

TÉCNICA DE ANÁLISE *IN SITU* NA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DA HEMATITA ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ÓPTICA¹

Dener Martins dos Santos²
Marcelo Breda Mourão³
Cyro Takano³

Resumo

Este trabalho aborda através de análise *in situ* o comportamento da redução carbotérmica da hematita em elevadas temperaturas em função do tempo de micropelotas auto-redutoras em microscópio óptico de estágio a quente. As temperaturas de análise variaram entre 1150 a 1350°C com intervalos de 100°C entre elas. Micropelotas auto-redutoras de hematita pura e de minério de ferro foram fabricadas manualmente. O redutor utilizado foi moinha de coque e grafita com 5 e 10% em excesso, respectivamente; além de aglomerante orgânico. Os resultados indicaram que quanto mais matéria volátil, óxidos que não participam das reações de redução e cinzas presentes no redutor, menor contração ocorreu na micropelota auto-redutora durante a redução carbotérmica. Taxa de aquecimento e vazão de gás inerte deve ser bem dimensionada para evitar acúmulo de voláteis na janela da unidade de aquecimento impedindo a captação da imagem pelo microscópio óptico ou diminuindo consideravelmente P_{CO} , ou ainda, a reação da micropelota na temperatura desejada. A técnica mostrou-se adequada ao estudo da redução carbotérmica.

Palavras-chave: Análise *in situ*; Microscopia óptica; Redução carbotérmica.

IN SITU ANALYSIS OF THE CARBOTHERMIC HEMATITE REDUCTION BY OPTICAL MICROSCOPY

Abstract

This work shows *in situ* analysis of the carbothermic reduction of self-bearing micropellets in high temperatures. The experiments were made in stage hot optical microscopy. The carbothermic reduction was studied of 1150 until 1350°C with intervals of 100°C. Micropellets were made content pure hematite, iron ore, graphite and coke; they were made manually. The results indicated that volatile material, oxides that no participate of reduction reaction iron ore and ash decreased the contraction of the micropellets during the experiments. Heating rate and inert gas flow can damage the achieved of instantaneous pictures by optical microscopy if they were not well specified. This method of analysis showed suitable to study of the carbothermic reduction of self-bearing micropellets.

Key words: In situ analysis; Optical microscopy; Carbothermic reduction.

¹ Contribuição técnica ao XXXVII Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 18 a 21 de setembro de 2007, Salvador - BA, Brasil.

² Membro da ABM, Doutor em Engenharia Metalúrgica.

³ Membro da ABM, Professor Associado do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

INTRODUÇÃO

A redução do minério de ferro é continuamente objeto de estudos das mais diversas formas ao longo de vários anos. Todas as pesquisas sempre tiveram como objetivo conhecer os parâmetros inerentes à obtenção do ferro metálico. E, assim, permitir que as indústrias pudessem extrair os melhores rendimentos das matérias-primas e dos equipamentos utilizados com menores perdas de produção. Desta forma, tecnologias de análise de vanguarda são desenvolvidas pelos centros acadêmicos e colocadas a serviço do parque industrial para fornecer subsídios para o aperfeiçoamento das rotinas operacionais das siderúrgicas na incessante busca por melhores rendimentos das matérias-primas utilizadas.

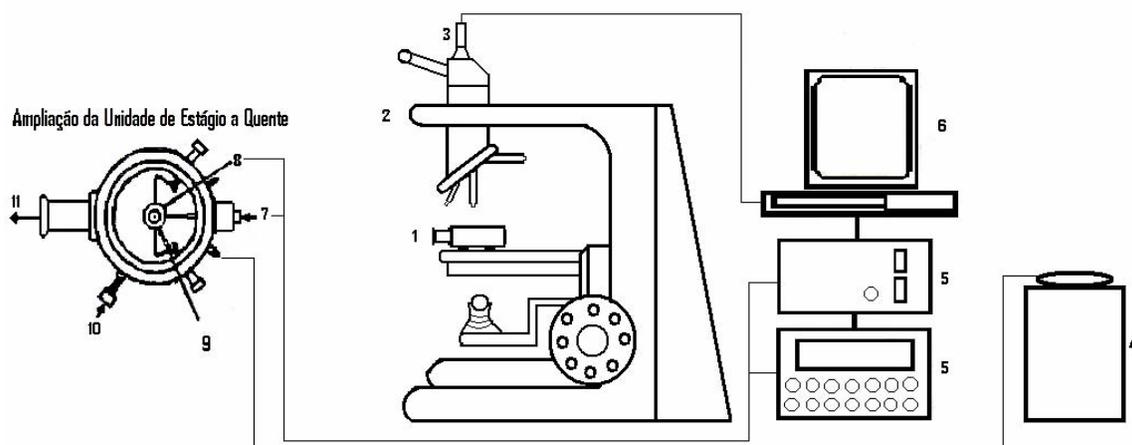
Entre os possíveis tipos de análise da redução da hematita a ferro metálico cita-se a análise *in situ* por microscopia óptica. Este procedimento permite quantificar as características estruturais da redução dos óxidos de ferro em tempo real proporcionando novas abordagens sistêmicas de processos complexos, tais como o desenvolvimento de pesquisas sobre a redução carbotérmica do minério de ferro através do acoplamento de uma unidade de estágio a quente ao microscópio óptico.

Normalmente, em metalurgia, quando se realizam investigações sobre a redução carbotérmica do minério de ferro caracterizam-se as condições iniciais e finais considerando o tempo gasto entre estes dois estágios na temperatura de análise normalmente tendo como base ensaios termogravimétricos.⁽¹⁻¹²⁾ Ou, ainda, pela utilização de ensaios interrompidos⁽¹³⁾ ou não-isotérmicos.⁽¹⁴⁻¹⁶⁾ A utilização de microscópio óptico de estágio a quente consiste em um dos possíveis métodos para se desenvolver um estudo qualitativo mais minucioso sobre os fenômenos que envolvem as reações químicas da redução carbotérmica do minério de ferro. O desenvolvimento dessa pesquisa deu-se pela utilização de pelotas auto-redutoras de minério de ferro e material carbonáceo em elevadas temperaturas, ou seja, na faixa compreendida entre 1150 a 1350°C.

O objetivo desse trabalho foi demonstrar como a análise *in situ* através de microscopia óptica pode ser útil na descrição dos fenômenos que envolvem a redução carbotérmica em elevadas temperaturas de pelotas auto-redutoras de hematita. Além de desenvolver um estudo sobre os fatores físicos que podem influenciar na respectiva análise; tais como: vazão de gás argônio, taxa de aquecimento, formação de voláteis e proporção entre minério e redutor foram avaliados para a caracterização de procedimentos mais propícios para este tipo de análise.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O aparato experimental utilizado consistiu de um microscópio óptico com uma unidade de estágio à quente. Assim, no interior dessa unidade a pelota é submetida à temperatura de redução dos óxidos de ferro a ferro metálico. A Figura 1 mostra a representação esquemática desse equipamento.



Legenda:

- | | | | |
|-----|--|-----|---|
| 1– | Unidade de estágio a quente | 2– | Microscópio |
| 3– | Câmera de vídeo | 4– | Tanque e circuito da água de refrigeração |
| 5– | Sistemas de controle da taxa de aquecimento/resfriamento | 6– | Microcomputador |
| 7– | Termopar | 8– | Unidade de aquecimento |
| 9– | Cadinho | 10– | Entrada gás argônio |
| 11– | Saída gás argônio | | |

Figura 1: Representação esquemática do microscópio óptico e da unidade de aquecimento.

Devido às restritas dimensões internas da unidade de aquecimento, uma pelota auto-reduzora de tamanho convencional, ou seja, industrial, não poderia ser analisada. A solução empregada foi a de se utilizar micropelotas. Contudo, estas micropelotas possuíam todas as similaridades com aquelas que normalmente são utilizadas em escala industrial.

Este trabalho iniciou-se com a fabricação de micropelotas auto-reduzoras de hematita pura contendo como redutor tanto a grafita de elevada pureza quanto de moinha de coque. Posteriormente, esta análise ampliou-se para micropelotas auto-reduzoras de minério de ferro também com a utilização de grafita de elevada pureza e moinha de coque como redutores.

As micropelotas auto-reduzoras contendo óxidos de ferro tiveram diâmetros na ordem de 3 a 4 mm e pesaram até 40mg para que pudessem ser colocadas no cadinho situado no interior da unidade de aquecimento. Inicialmente estas micropelotas eram esféricas. A adição de carbono, de acordo com o seu teor no redutor utilizado, foi calculada tomando-se como base a quantidade de moles de oxigênio disponíveis no óxido de ferro para reagir. Todavia, neste trabalho, optou-se por utilizar micropelotas com a quantidade de carbono acima da estequiométrica. Nesse caso usou-se 5 e 10% de excesso. Essa medida teve como base garantir a completa redução dos óxidos de ferro contido na pelota auto-reduzora durante a realização da redução carbotérmica. O aglomerante utilizado em todas as micropelotas auto-reduzoras foi o CMC (carboxi-metil-celulose) e curadas a frio. A proporção desse aglomerante correspondeu a 0,05% do total da mistura preparada para a fabricação das micropelotas auto-reduzoras. Após o período de cura a frio e antes da realização de cada ensaio, as micropelotas eram secas em estufa pelo tempo de 1 hora à temperatura de 120°C para remoção da umidade e posteriormente desbastadas em duas regiões opostas. Esse desbaste era feito com a finalidade de evitar que as mesmas se deslocassem no

cadinho durante o ensaio. O uso desse procedimento possibilitou, também, uma melhor captação da imagem da superfície da seção transversal da micropelota. As micropelotas auto-redutoras perdiam, em média, aproximadamente 10mg do seu peso original após a remoção dessas regiões. A Figura 2 mostra o esboço da micropelota auto-redutora após a sua fabricação manual e depois de preparada para ser submetida à análise *in situ* por microscopia óptica durante o ensaio de redução carbotérmica.

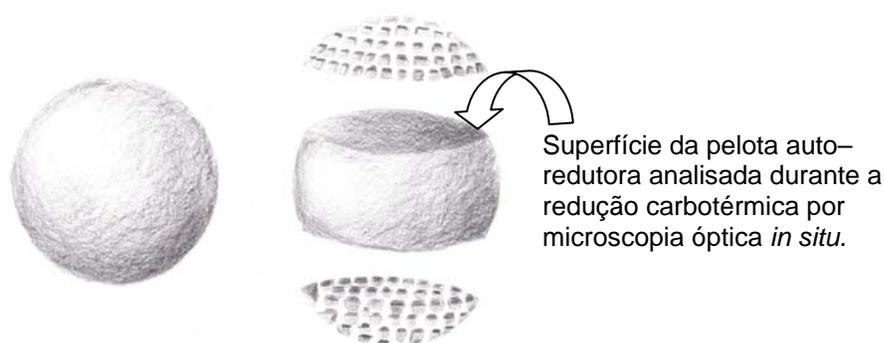


Figura 2: Representação esquemática da micropelota auto-redutora fabricada manualmente e após o seu preparo para ser submetida ao ensaio de redução carbotérmica.

O tempo de permanência na temperatura de análise diferiu de acordo com aquela do ensaio. Nas temperaturas mais baixas, a 1150°C, o tempo que a pelota permaneceu nela foi superior do que aqueles realizados a 1350°C.

As Tabelas de 1 a 3 apresentam, a seguir, as características químicas do minério de ferro e a análise imediata dos redutores usados na fabricação das micropelotas auto-redutoras. A hematita utilizada possuía um teor de pureza na ordem de 99,4% PA.⁽⁸⁾ Água destilada também foi utilizada na fabricação das micropelotas auto-redutoras.

Tabela 1: Composição química (% em massa) do minério de ferro.⁽¹⁷⁰⁾

Fe _t	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	Mn	TiO ₂	Ppc
67,65	0,670	0,610	0,030	0,060	0,029	0,0289	0,036	1,440

Tabela 2: Análise imediata (% em massa) da moinha de coque.⁽¹⁸⁾

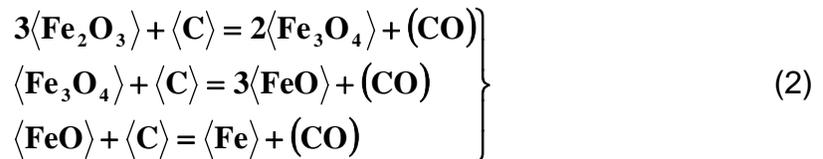
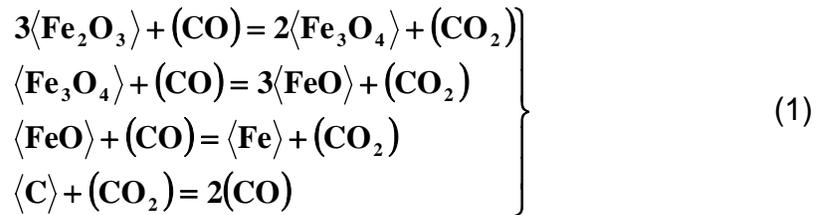
C _f	Cinzas	Matéria volátil
81,08	14,86	4,03

Tabela 3: Análise imediata (% em massa) da grafita.⁽⁸⁾

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

A vazão de gás inerte injetada na unidade de aquecimento consistiu em um dos dois fatores sensíveis na realização de análise da redução carbotérmica da hematita a altas temperaturas. Isso ocorreu, pois, se a vazão de gás inerte, no caso argônio, fosse suficientemente baixa permitiria um acúmulo de matéria volátil na janela da unidade de aquecimento prejudicando, assim, a captação da imagem pelo microscópio óptico. Caso contrário, se a vazão de gás inerte fosse elevada, ela poderia diminuir

significativamente a pressão parcial gás CO e, assim, não permitiria a completa redução dos óxidos de ferro pelo carbono contido no redutor durante o respectivo ensaio. A reação de redução dos óxidos de ferro na forma de pelotas auto-redutoras em elevadas temperaturas foram caracterizadas por diversos autores^(4,6,8,9) proceder via intermediários gasosos, ou seja reação indireta, em quase de sua totalidade como descrito pelo sistema de reações parciais 1. Contudo, mesmo que em pequena proporção não deve ser totalmente desconsiderada a reação direta, sólido-sólido,^(1,3) entre óxido de ferro e o material carbonáceo que também contribui para a formação de Fe e do gás CO, como o descrito pelo sistema de reações parciais 2.



Durante a realização dos ensaios observou-se que havia faixas de temperaturas as quais eram mais propensas à liberação de matéria volátil pela micropelota auto-redutora de acordo com a taxa de aquecimento utilizada, que ocasionavam mais ou menos liberação de matérias voláteis. Outro detalhe observado foi que até a temperatura de 560°C podia-se utilizar uma vazão de gás inerte até 60cc/min independentemente da composição química da micropelota. Isso porque até a temperatura de 560°C não se observou alteração em todos os tipos de micropelotas ensaiadas. Contudo, acima dessa citada temperatura esta vazão de gás argônio influenciou negativamente na redução das micropelotas. Acima de 560°C, diminuía-se gradualmente a injeção de gás inerte até 4 cc/min ao atingir a temperatura de 1000°C. Na temperatura de 1000°C e acima desta mantinha-se a vazão de argônio em 4cc/min. Entretanto, tais valores de vazão de gás inerte descritos, foram utilizados em consonância com a taxa de aquecimento de 50°C/min até a temperatura desejada.

O outro fator igualmente importante consistiu na taxa de aquecimento utilizada para a realização dos experimentos. Perante a realização de alguns ensaios, verificou-se que se a taxa de aquecimento fosse lenta, ou seja, inferior a 50°C/min, as reações químicas envolvidas na redução carbotérmica dos óxidos de ferro poderiam ocorrer antes da temperatura de análise. Durante a realização dos experimentos através da análise *in situ*, observou-se que estes dois fatores (vazão de gás inerte e taxa de aquecimento) estavam inter-relacionados na redução carbotérmica dos óxidos de ferro na forma de micropelotas auto-redutoras tanto naquelas contendo grafita quanto moinha de coque como redutores. Através desse trabalho observou-se, ainda, que a taxa de resfriamento após transcorridos todos os ensaios de redução carbotérmica dos óxidos de ferro na forma de micropelotas auto-redutoras, independentemente da

temperatura empregada, não consistiu em um fator decisivo na descrição fenomenológica do processo por esta técnica.

RESULTADOS

A redução carbotérmica das micropelotas auto-redutoras foi avaliada em temperaturas compreendidas entre 1150 a 1350°C com uma variação de 100°C entre elas, para a realização da análise *in situ* por microscopia óptica. A taxa de aquecimento utilizada em todos os experimentos foi idêntica. Ela consistiu de 50°C/min, com patamares nas temperaturas de 560 e 1000°C pelo tempo de 1 minuto para a equalização da temperatura nas micropelotas. O último patamar, aquele realizado nas condições de análise do ensaio, possuiu tempos diferentes de acordo com a temperatura do experimento. A Figura 3 mostra a seqüência de aquecimento utilizada para ensaio transcorrido à temperatura de 1350°C.

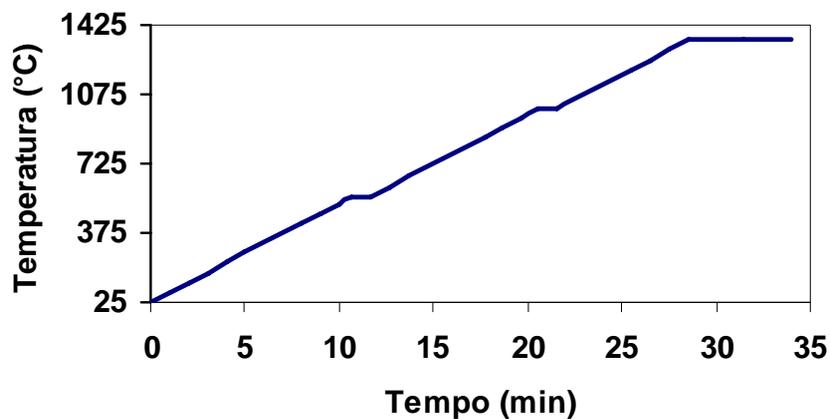


Figura 3: Taxa de aquecimento utilizado no experimento a temperatura de 1350°C.

As Figuras de 4 a 9 mostram o comportamento durante a redução carbotérmica de micropelotas auto-redutoras de diferentes composições em temperaturas diversas. Independente da composição da micropelota auto-redutora, em todos os ensaios realizados, desde a temperatura ambiente até a 560°C nenhuma alteração de suas características foi observada.

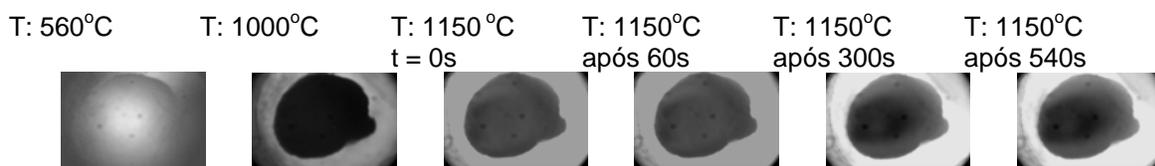


Figura 4: Observação microscópica da seção transversal da redução da micropelota auto-redutora de peso 30 mg contendo minério de ferro e grafita com 5% de excesso de carbono.

A partir da seqüência de micrografias mostradas pela figura 4 percebeu-se que a micropelota na temperatura de 1000°C está cerca de 17% menor do que a 560°C. Neste ensaio, não foi percebido se esta contração ocorrera abruptamente ao chegar a

1000°C ou se foi suave e contínua até a referida temperatura. Duas hipóteses foram levantadas para explicar tal fenômeno:

- 1^a – Devido o intervalo de temperatura ao qual este fenômeno fora constatado, esta contração provavelmente poderia referir-se mais à sinterização da micropelota do que a um possível efeito promovido pelas reações do tipo sólido-sólido de redução carbotérmica das micropelotas auto-redutoras. Por causa do longo tempo que a micropelota permaneceu à temperatura de 1150°C, ela teria reagido sem que houvesse a contração oriunda da formação do ferro metálico.
- 2^a – Devido às características do equipamento, o aporte de calor gerado no interior da unidade de estágio a quente onde as micropelotas auto-redutoras eram depositadas no cadinho pode ter promovido uma simultânea sinterização-redução durante o aquecimento antes de atingir a temperatura desejada para a realização do experimento.

Contudo nenhuma das duas hipóteses acima levantadas está totalmente clara. Isto porque conforme se utilizou micropelota auto-redutora de composição diferente seu comportamento diferiu. Além do fato de que para os ensaios ocorridos a 1350°C, a taxa de aquecimento utilizada não proporcionou uma rápida passagem da micropelota auto-redutora por temperaturas nas quais reação de redução é descrita ser mais rápida.^(6,8,9) (acima de 1250°C); podendo ter reagido antes de atingir a temperatura desejada como mostrado pela Figura 3.

Cabe ressaltar, ainda, que pelotas ou briquetes convencionais (sem adição de redutores) são sinterizados em temperaturas que variam entre 1000 e 1250°C. No caso de pelotas e briquetes auto-redutores esta sinterização ocorreria provavelmente em temperaturas inferiores. Uma vez que nesta citada faixa de temperatura estes tipos de pelotas e briquetes já estariam sendo submetidos às reações de redução carbotérmica.

Diante das hipóteses levantadas no ensaio realizado a 1150°C, quando se realizou experimento a 1250°C; optou-se por registrar as características das micropelotas auto-redutoras continuamente, como o descrito na Figura 5.

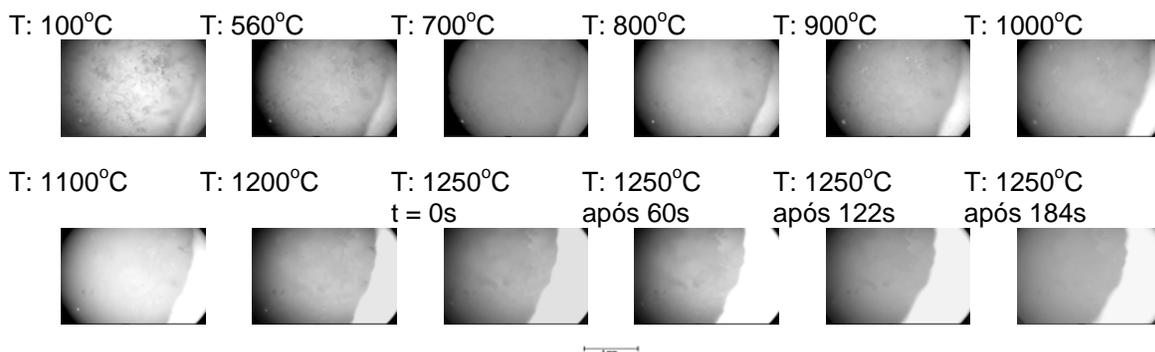


Figura 5: Observação microscópica da seção transversal da redução da micropelota auto-redutora de peso 42 mg contendo hematita PA e grafita com 10% de excesso de carbono.

A partir da seqüência de micrografias mostradas na Figura 5 observou-se que a contração ocorrera de modo contínuo entre as temperaturas de 560 e 1000°C. Abaixo de 560°C o fenômeno de contração não foi observado. Neste mesmo ensaio, averiguou-se que a contração continuou em temperaturas acima de 1000°C diferentemente daquele descrito na figura 4. Entretanto, neste caso, acena com uma

possível indicação que a contração estaria ligada às reações de redução da hematita para a formação do ferro metálico acima de 1000°C.

As micrografias descritas pelas Figuras 6, 7 e 8 vêm corroborar com o exposto por aquelas mostradas nas Figuras 4 e 5 e proporcionaram outra observação. Micropelotas auto-redutoras que contiveram hematita pura misturada com grafita de elevada pureza contraíram mais do que as desse óxido de ferro com moinha de coque. As micropelotas auto-redutoras de hematita pura contraíram mais do que aquelas que continham minério de ferro. E as de minério de ferro com grafita de elevada pureza mais do que aquelas com moinha de coque; nessa ordem. Isto guardado os respectivos excessos de redutor utilizado. Assim quanto mais matéria volátil, óxidos que não participariam das reações de redução e cinzas presentes no redutor, menor contração ocorreu na micropelota auto-redutora durante a redução carbotérmica.

Micropelotas auto-redutoras de hematita pura com grafita de elevada pureza teriam maiores capacidades de contração, como o mostrado pelas micrografias das Figuras 5, 7 e 8. Opostamente estariam as micropelotas auto-redutoras compostas de minério de ferro com moinha de coque, como mostram as micrografias da Figura 6. Na Figura 6 observa-se, também, a formação de núcleos de ferro reduzido sobre a superfície da micropelota.

Nenhuma influência significativa do aglomerante CMC foi observada na análise *in situ* por microscopia óptica durante a redução carbotérmica das micropelotas auto-redutoras.

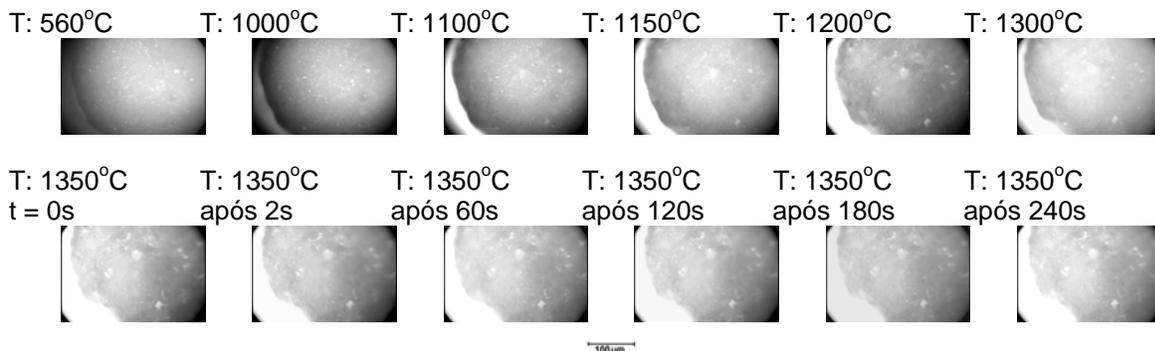


Figura 6: Observação microscópica da seção transversal da redução da micropelota auto-redutora de peso 20 mg contendo minério de ferro e grafita com 10% de excesso de carbono.

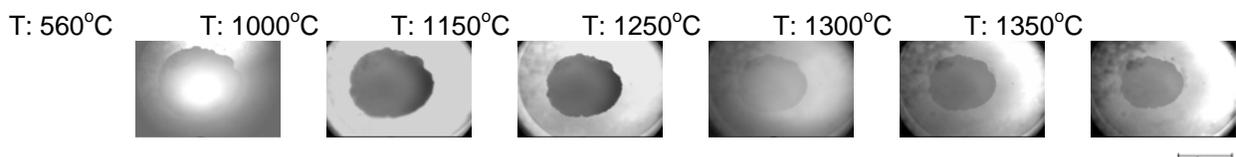


Figura 7: Observação microscópica da seção transversal da redução da micropelota auto-redutora de peso 10 mg contendo hematita PA e de moinha de coque com 10% de excesso de carbono.

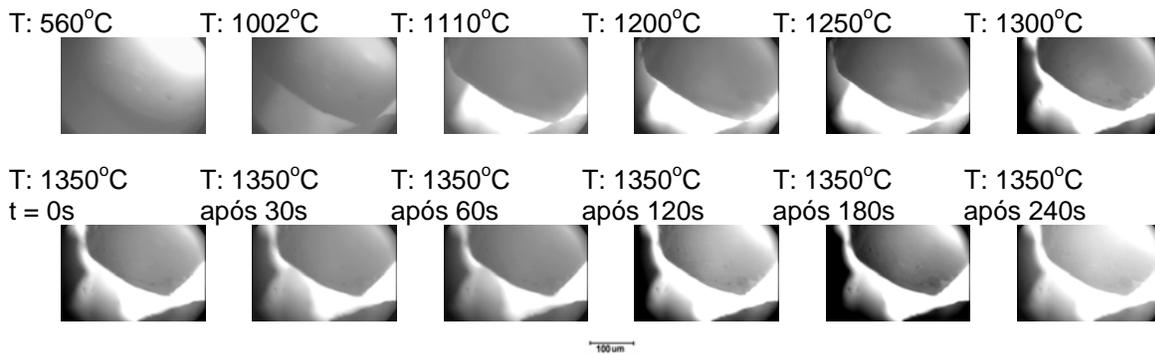


Figura 8: Observação microscópica da seção transversal da redução da micropelota auto-reduzora peso 6 mg contendo de hematita PA e grafita com 10% de excesso de carbono.

Diante do fenômeno da contração observado pela análise *in situ* por microscopia óptica das pelotas auto-reduzoras esboçou-se como ela ocorreria em função da temperatura e é mostrada na Figura 9. Assim, observou-se que as micropelotas auto-reduzoras submetidas às condições não-isotérmicas, ou seja durante o aquecimento (período compreendido entre a temperatura ambiente até a desejada de análise) atingiram a contração na faixa de 20 a 25% (nas proximidades de 1100°C). Contudo até a temperatura de 1100°C quaisquer das duas hipóteses levantadas poderiam ser válidas. Posteriormente a citada temperatura, a contração continuaria devido à formação do ferro metálico.

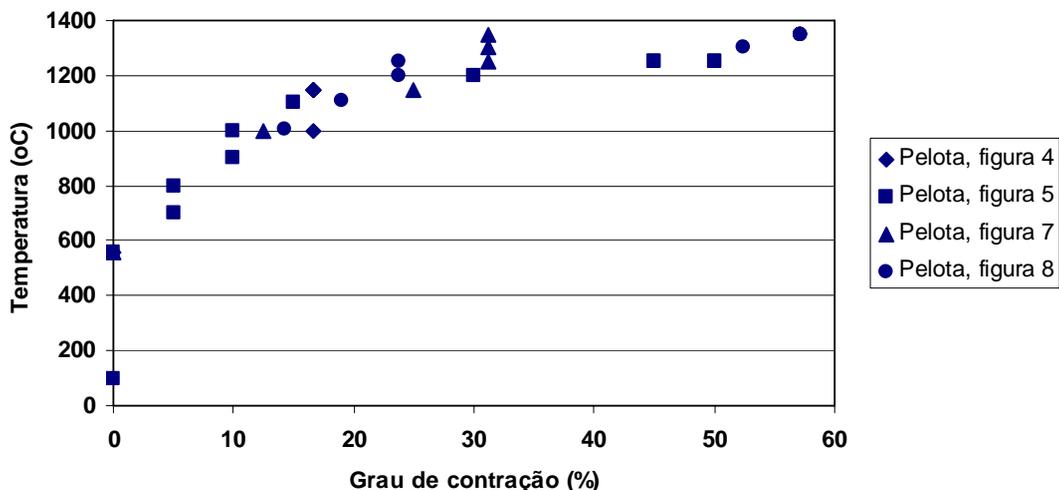


Figura 9: Relação entre o grau de contração das micropelotas auto-reduzoras de composições diversas durante a redução carbotérmica em função da temperatura.

CONCLUSÕES

- 1- A utilização da análise *in situ* por microscopia óptica se mostrou promissora na caracterização dos fenômenos envolvidos na redução carbotérmica de micropelotas auto-reduzoras.
- 2- A preparação das amostras deve observar cuidados em todas as suas fases, pois, devido ao seu tamanho, as micropelotas ficam mais vulneráveis a penetração de contaminantes que poderiam modificar a análise dos resultados.

- 3 – Cuidado especial deve ser tomado ao relacionar a taxa de aquecimento e a vazão de gás inerte purgado no sistema em temperatura abaixo de 1000°C. Pois se estes dois parâmetros operacionais não tiverem bem especificado de acordo com as características das pelotas auto-redutoras poderá ocasionar o acúmulo de matéria-volátil na janela da unidade de aquecimento o qual impedirá a realização da captação das imagens através do microscópio óptico.
- 4 – O grau de contração das micropelotas auto-redutoras submetidas à redução carbotérmica em elevadas temperaturas foi mais acentuado até a temperatura de 1100°C resultando 25% em relação às dimensões iniciais, quando a taxa de aquecimento fora de 50°C/min.
- 5 – Ensaios com outras taxas de aquecimento ainda se fazem necessário para caracterizar se a conclusão anterior também é válida.

Agradecimento

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

REFERÊNCIAS

- 1 BALDWIN, B. G. "The mechanism of reduction of iron oxides by solid coke". Journal of the Iron and Steel Institute, jan., pp. 30–36, 1955.
- 2 MaC RAE, D. R. "Kinetic and mechanism of the reduction of solid iron oxides in iron-carbon melts from 1200 to 1500°C". Journal of Metals, dec., pp. 1391–1395, 1965.
- 3 FRUEHAN, R. J. "The rate of reduction of iron oxides by carbon". Metallurgical Transactions B, v. 8B, jun., pp. 279–286, 1977.
- 4 MOURÃO, Marcelo B. "Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras". Tese de Doutorado, EPUSP, SÃO Paulo, 191p., 1988.
- 5 NASCIMENTO, Ramiro C. "Uma análise microestrutural sobre pelotas auto-redutoras". Tese de Doutorado, EPUSP, São Paulo, 334p., 1994.
- 6 MOURÃO, Marcelo B. e CAPOCCHI, José D. T. "Rate of reduction of iron oxide in carbon-bearing pellets". Mineral Processing and Extractive Metallurgy, v. 105, sept.–dec., pp. 190–196, 1996.
- 7 D'ABREU, José C. "Auto-redução: uma tecnologia para a siderurgia moderna". Metalurgia e Materiais, ABM, Caderno Tecnológico, v. 54, n. 482, nov./dez., pp. 579, 1998.
- 8 SANTOS, Dener M. "Auto-redução e fusão-redução de pelotas contendo óxidos de ferro". Tese de Doutorado, EPUSP, São Paulo, 169p., 2002.
- 9 SANTOS, Dener M. e MOURÃO, Marcelo B. "High-temperature reduction of iron oxides by solid carbono and carbon dissolved in liquid iron-carbon alloy". Scandinavian Journal of Metallurgy, v. 33, pp. 229–235, 2004.
- 10 SRINIVASAN, N. S. e LAHIRI, A. K. "Studies on reduction of hematite by carbon". Metallurgical and Materials Transactions B, v. 8B, mar., pp. 175–178, 1977.
- 11 AGRAWAL, B. B.; PRASAD, K. K.; SARKAR, S. B. et al. "Cold ore-coal composite pellets for sponge ironmaking. Part 1 Laboratory scale development". Ironmaking and Steelmaking, v. 27, n 6, pp. 421–425, 2000.

- 12 D'ABREU, José C.; Martins, K. e NOLDIN, J. "Iron phase morphology of self reduction briquetes". Fourth Japan–Brazil Symposium on Dust Processing–Energy–Environment in Metallurgical Industries, São Paulo, Brasil, pp. 89–102, 2002.
- 13 MATTAR, C. H.; TAKANO, C. e MOURÃO, M. B. "Cinética da redução não–isotérmica de minério de ferro por carbono". XVIII Seminário de Redução de Minério de ferro, ABM, Anais, 1997.
- 14 WANG, Q.; YANG, Z.; TIAN, J. et al. "Reduction kinetics of iron ore–coal pellet during fast heating. Ironmaking and Steelmaking, v. 25, n. 6, pp. 443–447, 1998.
- 15 DUTTA, S. K. e GHOSH, A. "Study of non–isothermal reduction of iron ore–coal/char composite pellet. Metallurgical and Materials Transactions B, v. 25B, feb., pp. 15–26, 1994.
- 16 PAUL, S. e MUKHERJEE, S. "Non–isothermal and isothermal reduction kinetics of iron ore agglomerates. Ironmaking and Steelmaking, v. 19, n. 3, pp. 190–193, 1992.
- 17 NOGUEIRA, Alberto E. A.; MOURÃO, Marcelo B. e Takano, Cyro. "Estudo do efeito da temperatura líquidus da escória no processo de carburação do ferro em pelotas auto–redutoras", In. Anais LXI Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, pp. 64–71, 2006.
- 18 ZAMBRANO, Adolfo P. "Estudo da redução de pelotas auto–redutoras de cromita". Dissertação de mestrado, EPUSP, São Paulo, 105p., 2006.