMP, São Paulo. DOMICIANO, V. G.; GARCIA, J. R.; PANDOLFELLI, V. C. Resistência à corrosão de pós metálicos em concretos refratários contendo elevado teor de carbono. **Cerâmica**, v. 52, p. 136-142, 2006. <u>https://doi.org/10.1590/S0366-69132006000300005</u>

DOS ANJOS, R. D. et al. Workability and setting parameters evaluation of colloidal silica bonded refractory suspensions. **Ceramics International**, v. 34, n. 1, p. 165-171, 2008. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.09.004

GUERRA, THIAGO. Estudo por teoria do funcional da densidade da adsorção do 2, 4, 6-trinitrotolueno sobre a superfície de óxido de magnésio. 2011. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia.

FERRAZ, Mariana de Brito. Design, síntese e caracterização de ligas multicomponentes contendo Mg para armazenagem de hidrogênio. 2022. Dissertação, UFSCar, São Paulo.

LELIS, M. A.; FILHO, V. P. A.; FERREIRA, K. C.. ESTUDO DAS VARIÁVEIS DO FURO DE CORRIDA DE UM ALTO-FORNO.

MARCOS, C. et al. Caracterización de refractarios monolíticos. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, v. 41, n. 2, p. 241-251, 2002. https://doi.org/10.3989/cyv.2002.v41.i2.684

NIKKHAH, A. J.; SALAHI, E.; RAZAVI, M. The use of the D-optimal mixture design to develop a novel refractory ramming mix of the MgO–SiO2–SiC–C system for blast furnace pig iron runners. Refractories and Industrial Ceramics, v. 58, n. 4, p. 385-389, 2017. https://doi.org/10.1007/s11148-017-0115-y

REFRÁTIL. Massa de Socagem, [s.d.]. Disponível em: https://www.refratil.com.br/produto/massa-desocagem/#:~:text=A%20Massa%20de%20Socagem%20%C3%A9,forno%20cubilot%2C%20 entre%20outras%20aplica%C3%A7%C3%B5es. Acesso em: 15 de junho de 2022. REZENDE, Ricardo Vicente de Paula et al. Modelagem matemática e desenvolvimento de metodologia computacional para a simulação numérica do escoamento bifásico de ar e ferrogusa em canal de corrida de alto-forno. 2013. Dissertação, UFSC, Santa Catarina.

REZENDE, RVP et al. ESCOAMENTO DE FERRO-GUSA EM CANAL DE ALTO-FORNO E SUA RELAÇÃO COM O DESGASTE DO REVESTIMENTO REFRATÁRIO. Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n. 2, p. 13125-13132, 2015. https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-2099-15824-173711

SAINT-GOBAIN Performance Ceramics Refractories. Soluções em Fundição, metais não-ferrosos, c2021. Disponível em: ceramicsrefractories.saintgobain.com/pt/search?search=Foundry+Iron+%26+Steel+-+Brochure+%28Portguese%29. Acesso em: 17 de junho de 2022.

SALOMÃO, R.; AMARAL, L. F.; PANDOLFELLI, V. C. Adição de cimento de aluminato de cálcio e seus efeitos na hidratação do óxido de magnésio. **Cerâmica**, v. 56, p. 135-140, 2010. <u>https://doi.org/10.1590/S0366-69132010000200007</u>

SALOMÃO, R.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Aspectos da hidratação de óxido de magnésio em formulações de concretos refratários. **Cerâmica**, v. 52, p. 146-150, 2006. <u>https://doi.org/10.1590/S0366-69132006000200005</u>

SILVA, Ana Cristina Sousa. **Definição de padrões de plasticidade de solos através do cone de penetração, por comparação com o método de Casagrande**. 2013. Tese de Doutorado. Instituto Politecnico do Porto (Portugal).

SOBRAL, Hernani Sávio. Propriedades do concreto fresco. Ass. Bras. Cim. Portland, S. Paulo, 2000.

STEENKAMP, Joalet D.; MNISI, Mmaphela; SKJELDESTAD, Aslak. The workability index of three tap-hole clays. In: **International ferro-alloys congress**. 2018. p. 25-28.

SUSSUCHI, Eliana Midori; SANTOS, Danilo Oliveira. Química Inorgânica II. 2007.

UESUGI, Hiroshi et al. Production of hydrogen storage material MgH2 and its applications. J. Jap. Inst. Light Met., v. 60, n. 11, p. 615-618, 2010. https://doi.org/10.2464/jilm.60.615