

CARBURAÇÃO DE FERRO NAS CONDIÇÕES DOS PROCESSOS DE REDUÇÃO DIRETA*

Caio Cipriano Barbosa¹
Tiago Ramos Ribeiro²
Marcelo Breda Mourão³

Resumo

Como um dos grandes produtores de minério de ferro do mundo e, conseqüentemente, de pelotas destinadas para processos de redução direta (RD) é de grande importância que se conheça, no cenário nacional de indústrias e centros de pesquisas, os detalhes dos processos RD. O presente trabalho é uma revisão bibliográfica dos fenômenos associados à carburação do ferro em condições similares às dos processos de redução direta. .

Palavras-chave: Carburação de ferro; DRI; redução direta; reforma de metano.

IRON CARBURATION UNDER DIRECT REDUCTION PROCESSES CONDITIONS

Abstract

As one of the world's biggest iron ore producers and, consequently, pellets destined for direct reduction (DR) processes, it is of great importance that DR processes be known in detail by Brazilian industries and researcher centers, including pricing and development of new pellets. The present work is a review of the phenomena associated to iron carburation under conditions similar to the direct reduction processes.

Keywords: Iron carburation; DRI; direct reduction; methane reforming.

¹ Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil. caiocipriano@usp.br

² Laboratório de Processos Metalúrgicos, Centro de Tecnologia em Metalurgia e Materiais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT, São Paulo, SP, Brasil. tiagorr@ipt.br

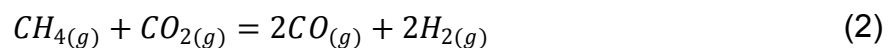
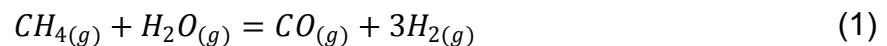
³ Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos principais produtores de minério de ferro do mundo, sendo o terceiro maior produtor ao longo dos últimos anos. Além disso, o Brasil é também um dos maiores produtores de pelotas de minério de ferro que, dentre outros destinos, são utilizadas em processos de redução direta (RD). A produção nacional de pelotas de minério de ferro em 2016 atingiu números da ordem de 51,8 milhões de toneladas, sendo que, aproximadamente, 41% desta produção, i.e. 20,7 milhões de toneladas foram destinadas a processos de RD. Esta quantidade representou cerca de 5,6 bilhões de dólares [1] [2]. Neste cenário, é necessário ressaltar que a precificação e desenvolvimento de novos tipos de pelotas estão diretamente relacionados com o conhecimento dos processos de RD.

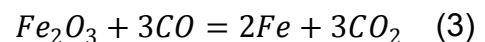
O processo de redução direta envolve diversas etapas e, conseqüentemente, diferentes tipos de reações químicas ao longo da transformação da pelota em ferro esponja ou DRI (do inglês, *directreducediron*). De forma generalizada, o processo RD pode ser dividido entre três etapas: a reforma do gás natural, a redução do minério e carburação do ferro reduzido.

A reforma do gás natural, que é composto majoritariamente por metano (CH₄), pode ser expressa, de maneira simplificada, através das seguintes equações [3]:



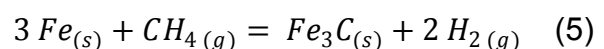
Nos processos tradicionais de redução direta, i.e. Midrex e HyL-III, a reforma ocorre em reformadores externos com catalisadores a base de níquel. A reforma no processo Midrex ocorre em temperaturas da ordem de 700-900°C e pressão atmosférica. Em uma das vertentes dos processos HyL, no processo HyL-ZR (*Zero Reformer*) não há um reformador externo e a reforma é realizada no reator de redução utilizando a própria superfície do ferro reduzido como catalisador. Neste caso, as temperaturas são da ordem de 1050°C e pressão de 6-8 bar [4].

Já a redução do minério é caracterizada pelas seguintes reações globais: [5]



Ambas as equações supracitadas ocorrem no processo Midrex em temperaturas entre 800-1000°C e, no processo HyL-ZR, ocorrem entre 900-1100°C. [5]

A carburação do minério de ferro através da decomposição do metano, de maneira simplificada, pode ser representada pela seguinte reação: [6]



Como continuação dos trabalhos de Ribeiro et al [7][8], o presente trabalho faz uma revisão dos principais aspectos que concernem à carburação do ferro em cenários

que também contemplam os demais fenômenos envolvidos no processo de redução direta.

2 MÉTODOS

A busca por textos e artigos pertinentes ao tema foi realizada em acervos digitais como scopus.com e sciencedirect.com. Num primeiro momento, foram selecionados 29 artigos através da busca pelas palavras: carburization; cementite formation; ironcarbide; carbondeposition; carburação; ironcarburization.

Em etapa posterior, foram selecionados apenas os artigos que pudessem mostrar a carburação de ferro associada a fenômenos pertinentes à redução direta (reforma de gás natural e redução de minérios), descartando os artigos relacionados à carburação na presença de enxofre e metal dusting. Desta forma, 18 artigos foram revisados e os estudos mais relevantes foram abordados neste trabalho.

Estes artigos compreendem o período entre 1970 e 2016.

3 TERMODINÂMICA DA CARBURAÇÃO

A Tabela 1 apresenta as principais reações químicas envolvidas no fenômeno de carburação. As reações contendo como elemento carburante o monóxido de carbono apresentam um caráter exotérmico, enquanto as reações que utilizam o metano como elemento carburante apresentam um caráter endotérmico. Assim, pelo ponto de vista termodinâmico, o aumento de temperatura favorece a carburação pela reação com metano e desfavorece a carburação pela reação com CO.

Tabela 1 - Principais reações de carburação, suas energias livres de Gibbs padrão e faixas de validade em função da temperatura. [9]

Fórmula da reação	Equação	ΔG_T^0 (J/mol)	Faixa de validade (K)
$3 Fe_{(\alpha)} + CH_4 = Fe_3C + 2 H_2$	5.1	- 96364+143,1T*	473 a 1473
$3 Fe_{(\gamma)} + CH_4 = Fe_3C + 2 H_2$	5.2	- 123918+176,0T*	298 a 1473
$CO + H_2 = C + H_2O$	6	56680-105,7T*	298 a 1473
$2CO = C + CO_2$	7	120080-138,7T	298 a 1000
$CH_4 = C + 2H_2$	8	102274-121,7T	1000 a 1667
$3 Fe_{(\alpha)} + 2CO = Fe_3C + CO_2$	9	-102208+149,66T*	298 a 1184
$3 Fe_{(\gamma)} + 2CO = Fe_3C + CO_2$	10	-111684-161,04T*	1184 a 1473

*dados obtidos através do software FACT-SAGE 6.4, pacote FACT-PS.

A Figura 1 apresenta gráficos com as composições gasosas esperadas para os equilíbrios das reações apresentadas na Tabela 1. Os gráficos foram construídos a partir das constantes de equilíbrio obtidas dos valores das energias livres de Gibbs padrão e proporções estequiométricas entre produtos e reagentes. Além disso, adotou-se que a atividade das fases sólidas é igual à unidade. A Figura 1-A mostra o equilíbrio da Equação (6), a Figura 1-B da Equação (7) e a Figura 1-C da Equação (8). Estão mostradas as áreas onde a composição do gás levaria à deposição de carbono, ou opostamente, ao consumo de um eventual carbono depositado. As áreas com deposição de carbono são áreas onde a atividade termodinâmica do carbono é maior que a unidade, e é menor que a unidade nas áreas marcadas como consumo de carbono. Pela análise dos gráficos, nota-se que a deposição de

carbono é aumentada conforme se aumenta a temperatura para as reações com metano, tendo o efeito contrário para as reações com o monóxido de carbono. Entretanto, os equilíbrios mostrados na Figura 1-B e Figura 1-C mostram comportamentos distintos, uma vez que em Figura 1-B a deposição de carbono ocorre paralela à formação de cementita, enquanto na Figura 1-C os fenômenos ocorrem em sentidos contrários. Ademais, o comportamento decorrente da variação da pressão total do sistema que ocorrem nas curvas da Figura 1-A se repete para as demais reações.

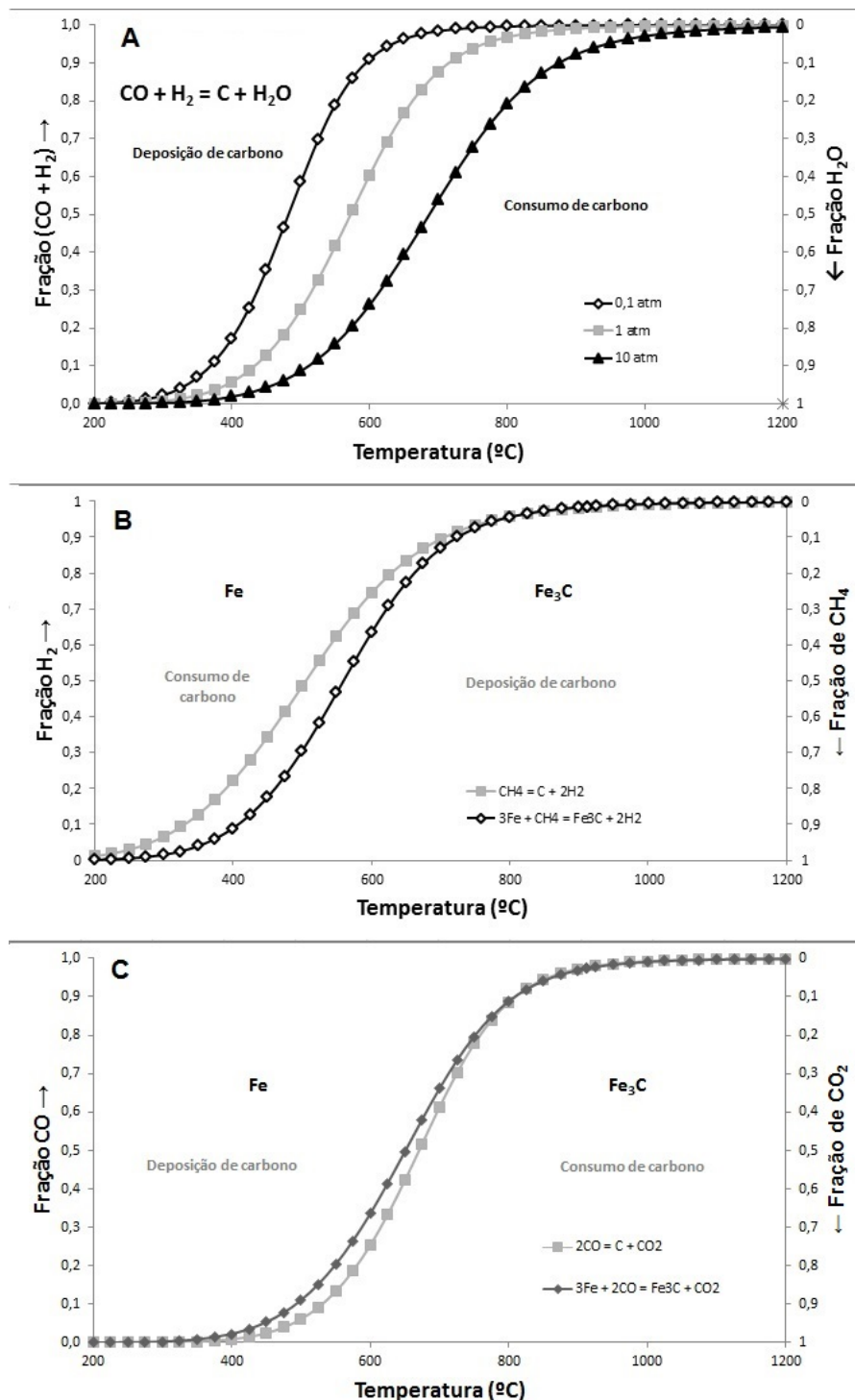


Figura 1. Composições gasosas, consumo ou deposição de carbono e predominância de fases para diversos fenômenos de carburação em função da temperatura.

4 CARBURAÇÃO POR REAÇÃO COM MISTURA CH₄-H₂

Zhang e Ostrovski [10] estudaram a carburação sobre partículas não aglomeradas de minério de ferro em atmosfera de 35% CH₄-55% H₂-10% Ar, em temperaturas entre 600 e 925°C e pressão atmosférica. O aumento da temperatura levou ao aumento a taxa de formação da cementita. Os autores observaram que mantendo a amostra aquecida, a cementita formada passava por um processo de decomposição em ferro e grafite. Entre 500-600°C e entre 750-925°C, o aumento da temperatura aumentou a taxa de decomposição da cementita e, entre 600-750°C, o aumento da temperatura desacelerou a decomposição do Fe₃C, como ilustrado na Figura 2.

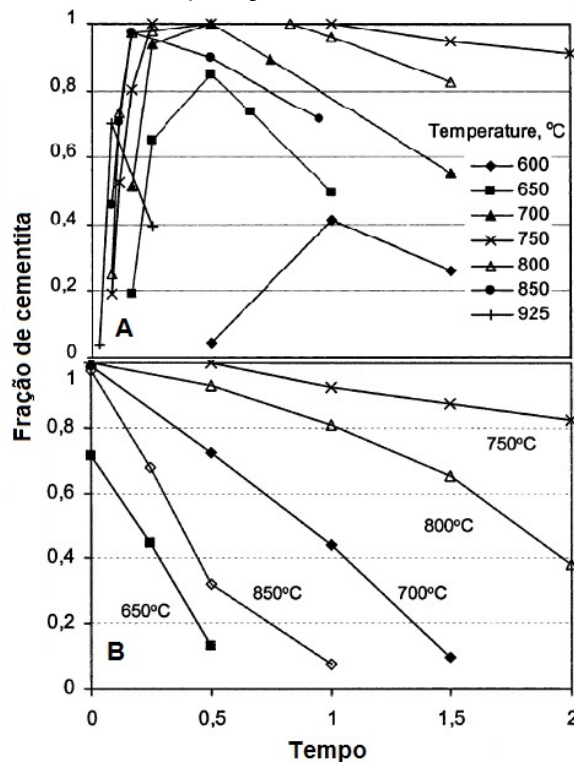


Figura 2. Fração de cementita em função da temperatura e do tempo. A: formação e decomposição da cementita em atmosfera de 35% CH₄-55% H₂-10% Ar. B: decomposição em argônio puro. [10]

No estudo, os autores concluíram que a formação da cementita é relacionada às reações de adsorção e decomposição do metano sobre a superfície do ferro metálico, uma vez que não poderia ser fruto da difusão do carbono, pois assim seria observado um comportamento fragmentado da evolução das taxas de cementação quando houvesse a transição entre ferrita e austenita. Esse fato não foi observado conforme mostra a Figura 2-A em que há maiores taxas de cementita com o incremento da temperatura, mesmo durante a transição de ferrita para austenita. Além disso, em maiores temperaturas o equilíbrio da reação representada pela Equação (8) é deslocado no sentido dos produtos, levando a maiores atividades de carbono. Já para decomposição da cementita, os autores concluíram que o mecanismo responsável por esta transformação é relacionado à difusão do carbono no ferro. O comportamento fragmentado da decomposição da cementita, em relação à temperatura, é atribuído às diferenças de difusão do carbono nas fases presentes no ferro durante os ensaios. Ferro CCC (ferrita) é estável até a temperatura de 727°C, transformando-se em ferro CFC (austenita) com o incremento da temperatura. O coeficiente de difusão de carbono no ferro CCC é uma ordem de

grandeza maior que o coeficiente no ferro CFC. Assim, a difusividade do carbono, e conseqüentemente a decomposição da cementita, aumenta conforme a temperatura se aproxima de 727°C. Na faixa de temperatura em que ocorre a transformação de ferrita para austenita, entre 600 e 750°C, ocorre uma quebra no padrão da taxa de decomposição da cementita fruto da mudança das estruturas cristalográficas do ferro e da difusão do carbono nestas duas fases. Nesta faixa, conforme maior a fração de austenita formada, menor seria a decomposição da cementita. Posterior à mudança estrutural, a decomposição do Fe₃C voltaria a ser acelerada conforme o incremento de temperatura.

Grabke [11] realizou um estudo mais direcionado aos fundamentos que governavam a cinética das reações de carburação em atmosferas de CH₄-H₂. Utilizando uma montagem experimental que consistia de duas folhas de ferro metálico de 0,1 mm de espessura colocadas em dois tubos cerâmicos distintos num mesmo forno. Os autores mediram a resistência elétrica de ambas, porém uma delas servia apenas como referência e era mantida em atmosfera de H₂, enquanto a outra era exposta a misturas de CH₄-H₂. Após a carburação, a amostra exposta à atmosfera carburante era descarburada em meio de H₂. Através da diferença entre as resistências das duas folhas foi possível construir curvas que relacionavam a concentração (e a atividade) do carbono em função do tempo, conforme a Figura 3:

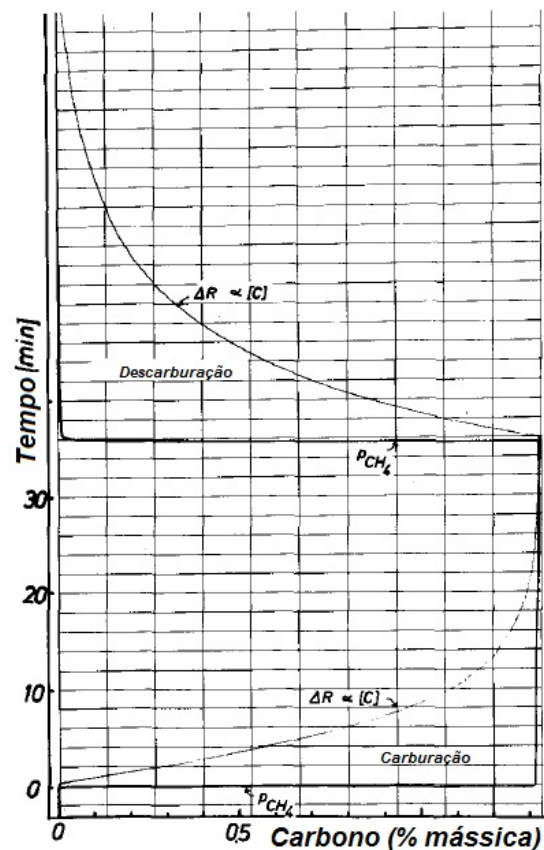
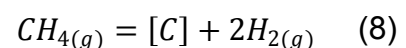
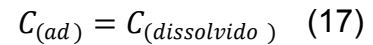
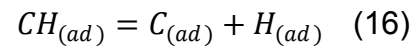
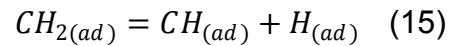
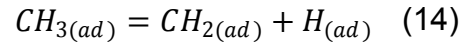
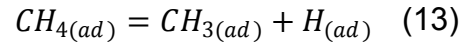
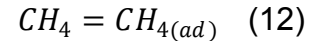
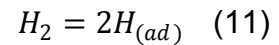


Figura 3. Porcentagem de carbono e pressão parcial de CH₄ em função do tempo a 1000°C. [11]

Através das curvas representadas na Figura 3 e da concentração de metano que era medida na saída do tubo que continha a mistura carburante, o autor pôde analisar a reação de adsorção dissociativa do CH₄, representada pela seguinte equação:



Entretanto, a reação representada pela Equação (8) apresenta diversas etapas intermediárias, conforme as reações representadas pelas Equações (11) a (17):



A definição da etapa controladora se dá pela comparação das taxas de carburação observadas nos experimentos com as respectivas taxas de reação química para cada reação. Essas taxas são obtidas para cada uma das reações com a consideração de que todas as demais estarão em equilíbrio químico e de que a cinética é a de reações elementares reversíveis. Desta forma, o autor concluiu que a etapa controladora da cinética do processo era a dissociação do $CH_{3(ad)}$. Essa conclusão foi embasada no ajuste da Equação (18) aos dados experimentais, conforme visto na Figura 4.

$$r_{(8)} = k_{(8)} \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^{0,5}} - k'_{(8)} p_{H_2}^{3/2} \%C \quad (18)$$

onde $r_{(8)}$ é a velocidade da reação representada pela Equação(8), dada em $[\text{mols de C}][\text{cm}^{-2}][\text{s}^{-1}]$. $k_{(8)}$ e $k'_{(8)}$ são, respectivamente, as constantes cinéticas da reação representada pela Equação (8) em ordem direta, que promove a carburação, e em ordem inversa, que promove a descarburização. $\%C$ é a porcentagem mássica de carbono. p_{CH_4} e p_{H_2} são as pressões parciais de metano e hidrogênio no sistema, respectivamente.

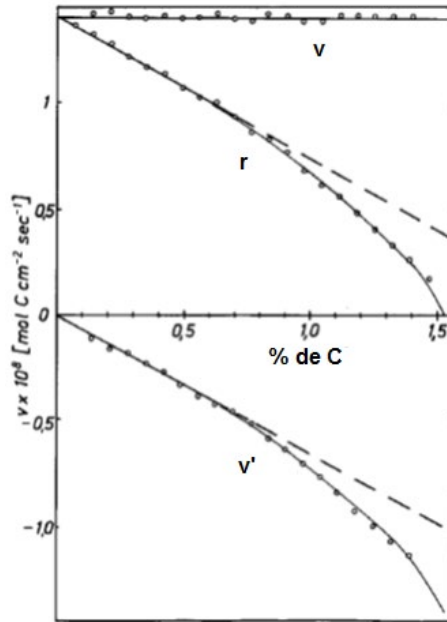


Figura 4.Taxa global, r, taxa de carburação, v, e taxa de descarburção, v', em função da porcentagem de carbono para 1000°C. [11]

A taxa global e a de descarburção não apresentam um bom ajuste aos dados experimentais, especificamente após porcentagens de carbono superiores a 0,8. Para promover o ajuste ideal das taxas ao modelo proposto, o autor alterou a porcentagem de C pela atividade de C, o que gerou a Equação (19) e também a Figura 5.

$$r'_{(8)} = k_{(8)} \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^{0,5}} - k'_{(8)} p_{H_2}^{3/2} a_c \quad (19)$$

onde a_c é a atividade de carbono.

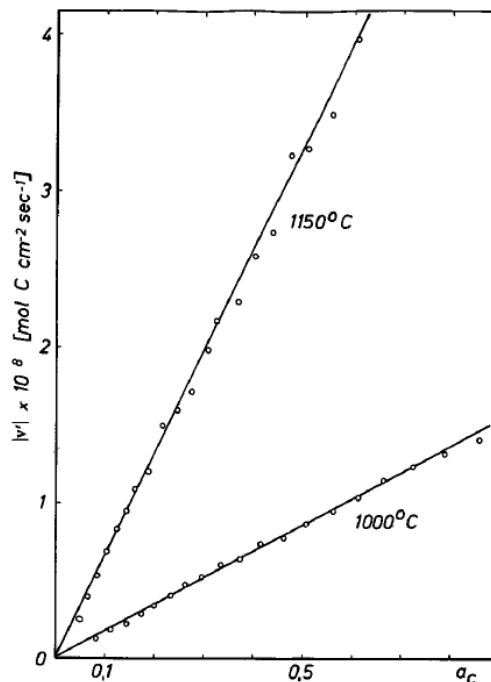


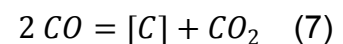
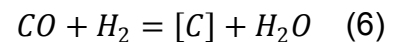
Figura 5.Taxa de descarburção, v', em função da atividade de carbono a 1000 e 1150°C.[11]

5 CARBURAÇÃO POR REAÇÃO COM MISTURACO-H₂

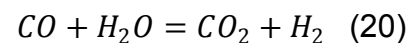
Turkdogan e Vinters[12] realizaram estudos de carburação de partículas de minério de ferro (0,1 a 1g, com granulometria de 1mm) em atmosferas de CO puro, He-CO e H₂-CO, em temperaturas entre 400 e 1000°C e vazões totais entre 2 e 5 NL/min. Os autores utilizaram o método termogravimétrico para obtenção da massa das amostras adotadas. As amostras de minério foram previamente reduzidas em atmosfera de hidrogênio puro para que somente os efeitos de carburação fossem avaliados.

A temperatura utilizada na redução teve um papel significativo na decomposição do monóxido de carbono: temperaturas maiores de redução conferiam taxas de deposição de carbono menores, principalmente acima de 900°C. Esse efeito foi atribuído à diminuição da área superficial dos poros conforme se aumentava a temperatura de redução, possivelmente devido a sinterização do ferro metálico. No estudo da carburação com CO puro, os autores identificaram que a taxa de carburação é proporcional à massa de Fe utilizada como catalisador, à pressão de CO e à temperatura. Em relação a misturas com H₂-CO, os autores observaram que o H₂ influencia fortemente na deposição de carbono. Uma adição de 2% de H₂ a 600°C aumentou em 17 vezes a taxa de carburação se comparada a atmosferas de CO puro. Nesse trabalho, os autores encontraram as maiores taxas de deposição de carbono em atmosferas com 40 a 50% de H₂.

Como continuação do trabalho anterior, Olson e Turkdogan [13] estudaram o efeito da adição de H₂, H₂O, CO₂, SO₂ e H₂S na decomposição de CO utilizando ferro como catalisador. A estrutura experimental é a mesma do trabalho anterior [10] e os ensaios foram realizados em temperaturas de 400, 600 e 800°C e pressões atmosféricas. Os autores atribuíram o fenômeno da carburação às reações representadas pela Equação (6) e pela Equação(7):



Para diferenciar o carbono depositado pelas duas reações, utilizaram a análise dos teores de H₂O e CO₂ no gás de saída. Os autores descartaram a influência da reação de *shift* da água, que estabelece o equilíbrio gasoso entre H₂-CO-CO₂-H₂O, conforme a Equação (20), neste cálculo uma vez que os valores de carbono depositados no ferro estimados através das análises de CO₂ no gás de saída eram muito próximos aos valores estimados pelo método termogravimétrico.



Desta forma, puderam analisar com mais profundidade o efeito do H₂ na decomposição do CO, conforme apresentado na Figura 6.

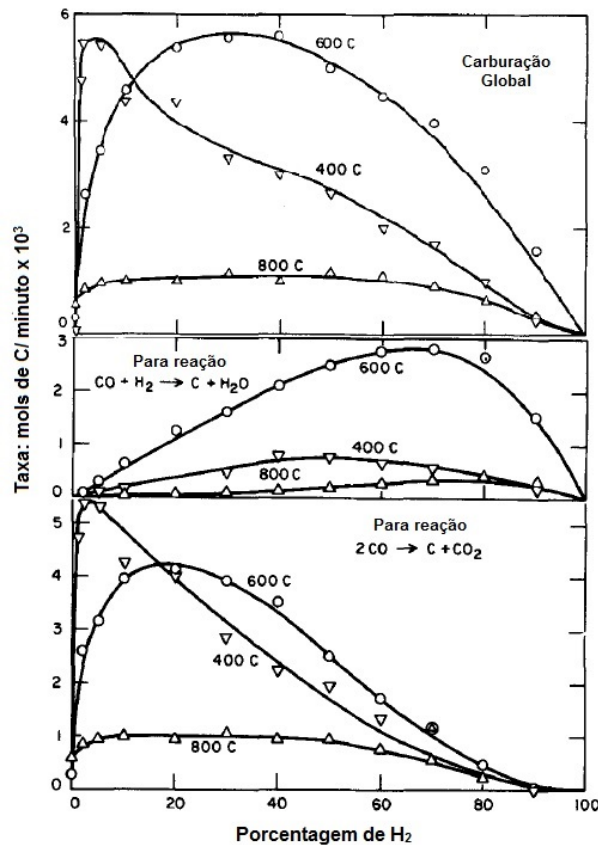


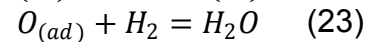
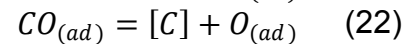
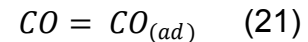
Figura 6.Efeito de hidrogênio na carburação por monóxido de carbono. [13]

A Figura 6 mostra que a carburação global é dada pela somatória das taxas de carburação obtidas pelas reações da Equação (6) e da Equação (7). Pequenas adições de hidrogênio foram suficientes para elevar a taxa de carburação em até 500 vezes, como no caso da injeção de 2% de H₂ em 400°C. É notório pela análise dos gráficos acima que até 50% de H₂, a reação representada pela Equação (7) é a maior responsável pela carburação e, após esse ponto, a reação representada pela Equação (6) começa a assumir a predominância do fenômeno.

Adições de CO₂, SO₂ e H₂S diminuíram as taxas de carburação e, dependendo da concentração, chegaram a cessar o processo. No caso do CO₂, o fato é atribuído ao deslocamento da reação 7 no sentido de formação do CO, enquanto que a possível explicação para a diminuição das taxas de carburação quando da injeção SO₂ e H₂S reside na competição de formação entre Fe₃C e FeS, visto que estas duas fases não servem como substratos para decomposição de CO. Já a adição de vapor de água também promoveu um decréscimo das taxas de carburação, exceto para misturas livres de H₂ e nas temperaturas de 400 e 600°C, condições nas quais houve um efeito catalítico do H₂O em relação à carburação dada pela reação representada pela Equação (7). Os autores não propõem mecanismos que expliquem o efeito catalítico do hidrogênio e do vapor de água na decomposição do CO na presença de ferro.

Grabke e Tauber [14] promoveram um estudo mais voltado aos fundamentos da cinética de carburação, porém agora em atmosferas de CO-H₂-H₂O. A montagem experimental é a mesma utilizada para atmosferas de CH₄-H₂ [11], na qual duas amostras de folhas de ferro, uma padrão e a outra que sofrerá a carburação, são comparadas em termos de resistência elétrica para obtenção das taxas de carburação. As temperaturas utilizadas nos ensaios variavam de 600 a 1000°C. O

conjunto de reações que os autores consideraram para análise é uma divisão da reação representada pela Equação (6) em etapas de carburação que são descritas a seguir:



A partir dos dados obtidos experimentalmente e da análise sobre as reações supracitadas, os autores desenvolveram dois modelos para representar a carburação em atmosferas H₂-CO. O primeiro, descrito pela Equação (24), é válido para baixas concentrações de H₂O na atmosfera e altas temperaturas [14]:

$$r_{(6)} = k_{(6)}p_{CO} - k'_{(6)}a_c p_{H_2O}/p_{H_2} \quad (24)$$

onde $r_{(6)}$ é a velocidade da reação representada pela Equação (6), dada em [mols de C]*[cm⁻²]*[s⁻¹]. $k_{(6)}$ e $k'_{(6)}$ são as constantes da ordem direta e inversa da reação representada pela Equação (6). a_c é a atividade de carbono. p_{CO} , p_{H_2O} e p_{H_2} são as pressões parciais de monóxido de carbono, vapor de água e hidrogênio no sistema, respectivamente.

Para baixas temperaturas e altas porções de H₂O no sistema [14], a seguinte expressão é válida:

$$r'_{(6)} = k_{(6)}p_{CO}(1 - \theta) - k''_{(6)}a_c\theta \quad (25)$$

onde $r'_{(6)}$ é a velocidade da reação representada pela Equação (6), dada em [mols de C]*[cm⁻²]*[s⁻¹]. $k_{(6)}$ e $k''_{(6)}$ são as constantes da ordem direta e inversa da reação representada pela Equação (6). θ corresponde à área superficial da folha de ferro coberta com oxigênio adsorvidos resultante da decomposição do vapor de água. e é representada pela isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{K_0 p_{H_2O}/p_{H_2}}{1 + K_0 p_{H_2O}/p_{H_2}} \quad (26)$$

onde K_0 é a constante de equilíbrio para a reação representada pela Equação (23). Portanto, os autores concluem que em atmosferas com altos teores de vapor, o oxigênio resultante da decomposição de vapor de água ocupa os sítios ativos da superfície do ferro até atingimento de equilíbrio termodinâmico. Dessa forma, o CO só tem possibilidade de interagir com os sítios não ocupados pelo oxigênio.

6 SUMÁRIO

A etapa controladora da cinética da carburação por reação com mistura de metano e hidrogênio é definida por Grabke [11] como sendo a reação dissociativa do composto CH_{3(ad)}. Além disso, o autor define que a taxa de reação é proporcional à atividade de carbono e a composição dos gases CH₄ e H₂. Zhang e Ostrovski [10] definem a difusão do carbono como etapa controladora da decomposição da cementita formada inicialmente pela carburação, mas que sofre decomposição ao longo do tempo quando mantida em altas temperaturas.

Na carburação baseada na decomposição do CO, Olson e Turkdogan [13] concluíram que a presença de H₂ e H₂O podem surtir efeitos catalíticos na decomposição do CO, porém sem a explicação dos mecanismos por trás destes

efeitos. Grabke e Tauber [14] concluíram que a decomposição do vapor de água é função da atividade de carbono e da composição dos gases $H_2O_{(v)}$ e H_2 e, para altas frações de H_2O no sistema, da disponibilidade de sítios ativos na superfície do ferro, uma vez que a decomposição do CO e do $H_2O_{(v)}$ possuem um caráter competitivo, dado que ambas as espécies necessitam de sítios ativos não ocupados para se decompor.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pelo fomento ao trabalho através da bolsa de mestrado junto à Escola Politécnica, nos anos de 2017 e 2018.

Os autores agradecem à Fundação de Amparo aos Institutos de Pesquisas Tecnológicas, FIPT, pelo apoio e financiamento à pesquisa através do programa NovaTalentos, realizado junto ao IPT-SP.

REFERÊNCIAS

- 1 WORLD STEEL ASSOCIATION. Steel Statistics Yearbook 2017. Disponível em: <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:3e275c73-6f11-4e7f-a5d8-23d9bc5c508f/Steel+Statistical+Yearbook+2017_updated+version090518.pdf> Acesso em 18 05 2018.
- 2 VALE S.A. Formulário 20-F do exercício de 2017. Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <http://www.vale.com/PT/investors/information-market/annual-reports/20f/20FDocs/Vale_20F_2017_p.pdf>. Acesso em: 22 de maio de 2018.
- 3 Münster P, Grabke HJ. Kinetics of Steam Reforming of Methane with Iron, Nickel and Nickel-Iron Alloys as Catalysts. Journal of Catalysis, vol. 72, pp. 279-287, 1981.
- 4 STEFFEN, R.; LÜNGEN, H.B. State of the art technology of direct and smelting reduction of iron ores. La Revue de Métallurgie, pp. 171-182, 2004.
- 5 ZERVAS, T.; MCMULLAN, J.T; WILLIAMS; B.C. Gas-based Direct Reduction Processes for Iron and Steel Production. International Journal of Energy Research. Coleraine, vol. 20, pp. 157-185, 1996.
- 6 MÜNSTER. P; GRABKE, H.J. Kinetics of the Steam Reforming of Methane on Iron as a Catalyst, Berich: Gesell, 1980.
- 7 Ribeiro TR, Ferreira Neto JB, Poço JGR, Takano C, Kolbeinsen L, Ringdalen E. Reforma catalítica de metano para redução direta. Anais do 47º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas, ABM Week, São Paulo, SP, Brasil, 02 a 06 de outubro de 2017.
- 8 Ribeiro TR, Ferreira Neto JB, Poço JGR, Takano C, Kolbeinsen L, Ringdalen E. Methane reforming catalyzed by Direct Reduced Iron. Anais da conferência AISTech17, AIST, Nashville, TN, EUA, 08 a 11 de maio de 2017.
- 9 Gaskell DR. Introduction to the thermodynamics of materials. New York: Taylor & Francis, 2008.
- 10 Zhang J, Ostrovski O. Cementite Formation in CH_4-H_2-Ar Gas Mixture and Cementite Stability ISIJ International, vol. 41, pp. 333-339, 2001.
- 11 Grabke HJ. Evidence on the surface concentration of carbon on gamma iron from the kinetics of the carburization in CH_4-H_2 . Metallurgical Transactions, vol. 1, pp. 2972-2975, 1970.
- 12 Turkdogan ET, Vinters JV. Catalytic Effect of Iron on Decomposition of Carbon Monoxide: I. Carbon Deposition in H_2-CO Mixtures. Metallurgical Transactions, vol. 5, pp. 11-19, 1974.

- 13 Olson RG, Turkdogan ET. Catalytic Effect of Iron on Decomposition of Carbon Monoxide: II. Effect of additions of H₂, H₂O, CO, SO₂ e H₂S. Metallurgical Transactions, vol. 5, pp. 21-26, 1974.
- 14 Grabke HJ, Talber G. Kinetics of the Decarburization of alpha and gamma Iron in H₂-H₂O mixtures and of Carburization in CO-H₂ mixtures. Arch Eisenhuettenwes, vol. 46, n. 3, pp. 215-222, 1975..