

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE FERROLIGA Fe-Cr DE ALTO TEOR DE CARBONO A PARTIR DAS CINZAS DA INCINERAÇÃO DE APARAS DE COURO¹

*Nestor Cezar Heck²
Ivo André Homrich Schneider³
Claudia Rosane Ribeiro Alves⁴*

Resumo

A indústria coureiro-calçadista, durante o processo de curtimento do couro, produz aparas que, por causa do método empregado, têm cromo na sua composição química. O objetivo geral deste trabalho é mostrar que é possível a reutilização do metal contido como matéria prima na produção de aço inoxidável, livrando o meio ambiente de um resíduo perigoso. Trata-se, aqui, do estudo para a elaboração de uma liga com as características similares às de uma ferroliga FeCr-AC comercial. Foi realizada uma análise termodinâmica simulando o processo de redução do óxido de cromo com os objetivos de fundamentar e de fornecer as condições dos futuros experimentos. Ao nível de laboratório, em estágio preliminar, foi demonstrado que é possível a reutilização do cromo contido nas cinzas da incineração das aparas de couro.

Palavras-chave: Cromo; Ferroliga FeCr-AC; Resíduos do curtimento do couro.

STUDY OF THE PRODUCTION OF A HIGH CARBON Fe-Cr ALLOY FROM ASHES OF THE LEATHER SHAVING INCINERATION

Abstract

The tanning and shoes industry, during the process of tanning of the leather, produces shavings that, because of the used method, have chromium in its chemical composition. The general objective of this work is to show that the recycling of the contained metal is possible as raw material in the stainless steel production, exempting the environment of a dangerous residue. It is treated, here, of the study for the elaboration of an alloy with the similar characteristics to the ones of one commercial ferroalloy FeCr-HC. A thermodynamic analysis was carried through simulating the process of reduction of chromium oxide with the objectives to base and to supply the conditions of the future experiments. To the laboratory level, in preliminary period of training, it was demonstrated that the reutilização of chromium contained in leached ashes of the incineration of leather shavings is possible.

Key words: Chromium; Ferroalloy FeCr-AC; Residues of the tanning of the leather.

¹ Contribuição técnica ao XXXVIII Seminário de Aciaria – Internacional, 20 a 23 de maio de 2007, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Dr.-Ing., professor, Núcleo de Termodinâmica Computacional para a Metalurgia, NTCm; Depto. de Metalurgia, UFRGS, (Porto Alegre-RS)

³ Dr., professor, Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia, LEAMET; Depto. de Metalurgia, UFRGS, (Porto Alegre-RS)

⁴ Eng^a. Metal., aluna do Programa de Pós-Graduação em Eng. de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGEM; LEAMET / NTCm; UFRGS, (Porto Alegre-RS)

1 INTRODUÇÃO

1.1 Resíduo

Foram produzidas, no Brasil, no ano de 2004, 166 mil toneladas de resíduos, somente no setor calçadista; 40-50% desta quantidade corresponde a resíduos contendo cromo na sua composição. O estado do Rio Grande do Sul é responsável por 40 % da produção nacional de calçados.

Devido à intensa conscientização social – ao lado da legislação ambiental, cada vez mais rigorosa, que penaliza todos os envolvidos em crimes ambientais – é cada vez maior o interesse das empresas em proteger o meio ambiente. Desta conscientização resultou a necessidade de desenvolver um processo de tratamento, junto a este ramo industrial, com o objetivo de reduzir o volume e, ao mesmo tempo, aproveitar o conteúdo energético do resíduo sólido – como alternativa para não aumentar o passivo ambiental que se estabelece quando estes resíduos são enviados a aterros industriais de resíduos perigosos, ARIP. Tal processo consiste basicamente de uma unidade incineradora dotada de um sistema de tratamento de gases com capacidade nominal de processar 100 kg/h de resíduos sólidos contendo cromo. Este equipamento, contudo, ao atingir estes objetivos, produz um segundo resíduo sólido – as *cinzas da incineração de aparas de couro*, CIAC, numa proporção de ~6,5 kg de CIAC por 100 kg de resíduo – ao qual se deve dar uma destinação. Em 2 500h de operação, já foram processadas 200 toneladas do resíduo neste equipamento.⁽¹⁾

Como as cinzas são ricas em óxidos de cromo (40-50%), entre as alternativas para o aproveitamento deste metal aparecem: a indústria química – especialmente os curtumes – e a indústria metalúrgica. No ramo metalúrgico, tem destaque a siderurgia como grande consumidora deste metal na produção de aços inoxidáveis.

O metal cromo é introduzido no processo de produção do aço inoxidável tipicamente sob a forma de ferroliga (Fe-Cr) com teor elevado deste metal. A quantidade de cromo contida em 100 kg de resíduo seria suficiente para uma produção de cerca de 5 kg de ferroliga.

A produção de FeCr-AC (variedade de alto carbono) se dá em fornos elétricos de redução (FER) revestidos com refratários magnesianos ou uma pasta carbonosa.

Segundo Beneduce,⁽²⁾ o minério é tipicamente a cromita ($\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$), com uma ganga alumino-magnesiana, e a redução é feita pelo carbono. Por consequência, a escória produzida ao longo do processo tem uma composição similar à da ganga adicionada de quartzito, para que a temperatura *liquidus* se situe na faixa de 1700 a 1800°C.

1.2 Modelamento Termodinâmico

O modelamento termodinâmico de fenômenos e processos é uma ferramenta conveniente, capaz de fornecer uma *previsão* minuciosa sobre um dado sistema num *caso limite* – qual seja, aquele que se estabelece quando inexitem quaisquer resistências de ordem cinética a dificultar ou impedir a marcha de reações e processos físico-químicos durante uma determinada etapa de um processo de produção.

Embora fundamentalmente abstrata, ou virtual, essa situação, pode vir a servir como um guia para o acompanhamento e a compreensão de fenômenos na área de produção e processamento de materiais como, por exemplo, daqueles que se desenvolvem durante a produção de ferroligas.

Estas previsões têm por base um aplicativo e fazem uso de dados colhidos em laboratório. Ambos estão sujeitos à imprecisões, portanto, os resultados sempre devem ser vistos como aproximações.

2 METODOLOGIA

Foram realizadas simulações termodinâmica com o objetivo de se estudar o problema para direcionar, no futuro, com as condições encontradas, experimentos em laboratório.

2.1 Aplicativo e Dados Termodinâmicos

O aplicativo utilizado neste trabalho denomina-se FactSage 5.3.1 (descrito na literatura por Bale⁽³⁾).

Os seguintes bancos de dados permitiram a realização da simulação:

- (i) FactSage 5.00 soluções (2001), contendo dados de fases soluções;
- (ii) FactSage 5.00 compostos (2001) dados de 4429 *compostos puros* sólidos, líquidos, gasosos e iônicos.

As fases que efetivamente tomam parte do estado de equilíbrio termodinâmico do sistema são poucas – a ‘regra das fases de Gibbs’ deve ser obedecida – muito embora estejam disponíveis em um número elevado para os cálculos – 40, quando a fase é do tipo *mistura* (em muitos casos pode-se chamá-las de *solução*), e muito maior quando é do tipo *composto*.

Salienta-se que a fase ‘ferro líquido’ (FeLQ) contempla o conceito moderno de *associados* como, por exemplo, M^*O e M_2^*O descrito por Jung.⁽⁴⁾ Seus autores sugerem que, dessa forma, é possível representar adequadamente – melhor do que no modelo clássico de Wagner – a forte interação que se verifica entre o oxigênio dissolvido e alguns dos solutos presentes no ferro líquido.

2.2 Soluções e seus Constituintes

A Tabela 1 mostra as fases do tipo mistura e suas espécies químicas (constituintes).

Tabela 1. Fases do tipo mistura (solução) e seus constituintes (cujas massas são calculadas pelo aplicativo e integram o equilíbrio) de importância neste estudo

Fase (estado)	Denominação no FACT	Constituintes (espécies químicas)
Gasosa (g)	gas_real	CO ₂ , CO, O ₂
Banho (l)	FeLQ	Fe, C, Cr, O, CrO, Cr ₂ O
Espinélio (s)	FeSP	FeCr ₂ O ₄ , Fe ₃ O ₄
Óxido de Cr (s)	CORU	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃

3 RESULTADOS e DISCUSSÃO

3.1 Sistemas Cr-O, Cr-C e Cr-O-C

A produção de um metal ou liga metálica pela pirometalurgia normalmente envolve a redução de óxidos.

De acordo com a termodinâmica, um metal ao se oxidar pode formar vários óxidos e, conforme a temperatura, um deles será o mais *estável*. A Figura 1 mostra

o diagrama da variação de energia de Gibbs padrão em função da temperatura para a formação dos óxidos e dos carbonetos de cromo (diagramas de Ellingham).

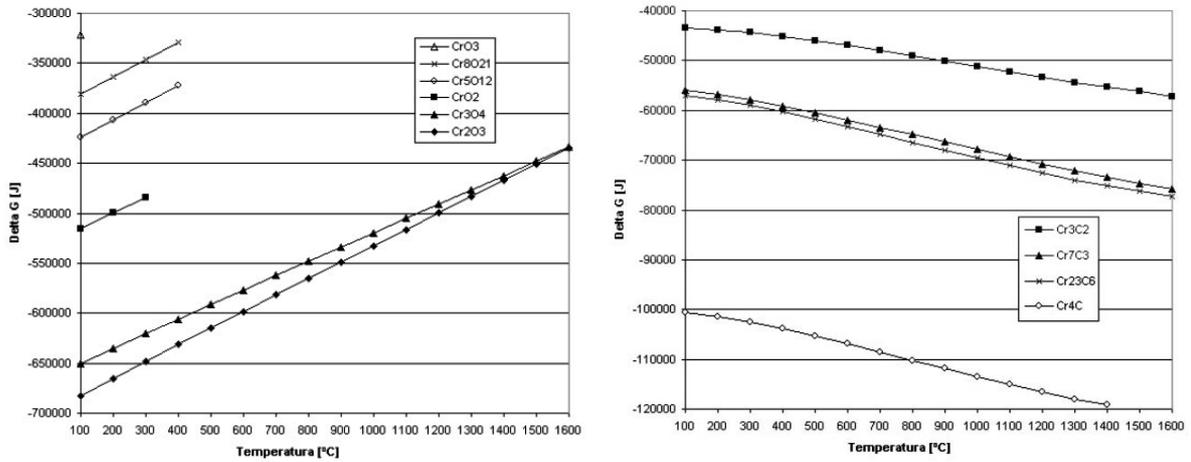
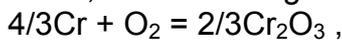


Figura 1. Variação energia livre, por mol de oxigênio gasoso (esquerda) e de carbono (direita), em função da temperatura, para formação dos óxidos e dos carbonetos de cromo,

Nota-se na Figura 1 que o óxido de cromo mais estável, em qualquer temperatura, é o Cr_2O_3 . A redução dos óxidos é, em geral, efetuada com carbono. Na presença de carbono, contudo, o Cr tem a tendência de formar carbonetos. Observa-se, ainda, na Figura 1, que à temperatura de 1600°C , o carboneto mais estável será o Cr_{23}C_6 , seguido pelo Cr_7C_3 .

A pressão de oxigênio em equilíbrio com este óxido, em função da temperatura, calculada segundo a reação



pode ser vista na Figura 2 (ressalta-se que pressões de oxigênio nesta ordem de grandeza só podem ser obtidas por métodos químicos).

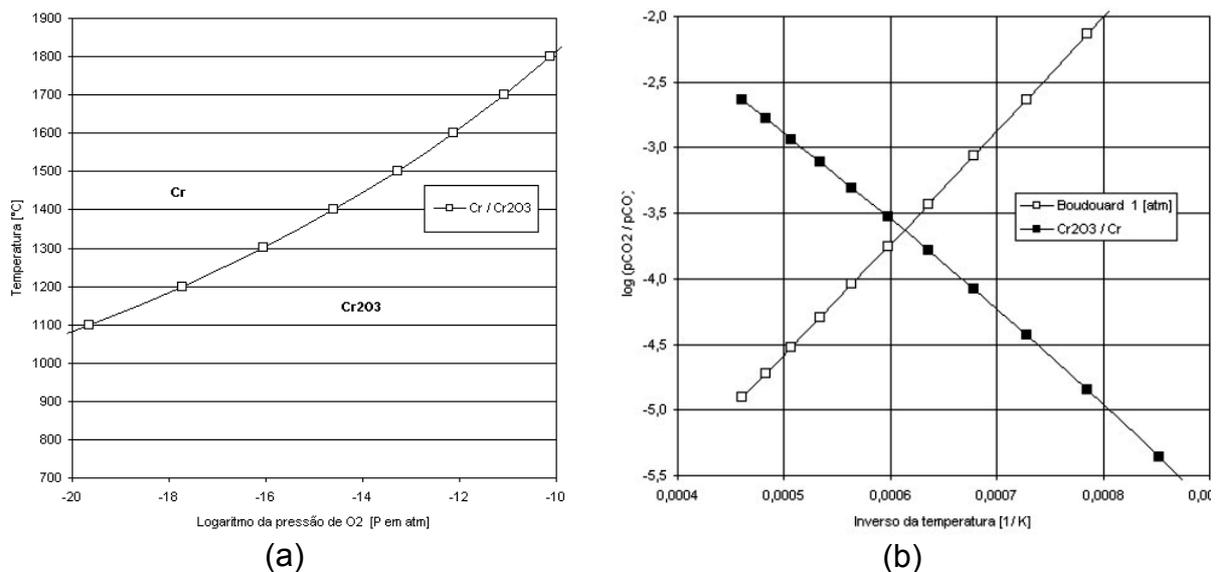
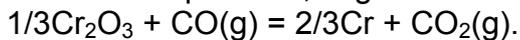


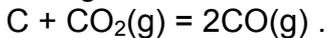
Figura 2. (a) Temperatura $[\text{ }^\circ\text{C}]$ do equilíbrio $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ em função do logaritmo da pressão de oxigênio gasoso, e (b) logaritmo do quociente $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ em função do inverso da temperatura para a reação de redução do Cr_2O_3 (quadrados negros) e de Boudouard (quadrados abertos)

De acordo com a termodinâmica, a redução carbotérmica do óxido de cromo pode ser estudada com auxílio do sistema Cr-O-C.

Inicialmente pode-se fazer uma análise do tema a partir da reação de redução do óxido de cromo pelo CO, segundo:



Este gás normalmente tem origem na reação de Boudouard:



Um diagrama que mostra o quociente $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ (igual à constante de equilíbrio da reação de redução) em função da temperatura – analisado conjuntamente com o quociente $p\text{CO}_2/p\text{CO}$ da reação de Boudouard (pressão total de 1 atm) – mostra que atmosferas geradas pela reação de Boudouard seriam capazes de reduzir o óxido de cromo contido na CIAC em temperaturas acima de 1360°C (Figura 2). Segundo Beneduce,⁽²⁾ que trabalhou com a redução de finos de cromita, a redução do Cr_2O_3 puro só se completaria caso a temperatura fosse maior que cerca de 1248°C.

Um estudo da redução dos óxidos de cromo, com a possibilidade de formação simultânea do metal e dos carbonetos, será realizado a seguir, para a temperatura de 1600°C (esta temperatura foi escolhida tendo-se em vista a menor incidência de carbonetos no estado sólido no reator).

Tradicionalmente utiliza-se uma série de reações estequiométricas para a análise que contempla simultaneamente a redução dos óxidos do metal e a possibilidade de formação de seus compostos. Este tipo de análise pode incorrer em erros graves – que têm origem em dois fatos (isolados ou simultâneos): a regra das fases de Gibbs pode não estar sendo respeitada ou, por outras vezes, o balanço de massa é que não está sendo obedecido. Por isso, a forma mais avançada de se acompanhar este estudo é aquela que utiliza o diagrama ternário Cr-O-C como base para a representação da energia livre de Gibbs das diferentes fases do sistema (isotérmico e isobárico).

Como todas as fases ordinárias são binários do sistema Cr-O-C, necessita-se apenas diagramas binários para se estudar a redução do Cr_2O_3 . Destes diagramas, os dois necessários para o entendimento são mostrados na Figura 3 (para a temperatura de 1600°C e pressão constante de uma atmosfera).

Nela pode-se observar que, no sistema Cr-C, para a fração molar de C desde 0,4 até 1, haverá no equilíbrio, no máximo, as fases Cr_2C_3 e grafita. Já o sistema C-O apresenta, no equilíbrio, para a fração molar de oxigênio desde 0 até ~0,5, as seguintes fases: grafita e gás. A composição do gás, à pressão de 1 [atm], nesta faixa de fração molar de O, é (unicamente) a seguinte (pressões em [atm]): $\text{CO} = 1,00\text{E}+00$; $\text{CO}_2 = 5,07\text{E}-05$; $\text{O}_2 = 1,41\text{E}-12$ – ou seja, a atmosfera do sistema é praticamente $\text{CO}(\text{g})$. Ela corresponde àquela da fração molar de oxigênio de aproximadamente 0,5.

Disso tudo resulta que, num sistema ternário Cr-O-C, com uma fração molar elevada de carbono, haverá, no equilíbrio, a presença das fases Cr_2C_3 , grafita e gás. Logo, a redução carbotérmica de Cr_2O_3 em presença de carbono sólido no sistema, dará como produtos apenas as fases: grafita, carboneto e gás.

A bibliografia confirma o resultado desta simulação. Segundo Downing⁽⁵⁾, num sistema com pressão total de uma atmosfera, Cr_2O_3 e C coexistem até 1147°C, quando reagem formando Cr_2C_3 e CO. Perdomo-González e colaboradores⁽⁶⁾ estudaram o uso de cromitas refratárias com teor de $\text{Cr}_2\text{O}_3 < 40\%$ para a obtenção de uma liga ferrocromo (a redução carbotérmica da cromita refratária pelo coque, com proporção 25% acima da estequiométrica, foi realizada em forno elétrico à arco, em

temperaturas que oscilaram entre 1500-1600°C). Um estudo da produto, por difração de raios-X, relatou a presença das fases Cr_7C_3 , cementita e silicatos de cromo e ferro.

Rosenqvist⁽⁷⁾ cita, contudo, que a formação de carbonetos pode ser minimizada pela adição da quantidade apenas estequiométrica de carbono, na tentativa de se obter o metal.

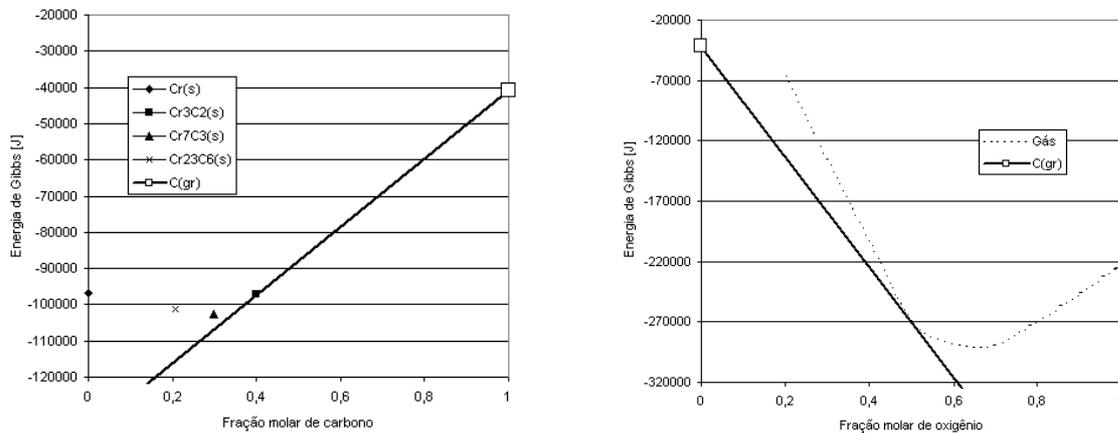


Figura 3. Sistemas binários Cr-C (esquerda) e C-O (direita) pertencentes ao ternário Cr-O-C; energia de Gibbs em função da fração molar de carbono e de oxigênio, $T = 1600^\circ\text{C}$

Este mesmo resultado também pode ser confirmado por uma análise feita com o auxílio de um cálculo que dá como produto o assim chamado 'diagrama de áreas de predominância'. Um diagrama deste tipo, calculado com o FactSage para a temperatura de 1600°C , foi construído com base no sistema Cr-O-C e pode ser visto na Figura 4. Fica evidente, a partir da sua observação, que sob uma atmosfera redutora ($p\text{O}_2$ reduzida) e uma atividade unitária da grafita ($a_{\text{C}} = 1$) – fruto da presença de carbono sólido no reator – não é capaz de produzir o cromo metálico, gerando apenas o carboneto Cr_3C_2 (mais a grafita e a fase gasosa).

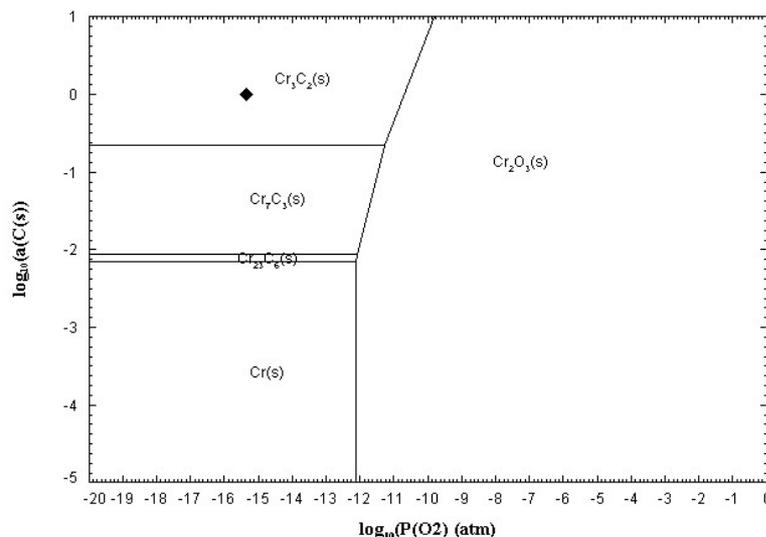


Figura 4. Diagrama de áreas de predominância para o sistema Cr-O-C; isoterma: 1600°C ; o ponto assinalado com um losango negro corresponde à composição de um sistema onde a atividade do carbono é unitária (conforme a reação de Boudouard)

Os fatos mencionados mostram o porquê da produção de cromo metálico não ser viável através da redução carbotérmica nas temperaturas usuais da indústria. Estes fatos, entretanto não impedem o aproveitamento do cromo da CIAC. Pois, conforme foi mencionado, o cromo é introduzido no processo de produção do aço inoxidável sob a forma de uma *ferroliga*.

Várias reações químicas poderiam ser lembradas para incluir o ferro no sistema Cr-O-C – como é feito tradicionalmente. Ao invés disso optou-se, novamente, por uma análise mais avançada, capaz de levar em consideração não apenas os compostos contendo Fe, mas sim uma fase metálica *líquida* representando a liga Fe-Cr durante o processo de redução.

Com este pressuposto, foi realizada uma simulação na temperatura de 1600°C, usando-se 100 g da CIAC (predominantemente Cr₂O₃) variando-se a quantidade de carbono e ferro adicionados à carga, mantendo-se o sistema à pressão de 1 atm. Os resultados estão apresentados na Tabela 2 e nas Figuras 5, 6, 7 e 8.

Tabela 2. Massa [g], de diferentes fases (compostos e misturas), em função da quantidade de ferro e carbono, durante a redução carbotérmica do Cr₂O₃ a 1600°C

	Fe [g]					Fe [g]			
	0.1	1	10	100		0.1	1	10	100
C [g]	Corundum				C [g]	Cr7C3(s)			
0.1	99.65	99.61	99.46	79.25	0.1	0.07			
1	96.69	96.46	96.10	89.50	1	2.29	0.65		
10	67.10	66.87	64.62	60.94	10	24.54	22.89	6.43	
100					100				
	Fe liq.					Cr3C2(s)			
0.1	0.29	1.27	10.26	98.05	0.1				
1	0.29	2.96	12.76	102.11	1				
10	0.29	2.96	29.61	127.63	10				
100	0.23	2.32	23.17	182.73	100	78.83	77.67	66.07	
	Fe Spinel					C (grafita)			
0.1			0.18	22.80	0.1				
1				7.33	1				
10					10				
100					100		65.73	65.49	62.06

Observando-se a Tabela 2, vê-se que há apenas uma pequena quantidade da fase Fe-Spinel, que se formou entre 0,1-1 g de carbono e 10-100 g de ferro. Além disso, um excesso de carbono na forma da fase grafita é formado apenas quando a quantidade de carbono é máxima (100 g). Os outros resultados estão representados graficamente nas Figuras 5, 6, 7 e 8.

Nas Figuras 5 e 6 pode-se notar que, para o sistema contendo 100 g de ferro, não há formação de carbonetos para qualquer quantidade de carbono.

Na Figura 7 nota-se que para sistemas contendo massas de carbono e ferro entre os valores de 0,1 – 10 g, para ambos, o ‘corundum’ (fase que, apesar do nome, é constituída praticamente só de Cr₂O₃) não sofre redução; na Figura 8 vê-se que grandes quantidade de ferro líquido são formadas com a adição de 100g de ferro.

A partir dos resultados vistos nas Figuras 5 e 6, tendo-se em mente as quantidades de carbonetos formados na fase metálica líquida, realizou-se uma nova simulação para se verificar mais precisamente o ‘início’ e o ‘término’ da formação

dos carbonetos, variando-se tanto a quantidade de carbono quanto a de ferro adicionados. Estes resultados, para a formação dos carbonetos Cr_3C_2 e Cr_7C_3 , podem ser vistos na Figura 9.

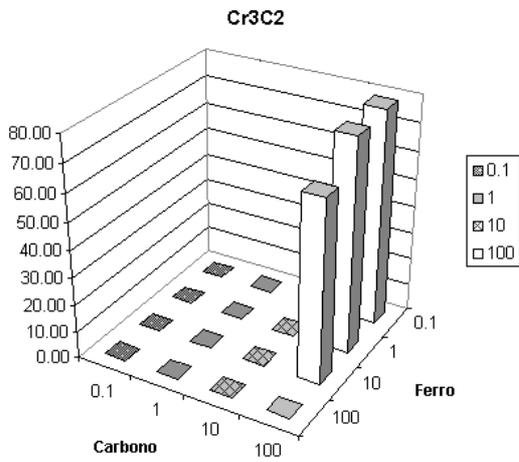


Figura 5. Representação da massa do carboneto Cr_3C_2 na fase líquida, em função das quantidades de carbono e de ferro adicionadas

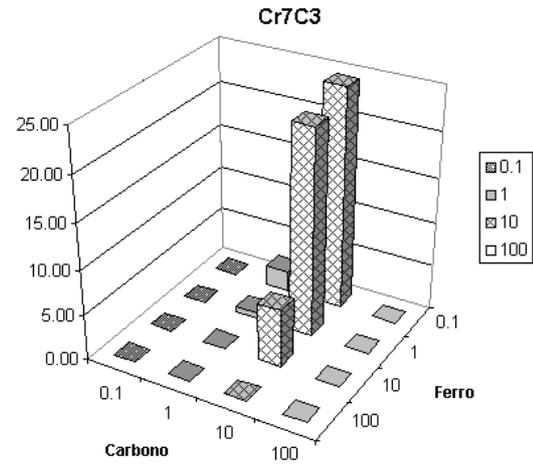


Figura 6. Representação da massa do carboneto Cr_7C_3 na fase líquida, em função das quantidades de carbono e de ferro adicionadas

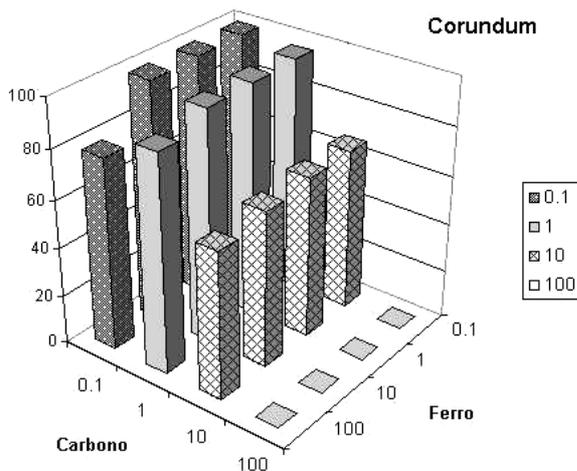


Figura 7. Representação da massa de corundum na fase líquida, em função das quantidades de carbono e de ferro adicionadas

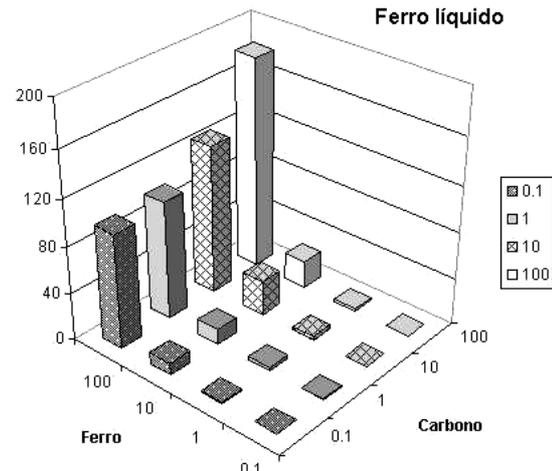


Figura 8. Representação da massa de ferro líquido na fase líquida, em função das quantidades de carbono e de ferro adicionadas (eixos invertidos)

Para uma pequena quantidade de carbono (menor que aproximadamente 30 g) só existe carboneto para pequenas quantias de ferro. Para a quantidade de 10 g de ferro adicionado ocorre somente a formação de Cr_7C_3 , sendo início e término da sua formação, respectivamente, 8 e 33 g de carbono. Ele coexiste com o carboneto Cr_3C_2 entre 31 e 33 g de carbono adicionado. Nesta faixa de carbono, a quantidade total de carbonetos mantém-se aproximadamente constante, em 52-54g.

Para maiores quantidades de carbono, acima de ~33 g, só existe o Cr_3C_2 e sua quantidade é inversamente proporcional à massa de Fe adicionado ao sistema.

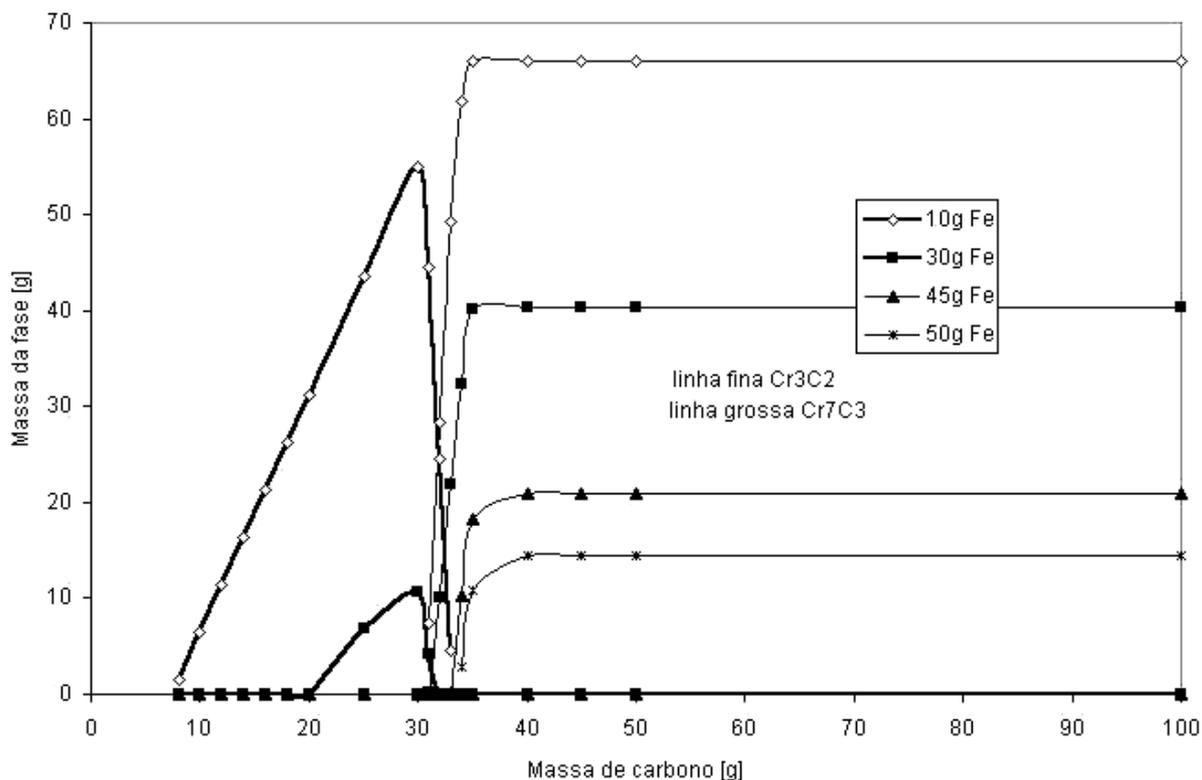


Figura 9. Massa de carbonetos em função da massa de ferro e de carbono adicionados

Com base nestes resultados foi elaborada uma simulação capaz de verificar as condições ideais para os testes de laboratório.

Os seguintes dados foram utilizados aqui: 100 g CIAC, 31 g de carbono e 45 g de ferro. A temperatura foi mantida em 1600°C e a pressão continuou sendo 1 atm. Para esta quantidade de reagentes e temperatura não são esperados produtos sólidos (carbonetos sólidos, naturalmente, se formarão com o *resfriamento* lento). O estado líquido do produto, no momento da produção, é importante, pois propicia tanto o coalescimento do metal produzido quanto o seu escoamento.

Os resultados da simulação mostram que apenas as fases ferro líquido e gás são encontradas no equilíbrio – conforme havia sido sugerido inicialmente.

Foi obtida a quantia 121 g da fase metálica, com os seguintes teores dos elementos na fase metálica líquida (Fe-Cr): 6,06%C, 37,26%Fe, e 56,65%Cr. A composição do ferro líquido, em termo dos elementos majoritários, pode ser vista na Figura 10. Segundo a circular Secex77-2003, do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior - Secretária de Comercio Exterior⁽⁸⁾, o ferrocromo alto carbono deve conter um teor mínimo de cromo de 50%, apresentando uma composição química contendo entre 6% a 9% de carbono e percentuais máximos de: 5% Si; 0,04% de P; 0,03% S. Observa-se, então, que o teor de cromo, com 57%, ultrapassa, e o teor de carbono, de 6%, ficou no limite inferior daqueles admitido para as ferroligas de cromo de alto teor de carbono.

Em comparação com o minério (cromita), a cinza quase não possui ganga. Esta informação justifica, de certa forma, esta análise inicial. O fato dela ser de uma natureza diferente (menos refratária) daquela dos minérios de cromo, provavelmente só contribuirá para que este processo se torne viável na prática.

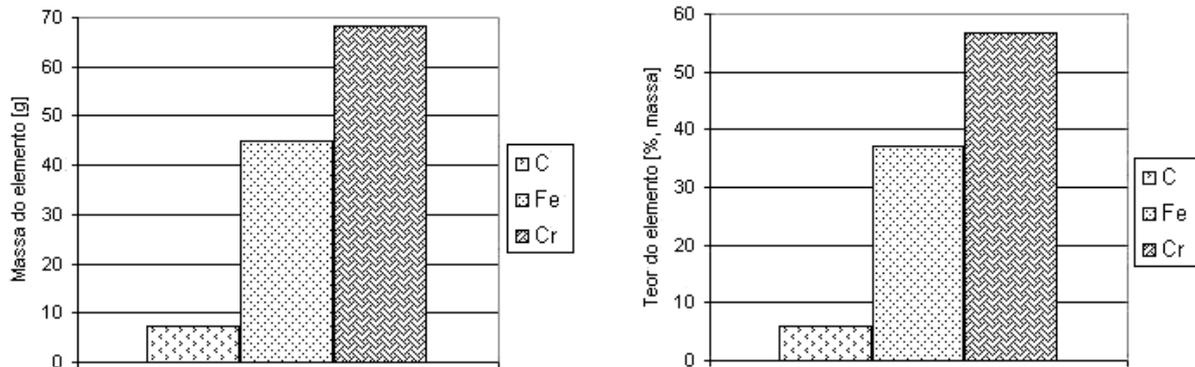


Figura 10. Massa do elemento [g] na fase metálica líquida (esquerda), e teor do elemento [% massa] na fase metálica líquida (direita); sistema com 31g C e 45g Fe

Simulações mais refinadas, levando em conta outros elementos da ganga, serão feitas no futuro com objetivo de se verificar o comportamento do processo de produção da ferroliga.

4 CONCLUSÃO

Tendo por base as simulações realizadas, pode-se afirmar que é possível a elaboração de ferroliga FeCr-AC a partir das cinzas oriundas do processo de incineração de aparas de couro por meio da redução carbotérmica à temperatura de 1600°C.

Agradecimentos

Um dos autores (Claudia Rosane Ribeiro Alves) agradece ao CNPq pelo auxílio recebido (bolsa de mestrado).

REFERÊNCIAS

- 1 GODINHO, M.; MARTINS, C.B.; MASOTTI, L.; MARCILIO, N.R.; AZEVEDO, A. Parâmetros Operacionais de um Gaseificador para Resíduos de Couro. In: **XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ)**, Santos, 2006.
- 2 BENEDUCE NETO, F. Cinética da Redução Carbotérmica de Cromita Brasileira (Concentrado Jacurici). **Tese de doutorado**, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 2002.
- 3 BALE, C.W.; CHARTRAND, P.; DECTEROV, S.A.; ERIKSSON, G.; HACK, K.; BEN MAHFOUD, R.; MELANÇON, J.; PELTON, A.D.; PETERSEN, S. FactSage thermochemical software and databases. **Calphad**, Vol. 26, n.2, Junho, 2002, p.189-228.
- 4 JUNG, I-H.; DECTEROV, S.A.; PELTON, A.D. A Thermodynamic Model for Deoxidation Equilibria in Steel. **Metallurgical and Materials Transactions B**, Vol. 35B, Junho, 2004, p.493.
- 5 DOWNING, J.H. Smelting Chrome Ore. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. Vol. 39, Setembro, 1974, p.853-856.
- 6 PERDOMO-GONZÁLEZ, L.; QUINTANA-PUCHOL, R.; CRUZ-CRESPO, A.; CASTELLANOS-ESTUPIÑÁN, J.; GARCÍA-SÁNCHEZ, L.L.; FORMOSO-PREGO, A.; CORES-SÁNCHEZ, A. Empleo de Cromitas Refractarias para la Obtención de Fundentes Aglomerados Utilizados en la Soldadura Automática por Arco Sumergido (SAW). **Rev. Metal.**, Madrid, Vol. 39, Agosto, 2003, p.268-278.

- 7 ROSENQVIST, T. **Principles of Extractive Metallurgy**. McGraw-Hill, Tokyo, 1974.
- 8 ANÓNIMO. **SECEX-77** (Circular 77), Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior - Secretária de Comercio Exterior, Outubro, 2003, Brasil. Disponível em: < <http://www.desenvolvimento.gov.br/sitio/legislacao/outros/cirSecex/cirSecex2003.php> /> Acesso em: 01 out. 2006.