



## MECANISMOS DE DESGASTE DE REFRAATÓRIOS PARA LINHA DE ESCÓRIA DE PANEAS DE AÇO<sup>1</sup>

Sávia Cristina Lacerda Poubel Bastos<sup>2</sup>

Fábio Duarte do Santos<sup>3</sup>

Margarida Maria Kokke<sup>4</sup>

Caio Cesar Dente Exposito<sup>5</sup>

José de Anchieta Rodrigues<sup>6</sup>

### Resumo

Neste trabalho são apresentados e discutidos os principais mecanismos de desgaste de tijolos de MgO-C para linha de escória de panelas de aço, determinados por meio de estudo *post-mortem*, considerando-se as variáveis de processos da Usiminas (Ipatinga). Os resultados dos testes laboratoriais indicaram que o desgaste do revestimento refratário para as panelas de aço decorre de uma combinação de fenômenos de natureza química e física, tais como: (i) oxidação do carbono seguido por corrosão química da matriz refratária pela escória, (ii) erosão de camadas superficiais do revestimento e, (iii) lascamento dos tijolos.

**Palavras-chave:** MgO-C; Refratário; Panela de aço; Mecanismo; Desgaste.

## WEAR MECHANISMS OF REFRACTORIES FOR THE SLAG LINE OF STEEL LADLES

### Abstract

The current results of laboratory tests used for evaluating the wear mechanisms of MgO-C bricks for the slag line of steel ladles at Usiminas (Ipatinga) are presented and discussed. The laboratory evaluations indicated that the wear of refractory lining derived from an association of phenomena such as: (i) carbon oxidation and subsequently refractory matrix corrosion, (ii) erosion in superficial layers, and (iii) spalling.

**Keywords:** MgO-C; Refractory; Steel ladle; Mechanisms; Wear.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 42º Seminário de Aciaria – Internacional, 15 a 18 de maio de 2011, Salvador, BA, Brasil.

<sup>2</sup> Membro da ABM; Engenheira de Materiais, MSc; Centro de Tecnologia Usiminas - Unidade de Ipatinga, Usiminas; Ipatinga, MG.

<sup>3</sup> Membro da ABM; Engenheiro Metalurgista, MSc; Superintendência de Aciaria, Usiminas; Ipatinga, MG.

<sup>4</sup> Membro da ABM; Técnica em Química, Centro de Tecnologia Usiminas - Unidade de Ipatinga, Usiminas; Ipatinga, MG.

<sup>5</sup> Aluno de mestrado, PPG-CEM, UFSCar, São Carlos, SP.

<sup>6</sup> Membro da ABM; Dr. rer. nat., Professor Associado 3 do Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar; São Carlos, SP.



## 1 INTRODUÇÃO

Na Usiminas (Ipatinga), a vida do revestimento refratário para painéis de aço é geralmente determinada pelo desempenho dos tijolos correspondentes à linha de escória. A sua provável causa pode estar associada ao *mix* de produção, com geração de escórias de diversas composições.

Os mecanismos de desgaste, de natureza química, dos tijolos de MgO-C podem ser melhor compreendidos em três formas:<sup>(1-4)</sup>

- dissolução dos agregados de MgO pela escória;
- oxidação do carbono;
- degradação estrutural pela reação de oxi-redução entre o MgO<sub>(s)</sub> e o C<sub>(s)</sub> próximo à face quente do tijolo.

A partir de 2008, a Usiminas (Ipatinga) deu início a um conjunto de estudos de pesquisa e desenvolvimento para avaliar os mecanismos de desgaste de refratários para painéis de aço. Nesse sentido, são apresentados e discutidos os resultados de análises de estudos *post-mortem*, como uma tentativa para melhor entender o comportamento desses materiais frente às variáveis de processos vigentes e, dessa forma, dar suporte à aciaria para prolongar a vida deste revestimento refratário e impulsionar o desenvolvimento tecnológico nessa área.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia consistiu na determinação dos principais mecanismos de desgaste dos tijolos refratários da linha de escória. As amostras foram extraídas, com auxílio de ferramentas diamantadas, de tijolos do sistema MgO-C após demolição de revestimentos refratários de painéis de aço. Foi avaliado o aspecto visual dos tijolos e foram realizadas análises de fases, teor de carbono e ceramográfica.

### 2.1 Análise do Aspecto Visual dos Tijolos

A análise do aspecto visual dos tijolos, após o emprego industrial, foi importante no sentido de direcionar os procedimentos para a retirada de amostras e identificar, macroscopicamente, os mecanismos de desgaste operantes.

### 2.2 Análise de Fases e Análise Química de Carbono

As amostras para análise de fases e determinação da oxidação do carbono foram retiradas ao longo do comprimento dos tijolos, da face quente em direção à face fria (direção radial). Em seguida, estas foram submetidas à difração de raios-X. Paralelamente, foi realizada a análise do teor de carbono via combustão e detecção por infravermelho (Leco CR-412).

### 2.3 Análise Ceramográfica

As análises ceramográficas foram efetuadas em amostras retiradas junto à face quente dos tijolos. Foram empregadas técnicas de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com recursos de espectrometria por dispersão de energia (EDS).

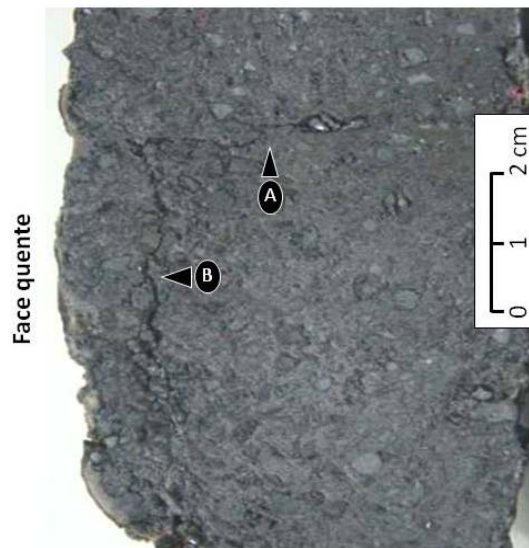


### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os mecanismos de desgaste dos tijolos de MgO-C observados no presente estudo não se alteraram em função dos diferentes fornecedores. Diante disto, os resultados apresentados a seguir são referentes a tijolos de um fornecedor, que foram característicos aos aspectos gerais dos demais.

#### 3.1 Análise do Aspecto Visual dos Tijolos

Os tijolos retirados da linha de escória para análise do aspecto visual apresentaram trincas paralelas e perpendiculares à face quente (Figura 1). Invariavelmente, esse comportamento foi observado em todas as amostras de tijolos.



**Figura 1.** Seção longitudinal de um tijolo de MgO-C retirado da linha de escória de uma panela de aço evidenciando trincas: (A) perpendiculares e; (B) paralelas à face quente.

A presença de trincas paralelas e perpendiculares na face quente do tijolo reforça que o lascamento dos refratários representa um importante mecanismo de desgaste para os tijolos de MgO-C, destinados à linha de escória. A combinação de propriedades como alta resistência mecânica, elevada resistência à corrosão e à oxidação poderia implicar em uma redução na flexibilidade do refratário, potencializando a propagação de trincas e podendo torná-lo susceptível ao lascamento. Normalmente, a propagação de trincas e a fratura do revestimento refratário decorrem de múltiplas ciclagens térmicas e de tensões de naturezas térmica e mecânica excessivas, associadas à própria geometria da panela e ao içamento das panelas de aço durante a operação.

#### 3.2 Análise de Fases e Análise Química de Carbono

A tabela 1 apresenta os resultados de difração de raios-X. Estes indicaram que não houve alteração substancial da composição mineralógica ao longo do tijolo. A presença de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  e  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  foi detectada somente na porção da amostra correspondente à face quente do tijolo e, provavelmente, proveniente de componentes da escória, formando fases de baixa refratariedade. Já a presença de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  concorda plenamente com as reações previstas para esse sistema



(equações 1 e 2), conforme Taffin e Poirier,<sup>(5)</sup> as quais implicam em benefícios ao material, tais como melhoria na resistência ao ataque por escória e ao dano por choque térmico. Os silicatos de cálcio e magnésio, detectados nas fases de  $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$  e  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_{12}\text{O}_7$ , são provenientes das amostras de tijolos antes de uso, detectadas nos contornos de grão das partículas de  $\text{MgO}$ .



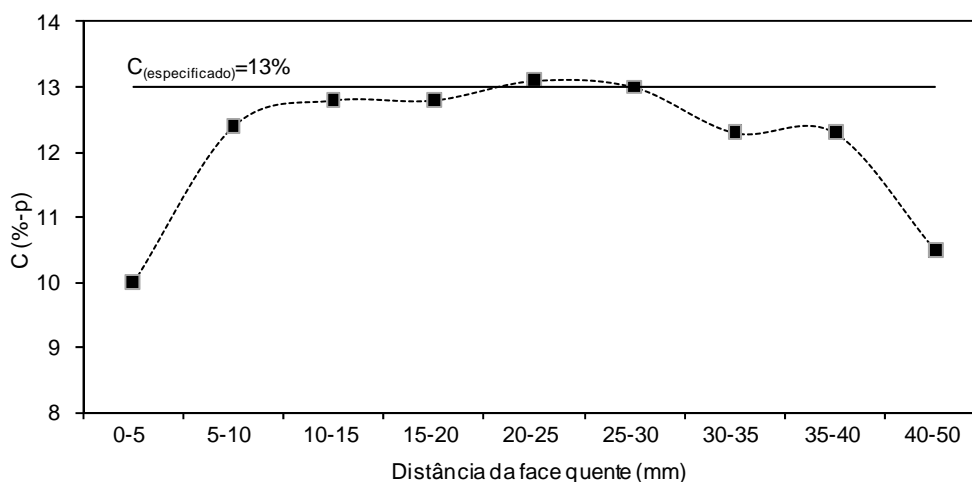
**Tabela 1.** Composição de fases ao longo do comprimento (direção radial do revestimento) de um tijolo de  $\text{MgO-C}$  retirado da linha de escória, após o emprego industrial

Profundidade (mm)	Fases						
	C	MgO	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_{12}\text{O}_7$	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$
0 - 5 <sup>(#)</sup>	***	***	**	-	-	*	*
5 - 10	***	***	**	*	*	-	-
10 - 15	***	***	**	*	*	-	-
15 - 20	***	***	**	*	*	-	-
20 - 25	***	***	**	*	*	-	-
25 - 30	***	***	**	*	*	-	-
30 - 35	***	***	**	*	*	-	-
35 - 40	***	***	**	*	*	-	-
40 - 50 <sup>(##)</sup>	***	***	**	*	*	-	-

<sup>(#)</sup> face quente do tijolo <sup>(##)</sup> face fria do tijolo

Intensidade de picos: \*\*\* forte; \*\* média; \* fraca; - ausente

Os resultados de análise química de carbono podem ser visualizados na Figura 2. Estes apontaram para oxidação na face quente e face fria. A oxidação na face fria dos tijolos é um processo normal. Acredita-se que a oxidação nesse caso seja uma combinação de temperaturas relativamente baixas durante a partida do revestimento, as quais não são suficientes para ativar instantânea e plenamente os antioxidantes, e da flutuação de temperatura do refratário ao longo de sua campanha, a qual propicia a contínua sucção e expulsão de gases.<sup>(6)</sup> Além disso, a interface entre o revestimento de trabalho e de segurança contém ar, que é continuamente renovado, suficiente para promover a oxidação do carbono do tijolo.



**Figura 2.** Concentração de carbono ao longo do comprimento de um tijolo de  $\text{MgO-C}$  retirado da linha de escória, após o emprego industrial.



A perda de carbono observada na face quente, correspondente à região até 5mm, pode estar associada à maior presença de camada de escória aderida no refratário, contribuindo com o menor teor de carbono observado nesta fatia. A linha contínua corresponde ao teor médio de carbono especificado em ficha de dados técnicos do tijolo, fornecida pelos fabricantes de refratários.

Adicionalmente, em geral, os mecanismos de oxidação do carbono em refratários são classificados em três categorias: oxidação por fases gasosas, líquidas e sólidas. Li, Rigaud e Palco.<sup>(7)</sup> sugeriram que a oxidação do carbono no sistema MgO-C ocorra por conta, principalmente, da oxidação direta (equação 3) e/ou oxidação indireta (equação 4), as quais dependem da temperatura e atmosfera do sistema.



De uma forma geral, a resistência à oxidação de refratários contendo carbono é função da temperatura, pressão parcial de oxigênio, disponibilidade de oxigênio e reatividade do carbono. Dentre os parâmetros que controlam a disponibilidade de oxigênio, a porosidade conectada é o mais importante. Para um dado par de valores de temperatura e pressão parcial de oxigênio, a medida mais efetiva para melhorar a resistência à oxidação é bloquear os poros.<sup>(6,8,9)</sup>

Com relação à proteção contra a descarbonetação do refratário, os agentes antioxidantes metálicos (Al, Si, Mg e ligas de Al-Si e Al-Mg) e intermetálicos (B<sub>4</sub>C e CaB<sub>6</sub>) atuam, por meio de diferentes mecanismos. Embora todos os mecanismos que levam à oxidação sejam de grande importância, o de oxidação por fases gasosas (oxidação direta, equação 3) é o mais usual para avaliação da perda de carbono em refratários, a qual tem sido uma prática no desenvolvimento de tijolos contendo carbono.<sup>(10)</sup>

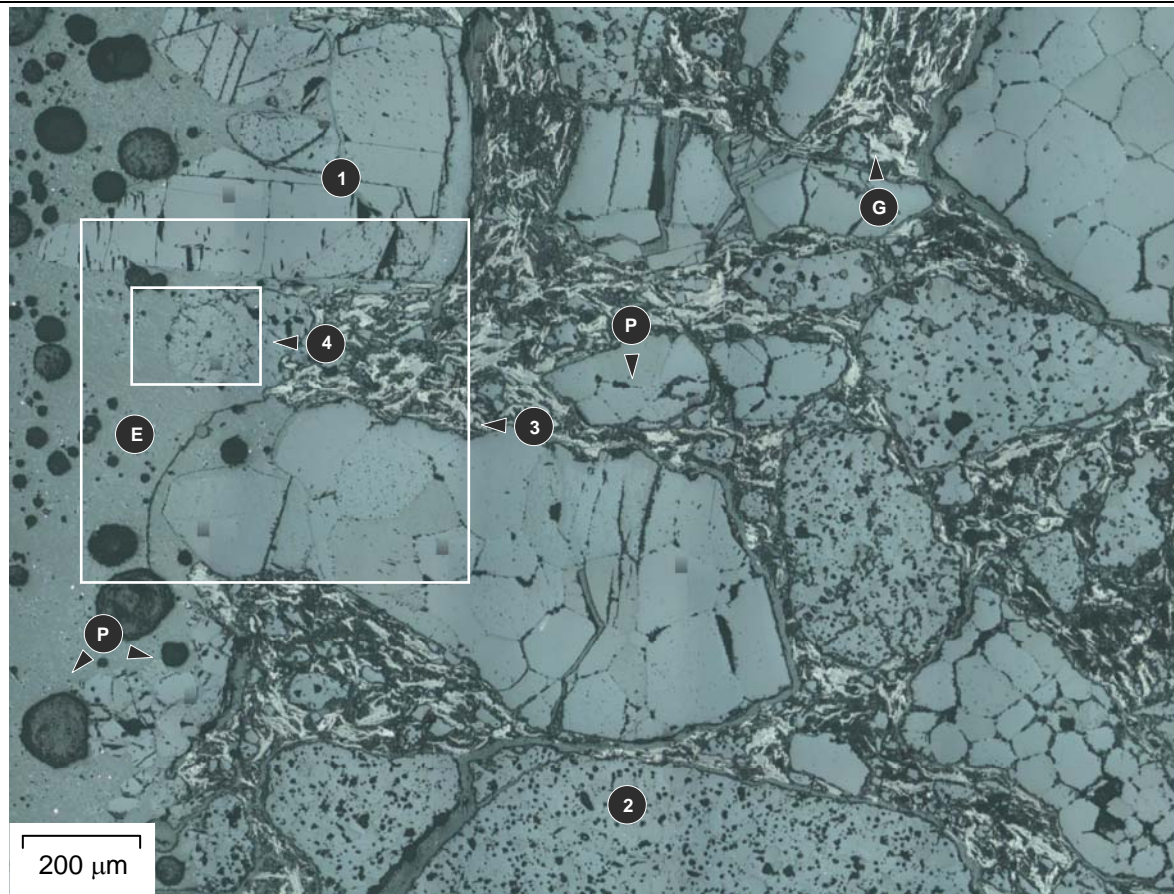
Segundo Yamaguchi,<sup>(9)</sup> sob condições industriais com flutuação de temperatura, a oxidação do carbono pode ser muito mais pronunciada. Sob tais condições, os poros abertos tornam-se caminhos para as fases gasosas. Adicionalmente, conforme Correa Filho et al.,<sup>(11)</sup> na região correspondente à face quente pode ocorrer a formação de uma camada densa de MgO, como proteção do sistema contra oxidação e ataque por escória. Contudo, as análises do presente estudo não evidenciaram a presença de tal camada nas amostras estudadas.

### 3.3 Análise Ceramográfica

A análise ceramográfica dos tijolos refratários, após o emprego industrial, tem como principal objetivo a avaliação dos mecanismos de desgaste desses materiais. Por sua vez, o entendimento da evolução microestrutural torna-se um grande desafio devido à dinâmica de suas reações.

A Figura 3 mostra um campo típico da interação entre o refratário e os componentes provenientes da escória.





**Figura 3.** Fotomicrografia de um campo da face quente de um tijolo refratário para linha de escória: poro (P), grafita (G), MgO de alta densidade (1), MgO de baixa densidade (2), penetração de escória (E), campo delimitado para mapeamento por raios-X (3), campo delimitado do ataque químico por escória em uma partícula de MgO de baixa densidade (4).

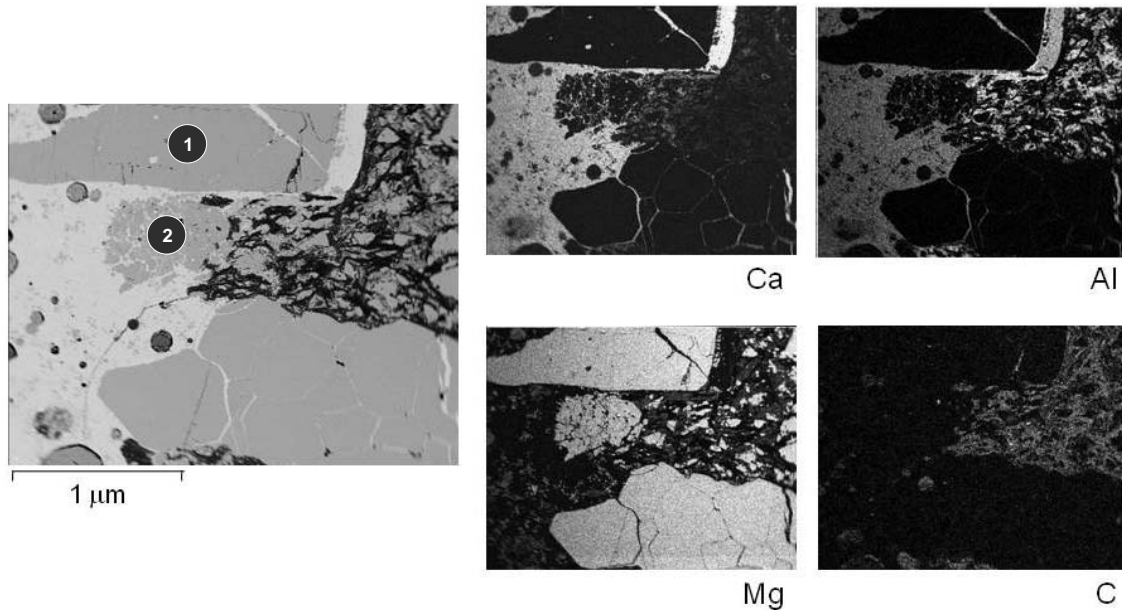
Em camadas próximas à região de interface refratário/escória, foi observada a dissolução do MgO na escória e penetração desta em grãos de MgO.

Além disso, a oxidação do carbono ocorreu em camadas muito finas, o que implica em aumento de molhabilidade e porosidade aberta dessa região. Posteriormente, os líquidos de escória ocupam os poros e vazios gerados promovendo a corrosão e enfraquecimento da matriz, associado à penetração de escória em poros internos dos grãos de MgO. Com esta estrutura enfraquecida, uma parcela de erosão causada por agitação do banho, torna-se suficiente para o desprendimento da área afetada.

A corrosão dos refratários, situados na região que fica em contato com a escória, resulta de três mecanismos primários, conforme citado por Trommer et. al.<sup>(12)</sup> O primeiro é a dissolução ou difusão do material refratário, neste caso o óxido de magnésio, para a escória líquida. Outro mecanismo é a penetração da escória no refratário. A corrosão química dos tijolos refratários começa pela penetração da escória através dos poros, seguido pela remoção da matriz, o que faz com que os grãos fiquem soltos, sendo posteriormente arrancados. O outro mecanismo citado é a erosão, que está associada à movimentação de gases e escória. Com isto, pode-se inferir sobre os mecanismos citados, observando a dissolução do MgO na escória e sua penetração nos poros e contornos de grão de partículas de MgO policristalinas.



Os resultados de mapeamento por raios-X, referente ao campo 3 indicado na Figura 3, propiciaram um melhor entendimento dos principais mecanismos de desgaste desses tijolos e podem ser visualizados na Figura 4.

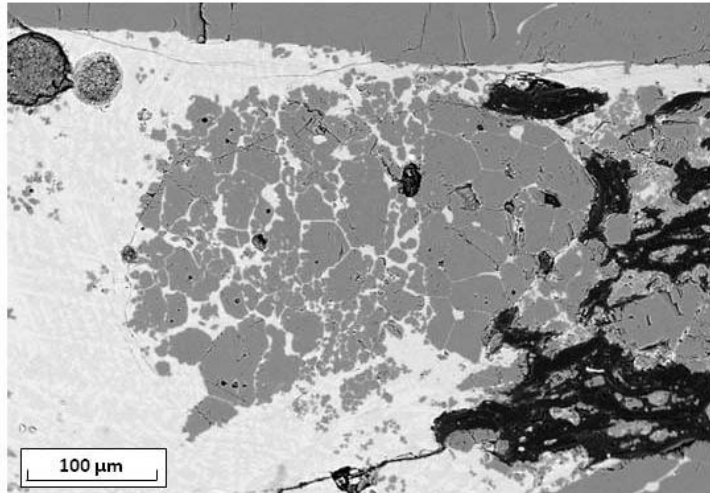


**Figura 4.** Fotomicrografia e mapeamentos por raios-X (Ca, Si, Mg e C) do Campo 3 da Figura 3.

Tais resultados indicaram a presença de Ca e Al circunvizinhando uma partícula de MgO de alta densidade (1) e em contornos de grão de uma partícula de MgO com tamanho de grão menor, ou seja, de baixa densidade (2). Adicionalmente, essas observações reforçaram ainda a hipótese de que a matriz seja um dos elos mais fracos do tijolo. Em outras palavras, a penetração e reação da escória são mais pronunciadas na matriz. Concomitantemente, conforme verificado nas Figuras 3 e 4, foi observada a presença de lamelas de grafita bem próximas à região da matriz afetada pela escória, o que indica que a oxidação do carbono ocorre em camadas mais superficiais do tijolo.

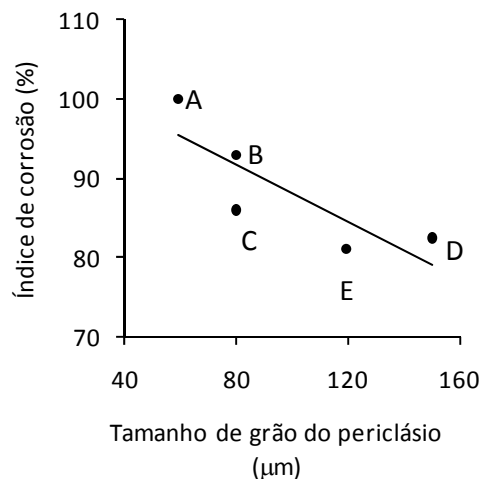
Para as condições estudadas, quando se considera as partículas de MgO de grãos pequenos, o ataque pela escória foi intenso. Particularmente, para a partícula correspondente ao campo 4 (Figura 3), que se encontra imersa num líquido de escória, a dissociação e dissolução foram notáveis e podem ser observadas na Figura 5, obtida utilizando-se recursos de microscopia eletrônica de varredura.

Comparando o agregado de MgO de alta densidade (1) com um de menor densidade (2), apresentados na Figura 4, percebe-se que a interação que ocorre entre a escória e os agregados de MgO é inferior àquele que contém menos poros e grãos maiores (agregado de alta densidade).



**Figura 5.** Fotomicrografia do campo 4 (Figura 3) evidenciando o ataque por escória de forma intensa em um agregado de MgO de baixa densidade.

Os resultados e considerações expostos no que diz respeito à resistência ao ataque por escória dos agregados de MgO de alta e baixa densidade reforçam o que a literatura expõe. Segundo Anan,<sup>(13)</sup> para tijolos MgO-C para convertedores, a boa resistência à corrosão pode estar associada ao emprego de agregados de MgO de maior tamanho de grão. Para agregados de MgO de tamanho de grão menor, nota-se uma maior tendência de sua dissolução/desintegração pela escória, uma vez que há maior área de contornos de grão para a penetração de escória, resultando em uma dissolução e desintegração mais intensa. A relação citada no trabalho de Anan<sup>(13)</sup> pode ser observada na Figura 6 e seu princípio pode ser transportado para a realidade de tijolos de MgO-C para linha de escória de painéis.



**Figura 6.** Relação entre resistência à corrosão por escória e tamanho de grão das partículas de periclásio.<sup>(13)</sup>

## 4 RESULTADOS INDUSTRIAIS

Avaliando o aspecto visual do revestimento refratário das painéis de aço, ficou evidente o mecanismo de desgaste por lascamento, conforme apresentado na Figura 7. Adicionalmente, com base nos resultados do estudo *post-mortem*, no qual foram avaliados também o teor de carbono, fases mineralógicas e ceramografia, foi





observada a importância destas análises de forma conjugada, tornando-se completa sob o ponto de vista químico e físico das solicitações impostas no revestimento refratário.



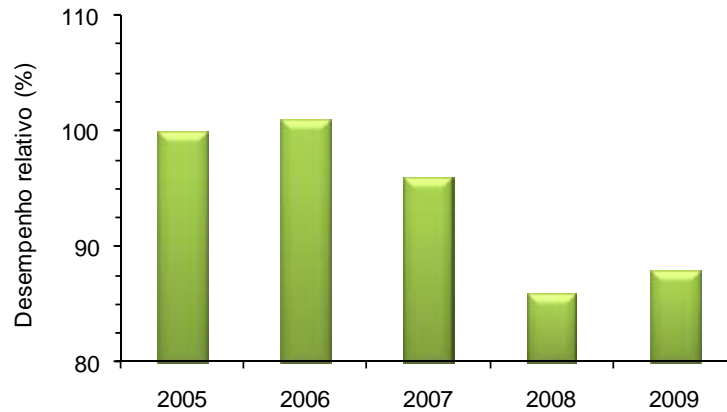
**Figura 7.** Fotografia do aspecto do revestimento refratário da linha de escória de placas de aço da Usiminas (Ipatinga) evidenciando o lascamento.

O aspecto visual do revestimento refratário da linha de escória (Figura 7) corrobora a análise do tijolo, após o seu emprego industrial, apresentada na Figura 1. Contudo, o estudo apontou, também, para a corrosão da matriz refratária, como um dos principais mecanismos de desgaste.

Vale comentar que a Usiminas (Ipatinga) possui as seguintes estações de refino secundário: Forno Panela, RH e CAS-OB. O *mix* de produção vigente contempla, também, aços de duplo refino, em que a panela de aço passa por mais de um tratamento de refino secundário e, conseqüentemente, o tempo de residência do aço/ escória na panela torna-se maior.

Esses fatores operacionais também podem contribuir para o processo de desgaste dos tijolos refratários para placas de aço. Além disso, para os materiais da linha de escória, uma escória agressiva atacará o revestimento dessa região em maior proporção. Dessa forma, esforços de P&D têm sido direcionados para um melhor condicionamento de escórias nos processos de refino, onde acredita-se que os ganhos, em termos de revestimento refratário, serão alcançados com a adição termodinamicamente favorável de MgO, de modo a não afetar as condições metalúrgicas.

A Figura 8 apresenta a evolução do desempenho relativo do revestimento refratário de placas de aço da Usiminas (Ipatinga) entre 2005 e 2009, em termos percentuais em relação ao desempenho médio apresentado em 2005.



**Figura 8.** Evolução do desempenho relativo do revestimento refratário de painéis de aço da Usiminas (Ipatinga), em termos percentuais, entre 2005 e 2009.

A motivação do estudo apresentado surgiu em 2008 com a queda em termos de desempenho do revestimento refratário para painéis de aço, conforme apresentado na figura 8. Esta queda foi registrada em cerca de 14% em relação ao ano de 2005. Esforços contínuos de práticas operacionais, manutenção e reparo dos refratários, P&D e parceria com os fornecedores tem sido direcionados visando restabelecer o desempenho destes.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados das análises indicaram que o desgaste do revestimento refratário para painéis de aço decorre de uma combinação de fenômenos de naturezas química e física, tais como:

- oxidação do carbono seguido por corrosão da matriz refratária pela escória;
- erosão de camadas superficiais do revestimento; e
- lascamento dos tijolos.

Com relação aos fenômenos de natureza química, predominou a oxidação do carbono em camadas superficiais do revestimento. Em virtude da perda do carbono, a molhabilidade e a porosidade aberta do refratário aumentaram e, conseqüentemente, propiciaram a penetração de escória líquida na matriz dos tijolos, formando fases de baixa refratariedade. Com a formação dessas fases, o desgaste por erosão das camadas superficiais do revestimento aumenta consideravelmente durante o refino do aço.

Quanto ao fenômeno de natureza física, prevaleceu a propagação de trincas paralelas e perpendiculares à face quente dos tijolos, seguida do lascamento da porção afetada, decorrente de tensões de naturezas térmica e mecânica.

Adicionalmente, os resultados reforçaram a menor resistência ao ataque por escória de partículas de MgO de tamanho de grão pequeno, sobretudo com relação às partículas com tamanho de grão maior. Nesse sentido, na formulação de tijolos para a região da linha de escória deve prevalecer a adição de partículas de MgO de alta densidade.

A avaliação do aspecto do revestimento das painéis de aço, como resultados operacionais, corroborou com um dos mecanismos identificados em laboratório, o lascamento. Em síntese, pode-se observar a proximidade dos resultados laboratoriais com as observações operacionais, indicando o estudo *post-mortem* como uma ferramenta potencial de apoio ao entendimento do processo de desgaste dos refratários visando restabelecer um melhor desempenho destes.



### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelas bolsas de IC (processo 500525/2007-2) e de Produtividade em Pesquisa (processo 303061/2009-0).

### REFERÊNCIAS

- 1 SUNAYAMA, H.; KAWAHARA, M. Mechanism of corrosion of Magnesia-Carbon refractory with dense layer in slag contained iron oxide. In.: Unified International Technical Conference on Refractories, 2007, Biennial Worldwide Congress, 10, 2007, **UNITECR'07**, 2007, Desdren Proceedings: Alafar, 2007. CD-ROM.
- 2 SURUGA, T. Effect of high temperature on MgO-C reaction. **Taikabutsu Overseas**, v. 18, n. 4, p. 5-10, 1998.
- 3 TAKEDA, K.; NONOBE, K.; TAKANAGA, S.; TAKAHASHI, H. Corrosion mechanism of magnesia-carbon brick by CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slag. **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 21, n. 1, p. 51-56, 2001.
- 4 QUINTELA, M. A. **Caracterização de cerâmicas refratárias para panela de aço**. 2003. 164f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- 5 TAFFIN, C.; POIRIER, J. The behaviour of metal additives in MgO-C and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C refractories. **Interceram**, v. 43, n. 5, p. 354-358, 1994.
- 6 YAMAGUCHI, A.; KUN, Y. J. Formation and expansion of open pore in Carbon-Containing refractories and their prevention. **Taikabutsu Overseas**, v. 14, n. 1, p. 20-25, 1992.
- 7 LI, X.; RIGAUD, M.; PALCO, S. Oxidation kinetics of graphite phase in magnesia-carbon refractories. **Journal American Ceramic Society**, v. 78, n. 4, p. 965-971, 1995.
- 8 RIGAUD, M.; BOMBARD, P.; XIANGMIN, L.; BERTRAND, G. Phase evolution in various carbon-bonded basic refractories. In.: Unified International Technical Conference on Refractories, 1993, Biennial Worldwide Congress, 3, 1993, **UNITECR'93**, 1993, São Paulo. Proceedings, Alafar, 1993. p. 360-371.
- 9 YAMAGUCHI, A. Consideration on improving corrosion-resistance of refractories. **Taikabutsu Overseas**, v. 4, n. 1, p. 32-37, 1984.
- 10 ICHIKAWA, K.; NISHIO, H.; HOSHIYAMA, Y. Oxidation test of MgO-C bricks. **Taikabutsu Overseas**, v. 14, n. 1, p. 13-24, 1994.
- 11 CORREA FILHO, G. et al. Formação de camada densa em tijolos de magnésia-carbono. In.: **Seminário COAÇO/COREF/COFOR**-(ABM), 1991, Belo Horizonte.
- 12 TROMMER, R. M. et al. Identificação e avaliação dos mecanismos de ataque da escória SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO em tijolos refratários de MgO-C. **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, p. 56-64, 2008.
- 13 ANAN, K. Wear of refractories in basic oxygen furnaces (BOF). **Journal of the Technical Association of Refractories**, v. 21, n. 4, p. 241-246, 2001.