

ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA DO FERRO METÁLICO FORMADO NA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA EM ELEVADAS TEMPERATURAS DE PELotas AUTO-REDUTORAS DE MINÉRIO DE FERRO¹

*Dener Martins dos Santos²
Marcelo Breda Mourão³
Cyro Takano³*

Resumo

Este trabalho analisa a formação do ferro metálico através de ensaio interrompido em forno de resistência para redução carbotérmica de pelota auto-redutora de minério de ferro, entre 1150–1350°C. Os redutores foram: moinha de coque e grafita de elevada pureza; cimento Portland como aglomerante. Todas as pelotas auto-redutoras tiveram peso inicial de 0,44g e diâmetro de 5,2mm. O resfriamento do produto de reação foi feito através de um intenso jato de gás nitrogênio. Nos 30 primeiros segundos de reação todos os núcleos de ferro metálico estavam formados independentes das temperaturas de análise. O coalescimento ocorreu mais intensamente conforme se aumentou o aporte de calor.

Palavras-chave: Microscopia; Redução carbotérmica; Pelotas auto-redutoras.

QUALITATIVE AND QUANTITATIVE ANALYSIS OF THE METALLIC IRON FORMED IN THE CARBOTHERMIC REDUCTION IN ELEVATED TEMPERATURES OF IRON ORE-CARBON COMPOSITE PELLETS

Abstract

This work analyses the metallic iron formation in several different reaction time during carbothermic reduction of composite pellets containing iron ore in the temperatures range 1150–1350°C. Analysis kinetic and optical microscopy was used to describe the formation iron metallic. Coke and graphite were used as reducing and Portland cement as binder. Initial weigh of every composite pellets were 0,44g 5,2mm of diameter. The experiments were realized in resistance furnace with injection of argon flux of 1 l/min by interrupted experiments. After the experiments the reactions products were cooled with nitrogen gas jet. The results indicated that 30s of reaction every metallic iron core were formed independent of the temperature of analysis. The core coalescing occurred stronger when raised the temperature of the furnace.

Key words: Microscopy; Carbothermic reduction; Iron ore carbon composite pellets.

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *Membro da ABM, Doutor em Engenharia Metalúrgica.*

³ *Membro da ABM, Prof. Associado EPUSP, Depart^o. Eng. Metal. e de Materiais.*

1 INTRODUÇÃO

A utilização de pelota auto-reutora possui característica de proporcionar intrínseca mistura entre o material carbonáceo e minério e/ou resíduo no qual se pretende extrair elemento de valor econômico. Este fato favorece o aumento da velocidade de reação entre os reagentes. O procedimento consiste em um avanço tecnológico substancial para diversos processos pirometalúrgicos existentes, e também, no desenvolvimento de outros. Inúmeras pesquisas foram desencadeadas neste universo de possibilidades de aplicações nas siderúrgicas. O conhecimento termodinâmico e cinético durante a redução é de imenso valor, pois permite ao engenheiro conhecer a influência de fatores tais como temperatura e tempo. De posse desse tipo de dado, pode-se extrair o melhor rendimento operacional do aglomerado auto-reductor processado.

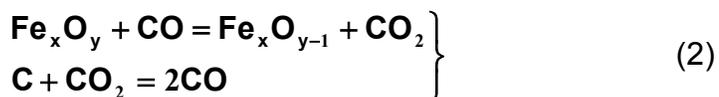
Frentes de pesquisas diversas com aglomerados auto-redutores são objetos de estudos para obtenção de rotas de processamentos para aumentar a produtividade das operações metalúrgicas. No caso desse trabalho, a redução carbotérmica do minério de ferro na forma de pelota auto-reutora é a viga mestra dessa pesquisa. Este trabalho tem como objetivo analisar a formação do ferro metálico formado desde os primeiros instantes da redução carbotérmica das pelotas auto-reductoras até tempos longos na faixa de temperatura de 1.150°C–1.350°C, por meio de ensaios interrompidos; através de parâmetros cinéticos, análise de microscopia óptica e consumo de reductor na pelota. A intenção foi tentar obter um parâmetro de referência na formação do ferro metálico quando a pelota auto-reutora estiver submetida à redução carbotérmica em diferente estágio de processamento.

2 REAÇÃO DO ÓXIDO DE FERRO COM CARBONO

Quando o óxido de ferro e carbono é misturado e aquecido, em elevadas temperaturas, sua reação global pode ser representada como a equação (1). A redução carbotérmica do óxido de ferro envolve um complexo mecanismo de reações químicas. Elas decorrem da não estequiometria definida do ferro nos seus diferentes óxidos.⁽¹⁾ Durante a redução observa-se a diminuição de peso da amostra devido ao produto gasoso gerado. A redução do ferro é fortemente influenciada pela temperatura.⁽²⁻⁵⁾ O mecanismo de obtenção do ferro metálico pode ser representado como o sistema de reação parcial (2). A reação direta entre o óxido de ferro e o material carbonáceo (1) é lenta se comparada com a do óxido de ferro e o gás reductor CO (2) proveniente da reação de gaseificação do carbono (reação de Boudouard).^(1,2,5,6) A redução dos óxidos de ferro pelo carbono é influenciada pela presença de elementos que podem acelerá-la (Fe, Ni, Co puros, etc), ou retardá-la (SiO₂, ganga de baixa temperatura líquido por exemplo).^(5,7,8)



$$p = u + v$$



3 PROCEDIMENTOS

Os materiais utilizados para a fabricação dos dois tipos de pelotas auto-redutoras foram os seguintes: minério de ferro, moinha de coque, grafita de elevada pureza e cimento Portland de alta resistência inicial (ARI). A intenção de se utilizar como redutor a grafita de elevada pureza foi de servir como padrão quando se usou moinha de coque como redutor na análise da redutibilidade de pelota auto-redutora. O teor de enxofre na moinha de coque foi de 0,64%.⁽⁹⁾ As Tabelas de 1 a 4, mostram as composições dos citados materiais. Dois tipos diferentes de pelotas auto-redutoras foram fabricados manualmente e todas elas tiveram peso inicial de 0,44g e diâmetro de 5,2 mm; sendo descrito na Tabela 5. Pesos e dimensões idênticos foram conseguidos por submeter às pelotas recém fabricadas a um gabarito.

Tabela 1: Composição química (% em massa) do minério de ferro⁽⁹⁾

Fe _t	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	Mn	TiO ₂	ppc
67,65	0,67	0,61	0,03	0,06	0,029	0,0289	0,036	1,44

Tabela 2: Análise imediata (% em massa) da moinha de coque⁽⁹⁾

C _f	Cinzas	matéria volátil
81,08	14,89	4,03

Tabela 2A: Composição (% em massa) da cinza na moinha de coque⁽⁹⁾

MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
13,73	38,69	15,46	30,01	2,11

Tabela 3: Análise imediata (% em massa) da grafita.⁽⁶⁾

C _f	Cinzas	matéria volátil
99,30	0,06	0,64

Tabela 4: Composição química (% em massa) do cimento ARI⁽¹⁰⁾

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₂	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	CaO livre	Outros
64,30	19,05	4,92	2,78	2,63	0,73	0,55	0,04	1,01	3,99

Tabela 5: Composição das pelotas auto-redutoras fabricadas.

Tipo	Composição das Pelotas (%)		
	Minério de Ferro	Moinha de Coque	Cimento ARI
1	69,47	20,53	10,00
	72,50	17,50	10,00

A quantidade de redutor descrito em cada tipo de pelota auto-redutora na Tabela 5 foi obtida tomando-se em consideração a quantidade de óxido de ferro disponível para reagir e das características intrínsecas de cada redutor. Nesse caso foi utilizado um excesso de redutor na ordem de 10% além da quantidade estequiométrica; considerando a relação $\frac{C}{O} = 1$. Todas as pelotas auto-redutoras foram curadas a frio

por seis dias. A temperatura líquida da fase escória, para ambos os tipos de pelotas auto-reductoras, situou-se entre 1.900°C e 2.000°C.

Ensaio interrompidos de redução carbotérmica das pelotas auto-reductoras de minério de ferro foram realizados no forno de resistência (Figura 1). Antes da realização de cada série de ensaios as pelotas eram colocadas em estufa pelo tempo de 1 hora a temperatura de 120°C para a remoção da umidade. Outro procedimento adotado foi o de aquecer o forno de resistência até a temperatura desejada. Após a equalização da temperatura, no interior desse equipamento, se iniciava o experimento. Durante o período de aquecimento do forno purgava-se gás argônio a vazão de 2 l/min para remoção do ar atmosférico do interior do forno. Registrou-se variação de $\pm 1^\circ\text{C}$ em torno de cada temperatura de análise (1.150°C, 1.250°C, 1.350°C, respectivamente). Cada pelota, sem umidade, era instantaneamente imersa até a região central do forno (na temperatura do experimento) e se iniciava a cronometragem do tempo de redução carbotérmica.

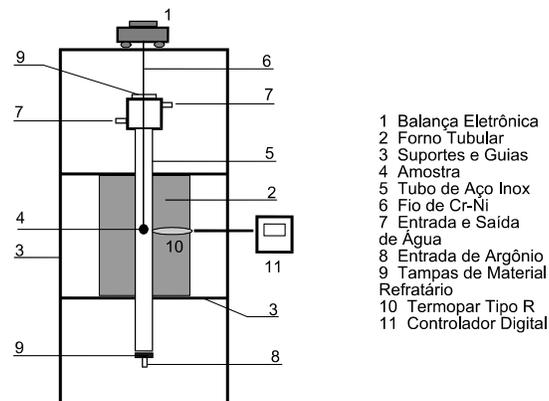


Figura 1: Representação esquemática do forno de resistência.

Os experimentos foram realizados sob atmosfera de argônio purgado no interior do forno a vazão de 1 l/min. No final de cada ensaio, o produto da reação da redução carbotérmica era resfriado por um intenso jato de nitrogênio para minimizar o efeito da oxidação pelo oxigênio do ar atmosférico no qual poderia influenciar negativamente nas condições experimentais. A Tabela 6 mostra os diferentes tempos de análise nas respectivas temperaturas que ocorreram os experimentos.

Tabela 6: Relação dos tempos de análise de acordo com a temperatura de realização do experimento.

T(°C)	Tempo (s)														
	30	60	90	120	180	240	270	300	360	480	600	720	900	1020	1200
1150	X	X	-	X	X	X	-	X	X	X	X	X	X	X	X
1250	X	X	X	X	X	X	X	X	X	-	-	-	-	-	-
1350	X	X	X	X	X	X	-	-	-	-	-	-	-	-	-

A caracterização da formação do ferro metálico durante a redução carbotérmica de pelota auto-reutora deu-se através de ensaio termogravimétrico interrompido. As curvas da redução carbotérmica dos dois tipos de pelotas foram obtidas utilizando o cálculo da fração de reação obtido através da seguinte equação:

$$fr = \frac{M_i - M_t}{M \times M_i} \quad (3)$$

Onde: fr: Fração de reação;
 M_i: Peso inicial da pelota (g);
 M_t: Peso da amostra no tempo t (g);
 M: Fração de perda de peso teórica máxima da pelota.

O valor da máxima perda de peso teórica foi obtido através de balanço de massa. Cada tipo de pelota auto-reduzora, teve um valor específico pois ele varia de acordo com a quantidade de óxido disponível para reagir.

A partir do levantamento do desempenho das pelotas auto-redutoras durante a redução carbotérmica em experimentos termogravimétricos interrompidos se iniciou o estudo cinético para quantificá-lo. O cálculo cinético foi realizado usando a equação cinética de primeira ordem (4) juntamente com a equação de Arrhenius (5), para as pelotas auto-redutoras dos tipos 1 e 2.

$$-\ln(1 - fr) = k.t \quad (4)$$

$$k = k_o \cdot e^{-E_a/RT} \quad (5)$$

Onde: fr: Fração de reação,
 k: Constante cinética de velocidade de reação (1/s);
 t: Tempo (s);
 k_o: Fator de freqüência;
 E_a: Energia de ativação aparente (J/mol);
 R: Constante universal dos gases (J/mol.K);
 T: Temperatura (K).

4 RESULTADOS

4.1 Análise Cinética

Inicialmente avaliou-se a validade dessa técnica se comparada quando a redução da pelota é investigada continuamente. A Figura 2 mostra a comparação efetuada para a pelotas auto-redutoras do tipo 1 e 2 a temperatura de 1.250°C; sendo uma submetida a redução carbotérmica sem interrupção com aquelas submetidas a ensaios interrompidos. Na Figura 2 cada ponto corresponde a uma pelota auto-reduzora submetida a experimento interrompido, para pelotas com os dois tipos de redutores, que a utilização de ensaios interrompidos consistiu em uma boa aproximação para descrever a formação da fase metálica na pelota auto-reduzora; não consistindo em um erro experimental que afetasse significativamente a análise dos resultados.

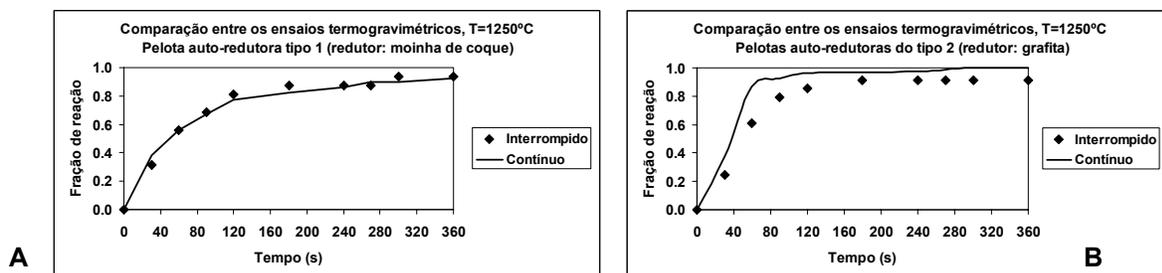


Figura 2: Comparação da fração de reação entre pelotas auto-reduzoras submetidas a ensaio termogravimétrico interrompido e contínuo. (A) Pelota do tipo 1 e (B) Pelota do tipo 2.

Na literatura é amplamente descrito sobre o efeito do tipo de redutor na redução carbotérmica da hematita a qual a grafita consiste em um melhor agente do que a moinha de coque,^(1,5,6) este fato também foi observado na redução carbotérmica em elevadas temperaturas como descrito pela Figura 2. Através dessa figura, observou-se que a moinha de coque promoveu uma redução menos intensa (Figura 2A) nos primeiros 80s de reação se comparado com pelotas em que o redutor era a grafita (Figura 2B) na mesma temperatura. Outro detalhe é que esta tendência ocorreu tanto para o ensaio termogravimétrico interrompido quanto para o contínuo. Contudo no final da redução carbotérmica as pelotas auto-reduzoras que continham moinha de coque alcançaram níveis maiores de frações reagidas do que aquelas que continham grafita. A Figura 3 mostra o desempenho durante os ensaios termogravimétricos interrompidos para os tipos de pelotas auto-reduzoras 1 e 2 nas três temperaturas de análise.

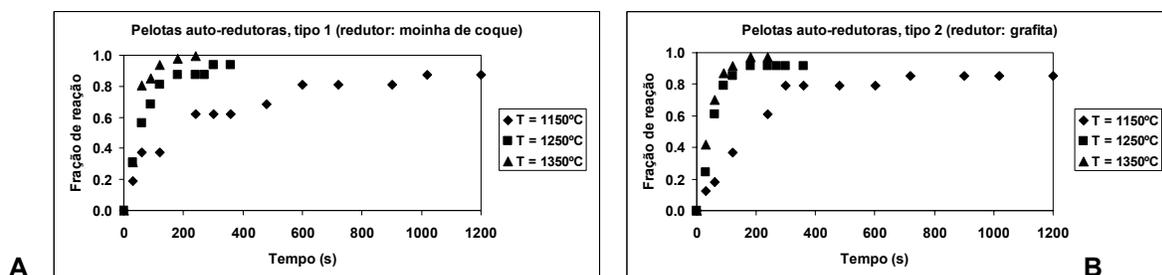


Figura 3: Efeito da temperatura na redução carbotérmica das pelotas auto-reduzoras em ensaios termogravimétricos interrompidos. (A) Pelota do tipo 1 e (B) Pelota do tipo 2.

As Figuras 4 e 5 mostram, respectivamente, como foram realizados os cálculos cinéticos para as pelotas auto-reduzoras do tipo 1. Estes mesmos cálculos foram repetidos para as pelotas auto-reduzoras do tipo 2, contudo, não serão mostrados. A Tabela 7 mostra o valor de energia de ativação aparente encontrado para cada tipo de pelota auto-reduzora.

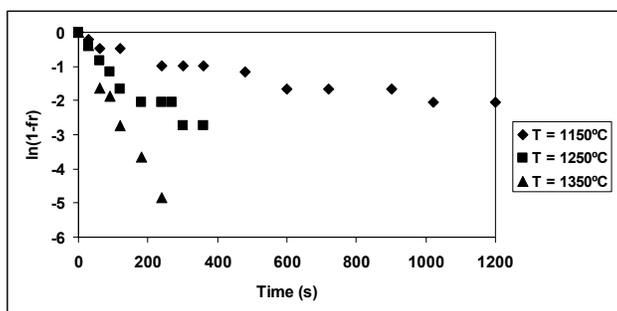


Figura 4: Cálculo da constante cinética de velocidade de reação, para pelota auto-reutora do tipo 1 (reductor: moinha de coque).

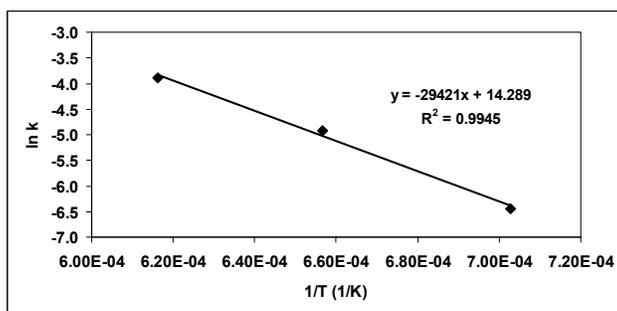


Figura 5: Cálculo da energia de ativação aparente, para pelota auto-reutora do tipo 1 (reductor: grafita).

Tabela 7: Energia de ativação aparente para os dois tipos de pelotas auto-reductoras submetidas aos ensaios interrompidos.

Pelota auto-reutora	Energia de ativação aparente (kJ/mol)	R²
Tipo 1	244,61	0,9945
Tipo 2	224,94	0,9886

Os valores para a energia de ativação aparente encontrado (tabela 7) para os dois tipos de pelotas auto-reductoras fornecem indicação que a reação química de gaseificação do carbono teve forte influência no mecanismo controlador da redução carbotérmica.

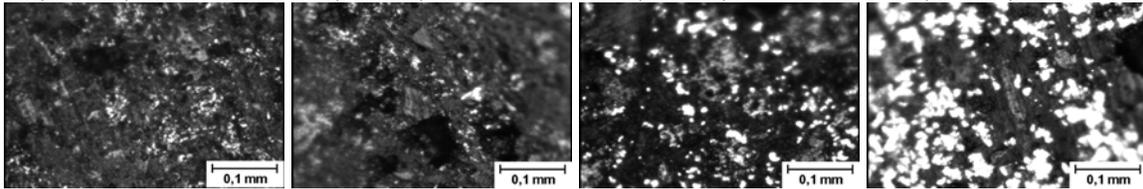
4.2 Microscopia Óptica

A nucleação e coalescimento do ferro metálico é analisada através de microscopia óptica em ensaios interrompidos de redução carbotérmica de pelota auto-reutora do tipo 1 e 2. No caso dos experimentos realizados nas temperaturas de 1.150°C e 1.350°C serão mostrados os resultados apenas das pelotas auto-reductoras do tipo 1. Somente a temperatura de 1.250°C é que serão mostrados os resultados das pelotas dos tipo 1 e 2. As análises das micrografias mostradas foram realizadas com amostras sem ataque químico.

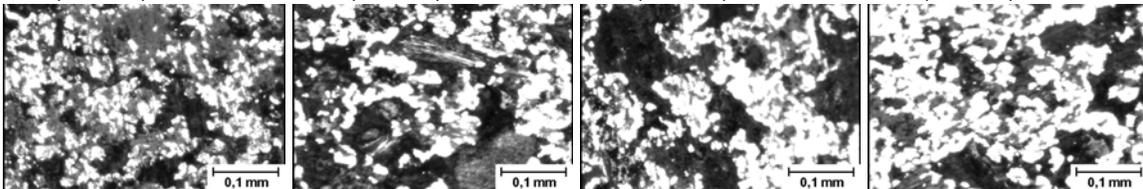
A Figura 6 mostra a seqüência de micrografia a respeito da redução carbotérmica de pelota auto-reutora do tipo 1 submetida a temperatura de 1.150°C, em tempos diversos nos ensaios interrompidos. Cada tempo corresponde a uma pelota ensaiada. Nesta seqüência de micrografia observou-se que a formação do núcleo de ferro metálico ocorreu homogeneamente ao longo de toda a pelota logo nos primeiros

instantes de reação. Quando a pelota era inserida no forno de resistência formava-se um gradiente de temperatura entre a pelota e o forno (independente da temperatura do ensaio). Assim, nos primeiros instantes houve um regime transitório de calor de fora para dentro da pelota. Uma vez que a redução da pelota é fortemente dependente da temperatura, propiciaria nesses primeiros instantes a redução direta entre o óxido de ferro e o redutor como descrito pela reação (1). Esse fato explicaria a ocorrência de sítios de nucleação por todo o corpo da pelota auto-reductora, também devido ao íntimo contato entre os reagentes. Após o término do regime transiente os sítios de reação formados teriam condições suficientes (uma vez que o próprio ferro metálico formado atuaria como catalisador) para a ocorrência do sistema de reações parciais (2) caracterizando o aumento da porosidade devido à evolução gasosa e a contração do produto de reação formado. Observou-se, também, um considerável coalescimento dos núcleos de ferro metálico até 240s de reação; no qual se obteve mais de 60% de fração reagida da pelota. A partir de então, o coalescimento do ferro metálico ocorreria de modo lento e contínuo.

$t = 30s, fr = 0,1882$ $t = 60s, fr = 0,3765$ $t = 120s, fr = 0,3765$ $t = 240s, fr = 0,6275$



$t = 300s, fr = 0,6275$ $t = 360s, fr = 0,6275$ $t = 480s, fr = 0,6902$ $t = 600s, fr = 0,8157$



$t = 720s, fr = 0,8157$ $t = 1020s, fr = 0,8785$

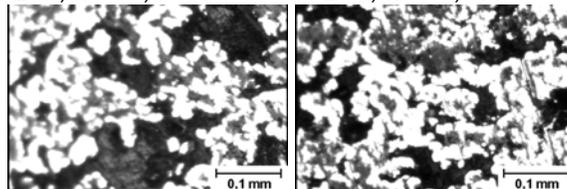


Figura 6: Seqüência de micrografias de pelotas auto-reductoras do tipo 1 (redutor: moinha de coque) reduzida à temperatura de 1150°C em diferentes tempos.

As Figuras 7 e 8 descrevem as micrografias ópticas da formação do ferro metálico durante a redução carbotérmica de pelotas auto-reductoras do tipo 1 e 2 a temperatura de 1.250°C, respectivamente. Estas pelotas auto-reductoras reagiram mais rapidamente se comparadas com aquelas submetidas à temperatura de 1.150°C. A distribuição do ferro metálico em poucos segundos de reação, porosidade e óxido não regido ou escória no interior das partículas reduzidas (partes em cinza) eram semelhantes àquelas mostradas para a temperatura de 1.150°C. A temperatura de

1.250°C a fase metálica teve maior coalescimento se comparada com aquela formada a 1.150°C.

Comparativamente, a temperatura de 1.250°C, houve um maior coalescimento do ferro metálico formado na redução carbotérmica da pelota auto-reduzora do tipo 1 em relação a do tipo 2. Trabalhos anteriores, mostraram que a grafita é mais reativa do que a moinha de coque.^(5,6) Essa maior reatividade propiciou intensa evolução gasosa durante a redução promovendo um menor coalescimento do ferro metálico formado.

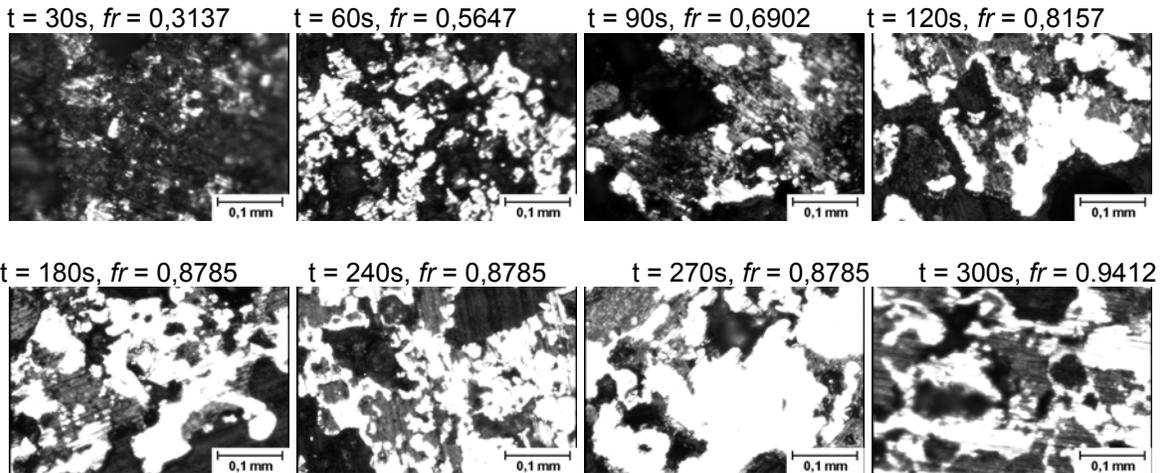


Figura 7: Sequência de micrografias de pelotas auto-reduzoras do tipo 1 (reduzidor: moinha de coque) reduzida à temperatura de 1.250°C em diferentes tempos.

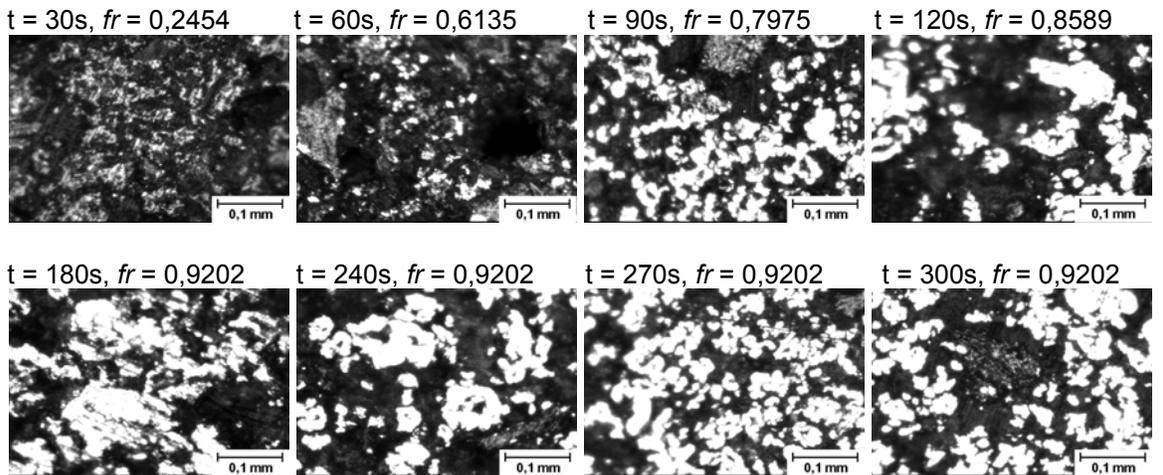


Figura 8: Sequência de micrografias de pelotas auto-reduzoras do tipo 2 (reduzidor: grafita) reduzida à temperatura de 1.250°C em diferentes tempos.

A Figura 9 mostra a seqüência de micrografia para tempos diversos para pelota auto-reduzora do tipo 1 submetida a redução carbotérmica à temperatura de 1.350°C. Observou-se nessa seqüência de micrografias que mesmo logo no início da redução carbotérmica a pelota apresentara porosidade considerável. Diferentemente do que fora observado em temperaturas inferiores. Essa porosidade fora proveniente dos produtos gasosos das reações de redução e/ou devido ao rápido coalescimento do ferro metálico formado nos diversos sítios de reação. A redução carbotérmica à temperatura de

1350°C ocasionou maior coalescimento do ferro metálico se comparado com aqueles formados por longos tempos a 1.150°C (Figura 6) e 1.250°C (Figura 7).

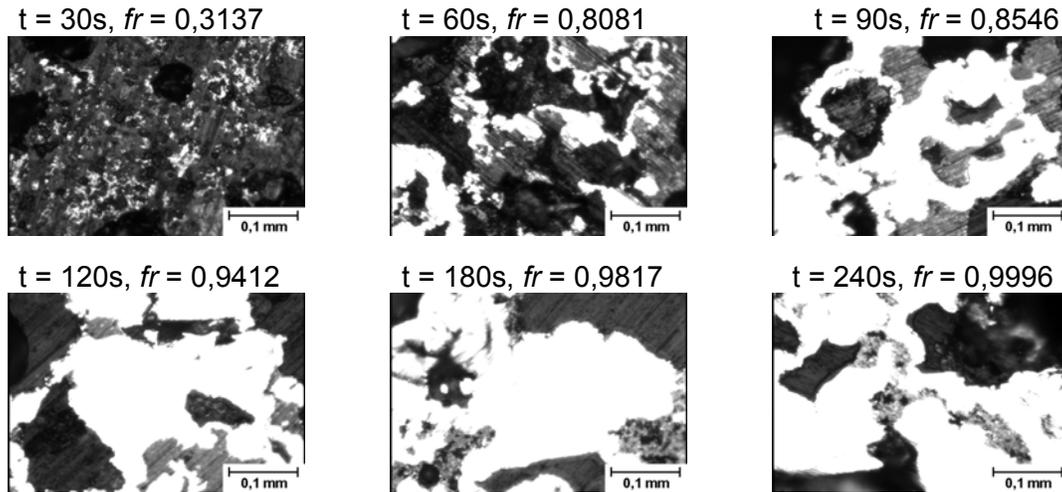


Figura 9: Seqüência de micrografias de pelotas auto-redutoras do tipo 1 (redutor: moinha de coque) reduzida à temperatura de 1.350°C em diferentes tempos.

Os resultados mostrados nas Figuras de 6 a 9 mostraram que nos primeiros segundos de reação houve nucleação de ferro metálico ao longo de toda a pelota independentemente da temperatura. A ocorrência desse fenômeno esteve ligada ao efeito do gradiente de temperatura existente entre a pelota a temperatura do forno. A velocidade com que tais núcleos coalesceram, estava diretamente relacionada com a temperatura que a pelota auto-redutora fora reduzida.

4.3 Consumo de Redutor

Três tempos distintos foram escolhidos para se fazer a análise do carbono nos produtos de reação em cada uma das temperaturas em que se realizaram os experimentos termogravimétricos interrompidos de redução carbotérmica de pelotas auto-redutoras. Esta caracterização foi feita utilizando análise de determinação de carbono via LECO realizado no IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo), que para cada amostra realizaram-se três repetições. A tabela 8 mostra os valores médios obtidos transformados em fração de carbono consumido. Este cálculo foi feito por se conhecer a quantidade inicial de redutor contido na pelota auto-redutora do tipo 1 (Tabela 5) e o respectivo teor de carbono fixo existente nele (Tabela 2).

Tabela 8: Porcentagem de carbono existente nos produtos de reação de pelota auto-reutora do tipo 1 (reductor: moinha de coque).

Temperatura (°C)	Tempo (s)	% Média de carbono fixo após um tempo t *	Fração de C _f consumido
1150	0	16,65	0
	30	13,8	0,1712
	240	8,8	0,4715
	1020	7,0	0,5796
1250	0	16,65	0
	30	11,0	0,3393
	240	5,6	0,6637
	300	5,4	0,6757
1350	0	16,65	0
	30	10,1	0,3934
	120	2,9	0,8258
	240	1,6	0,9039

* Fonte: IPT.

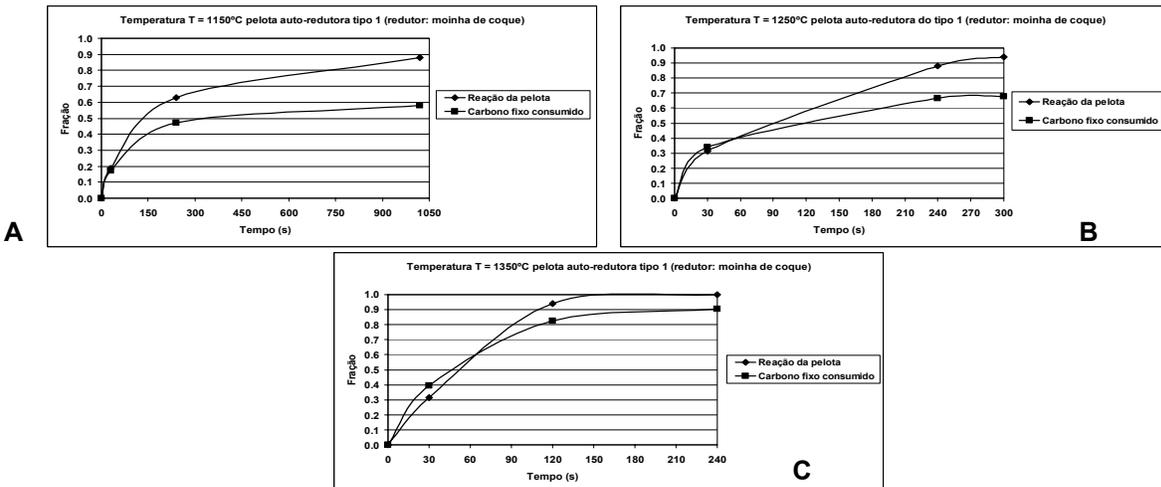


Figura 10: Relação do carbono consumido e da fração de reação com o tempo da redução carbotérmica de pelotas auto-reductoras do tipo 1, em cada temperatura de ensaio: (A) 1.150°C, (B) 1.250°C, (C) 1.350°C.

Nas três temperaturas de análise descrita pela figura 10 observou-se que no início da reação houve uma fração maior de consumo de reductor em relação à fração reagida da pelota para o mesmo tempo. Após certo tempo de redução, de acordo com a temperatura do experimento, inverte-se a tendência anterior. Outro fato observado foi que conforme se elevou a temperatura maior foi o consumo de reductor. Esse aumento do consumo do reductor esteve ligado a maior formação do gás reductor CO do que CO₂.

5 CONCLUSÕES

1. O uso da técnica de ensaios interrompidos mostrou-se adequada para a caracterização da formação da fase metálica na redução carbotérmica;
2. O mecanismo cinético controlador do processo de redução carbotérmica das pelotas auto-redutoras em ensaios interrompidos teve forte influência da reação química de gaseificação do carbono;
3. Os resultados de microscopia óptica indicaram que com 30s de reação todos os núcleos de ferro metálico estavam formados e possuíam características semelhantes independentemente da temperatura, devido ao regime transiente de transmissão de calor a qual a pelota estaria sendo submetida nos primeiros instantes no interior do forno;
4. Conforme se aumentou a temperatura mais propício foi ao coalescimento do ferro metálico se comparada com aquela imediatamente inferior.
5. Temperaturas superiores promoveram maiores consumos de redutor devido a mais intensa formação de gás CO no interior da pelota.

Agradecimento

Os autores agradecem o apoio da FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), para a realização desta pesquisa científica.

REFERÊNCIAS

- 1 FRUEHAN, R. J. – The rate reduction of iron oxides by carbon. Metallurgical transactions B, v. 8B, jun., p. 279–286, 1977.
- 2 RAO, Y. – The kinetics of reduction of hematite by carbon. Metallurgical Transactions, v. 2, may, p. 1439–1447, 1971.
- 3 SRINAVASAN, N. S. & LAHIRI, A. K. – Studies on the reduction of hematite by carbon. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 8B, mar., p. 175–178, 1977.
- 4 BANDYOPADHYAY, D; CHAKRABORTI, N. & GHOSH, A. – A study on the kinetics of iron oxide reduction by solid carbon. Steel Research, v. 64, n. 7, p. 340–345, 1993.
- 5 MOURÃO, M. B. – Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras. Tese de Doutorado, EPUSP, São Paulo, 1988.
- 6 SANTOS, D. M. – Auto-redução & fusão-redução de pelotas auto-redutoras contendo óxidos de ferro. Tese de Doutorado, EPUSP, São Paulo, 2002.
- 7 AJERSCH, F. – Chemical and physical characteristics affecting the reduction kinetics of iron oxide pellets with solid carbon. Canadian Metallurgical Quarterly, v. 26, n. 2, p. 137–144, 1987.
- 8 TURKDOGAN, E. T. & VINTERS, J. V. – Reducibility of iron ore pellets and effect of additions. Canadian Metallurgical Quarterly, v. 12, n. 1, p. 9–21, 1973.
- 9 NOGUEIRA, A. E. A.; MOURÃO, M. B. & TAKANO, C. – Estudo do efeito da temperatura liquidus da escória no processo de carburação do ferro em pelotas auto-redutoras. LXI Congresso Anual da ABM, p. 64–71, 2006.
- 10 TAKANO, C. Aspectos fundamentais e tecnológicos dos efeitos dos aglomerantes na cura de pelotas auto-redutoras. Tese de Livre Docência, EPUSP, São Paulo, 1997.