

ESTUDO CINÉTICO DA REDUÇÃO DE FINOS DE MINÉRIO DE MANGANÊS PELO CARBONO SÓLIDO

José Roberto de Oliveira¹
Ramiro da Conceição Nascimento²
Estéfano Aparecido Vieira³
Jorge Alberto Soares Tenório⁴

Resumo: Neste trabalho, o MnO_2 contido em finos de minério de manganês é reduzido somente pelo carbono grafite sólido presente em uma escória formada pela adição destes finos em um banho Fe-C-Mn. Para isto, foi elaborado uma mistura com finos de grafite e finos de minério, e esta mistura foi carregada em um banho de Fe-C-Mn com 60% Mn, o que garantiu não ocorresse a redução pelo carbono dissolvido. Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 1600°C, 1550°C e 1500°C e foram usados três tamanhos de partículas de grafite a saber: 0,057 mm, 0,162 mm e 0,230 mm. Foi constatado que todo FeO foi reduzido a ferro metálico, e que todo MnO_2 foi reduzido a MnO antes de cinco minutos de reação. Em cada caso foi determinada a velocidade da reação de redução do MnO, sendo que as velocidades iniciais encontradas respectivamente foram de $8,74 \times 10^{-2}$ mol/min, $6,30 \times 10^{-2}$ mol/min e $5,53 \times 10^{-2}$ mol/min. Estes resultados levam a concluir que a velocidade de redução do MnO é inversamente proporcional ao tamanho das partículas de grafite. Foi também determinada a energia de ativação aparente da reação e o valor encontrado foi de 311,3 kJ/mol, que confirma que o controle da reação é feito através da reação de Boudouard ($\text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)} = 2\text{CO}_{(g)}$)

Palavras chaves: cinética de redução, minério de manganês, carbono sólido

Abstract: In this study, the MnO_2 contained in manganese ores fines is reduced only by solid carbon graphite present in a slag formed by addition of these fines in a Fe-C-Mn bath. In order to this, it was elaborated a mixture of fines of graphite and ore, fines and this mixture was loaded in a 60% Mn Fe-C-Mn bath, which guaranteed that the reduction by dissolved carbon did not happen. The experiments were performed in a temperature of 1600°C, 1550°C and 1500°C and three sizes graphite particles were employed: 0.057 mm; 0.162 mm and 0.230 mm. It was observed that all FeO was reduced to metallic iron, and that all MnO_2 was reduced to MnO before five minutes of reaction. In each case, it was determined the speed reaction of MnO reduction and the initial rate found were of $8,74 \times 10^{-2}$ mol/min, $6,30 \times 10^{-2}$ mol/min and $5,53 \times 10^{-2}$ mol/min, respectively, which permit conclude that the rate of the MnO reduction is inversely proportional to the size of the graphite particles. Also, the apparent activation energy of the reaction was determined, and it corresponded to 311,3 kJ/mol, which confirms the control of the reaction is done by Boudouard reaction ($\text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)} = 2\text{CO}_{(g)}$)

Key Words: Kinetics of reduction; manganese ore; solid carbon

¹CEFETES- Coordenadoria de Metalurgia e Materiais, jroberto@cefetes.br

²CEFETES- Coordenadoria de Metalurgia e Materiais, ramiro@cefetes.br

³CEFETES- Coordenadoria de Metalurgia e Materiais, estefanovieira@cefetes.br

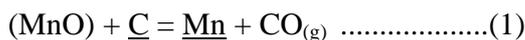
⁴USP- Departamento de Eng. Metalúrgica e Matérias, jtenorio@usp.br

1. INTRODUÇÃO

O processo de Fusão-Redução [1 a 16] foi desenvolvido inicialmente, com base na redução dos óxidos pelo carbono dissolvido no banho. Porém, à medida que o processo foi implantado industrialmente, para a fabricação de ferro-gusa e aço, os estudos mostraram que a redução dos óxidos ocorria em grande parte pelo carbono sólido presente na escória.

Xu Kuangdi et al [17] realizaram um estudo da redução do MnO em escórias, voltado para produção de ferro manganês pelo processo de fusão-redução.

Segundo os autores, aumentando-se o teor de manganês inicial do banho diminui-se a taxa de redução do MnO, o que ocorre de acordo com a seguinte equação global:



Katayama et al [9,10], estudaram a redução de sinter de minério de manganês em forno de indução com capacidade de 100 e 1000 kg. Os autores realizaram também experiências para estudar a redução do MnO em escória, por uma liga de Fe-Mn saturada em carbono, através da observação da evolução de CO por meio de raios-X. Foram usados banhos com os teores de Mn de 7%, 22% e 50%.

Para o ensaio feito com 7% de Mn, observou-se a evolução de bolhas de CO, devido a redução do MnO pelo carbono dissolvido. Esta evolução diminuiu para o ensaio utilizando o teor de 22% de Mn. Já no terceiro caso, onde o teor de Mn no banho foi de 50%, não houve evolução de CO, o que indica que não houve redução.

Baseado nestes resultados, os autores afirmam que a redução do MnO diminui com o aumento na concentração de manganês no banho, e em um processo de fusão-redução para ligas de Fe-Mn a maioria das reações de redução ocorrem na interface escória-carvão.

Oliveira [4,5,18] mostrou que para uma liga Fe-Mn-C com teores de Mn no banho em torno de 40%, fazem com que a

redução do MnO pelo carbono dissolvido se torne muito lenta, a ponto de poder ser desconsiderada.

Porém poucos trabalhos foram feitos no sentido de investigar a redução de óxidos de manganês pelo carbono sólido.

Akdogan e Eric [19] estudaram a redução de minério de manganês pelo carbono sólido, em temperaturas de 1100 a 1350⁰ C. Os autores afirmam que a redução dos óxidos de manganês ocorre em duas etapas, sendo reduzidos a MnO antes de 5 minutos. Constataram também que a velocidade desta redução, aumenta com o aumento da temperatura. A energia de ativação aparente para a etapa rápida, que é a redução dos óxidos superiores a MnO, está entre 81 a 94 kJ/mol. Para a etapa de redução do MnO pelo carbono dissolvido, ou pelo carbono sólido, foram encontrados valores entre 102 a 141,7 kJ/mol, e foi considerado que o mecanismo controlador é a reação química, na interface MnO/carbono sólido, ou MnO/carbono dissolvido. Já Rankin e Wynnyckyj ^[20] estudaram a redução do MnO pelo grafite na faixa de temperatura de 1227°C a 1427°C e encontraram valores de energia de ativação na faixa de 240 a 257 kJ/mol que são característicos de processos de redução controlados pela reação de Boudouard.

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são determinar a velocidade de redução do MnO pelo carbono sólido (grafite) contido em escória, assim como a influência da tamanho das partículas de grafite e da temperatura nesta velocidade, e determinar o mecanismo controlador da reação.

3. METODOLOGIA

Para evitar que houvesse redução do MnO, pelo carbono dissolvido no banho, foi usada uma liga de Fe-Mn com teor de Mn igual a 60%, que de acordo com a literatura [4,5,9,10], evita que esta reação ocorra por motivos cinéticos.

O banho metálico de Fe-Mn saturado em carbono, foi carregado em um cadinho de alumina.

Os cadinhos de alumina foram colocados dentro de cadinhos de grafite, com um diâmetro interno de 5 cm e altura de 13 cm. Este procedimento foi tomado, para evitar um possível vazamento do banho, caso a cadinho de alumina trincasse por algum motivo. Em nenhum dos ensaios este fato ocorreu. Depois do carregamento do minério para dentro do cadinho, que já estava no interior do forno. A queda na temperatura foi então de 30°C, o que foi corrigido aumentando-se a temperatura do forno antes do carregamento. O minério carregado não foi totalmente reduzido, sobrando certa quantidade de escória contendo MnO em cada ensaio.

A figura 1, a seguir, mostra um esquema do forno usado.

As dimensões dos cadinhos de alumina, foram as seguintes:

- altura externa: 10,0 cm
- altura interna: 9,7cm
- diâmetro externo: 4,6cm
- diâmetro interno: 4,0cm

O banho foi preparado com os seguintes materiais:

- ferro em pó, com pureza acima de 99,9% da marca Nuclear,

- manganês eletrolítico, com pureza acima de 99,9% da marca Nuclear,
- carbono grafite em pó, fornecido pela Egyper com pureza de 99,9%:

A quantidade de banho usada nestes ensaios foi de 200 gramas.

O carregamento dos finos de minério de manganês e do carbono foi feito de modo que se obtivesse uma distribuição o mais uniforme possível do carbono na escória, e que todo carbono estivesse sempre dentro da camada de escória. Por isto, minério e grafite foram divididos em três partes, que foram carregadas alternadamente. Durante os ensaios não foi observada a segregação de grafite para a superfície do banho.

A quantidade de minério foi estipulada em 150 g e sua granulometria 100% abaixo de 0,20 mm.

A tabela 1 mostra a análise química em base seca do minério usado.

Tabela 1. Composição química do fino de minério de Mn usado.

Mn*	Fe*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P
42,3	7,8	9,1	12,8	0,07

*Mn na forma de MnO₂ e Fe na forma de Fe₂O₃

Porém, como será mostrado adiante, todo MnO₂ é reduzido a MnO antes dos primeiros 5 minutos de reação, e todo tratamento então será feito

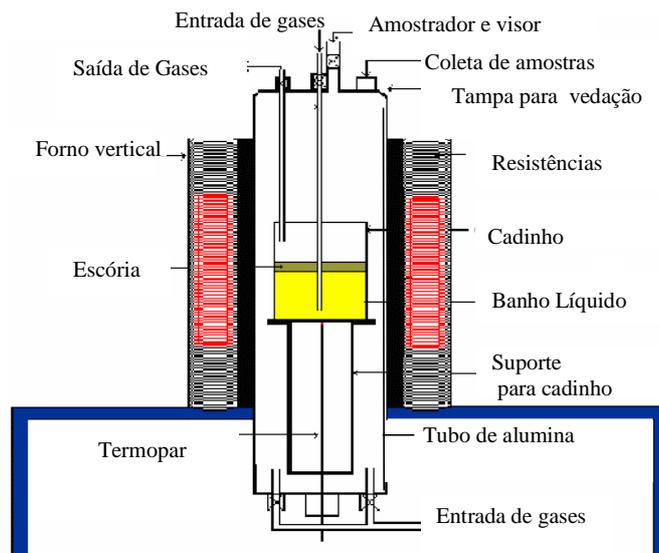


Figura 1 . Esquema do forno e câmara de reação.

considerando a redução do MnO e não do MnO₂.

Para reduzir todo o minério, a massa de carbono estequiométrico necessária foi de 37 g, e foi usado o mesmo grafite do qual foram confeccionados os cadinhos como fonte de carbono.

As tabelas 2 e 3, a seguir, mostram os ensaios feitos para estudar a influência da temperatura e do tamanho das partículas de grafite na velocidade de redução do MnO pelo carbono sólido.

Tabela 2. Ensaios realizados para estudar a influência da temperatura na cinética de redução do MnO₂ pelo carbono sólido.

Ensaio	Massa do Grafite[g]	Massa do minério[g]	Temperatura [°C]
(1)			1600
(2)	37	150	1550
(3)			1500

Tabela 3. Ensaios realizados para estudar a influência do tamanho das partículas de grafite na velocidade de redução do MnO₂ pelo carbono sólido a 1600 °C.

Ensaio	Massa do Grafite[g]	Granulometria[mm]	Massa do Minério[g]
(1)	37	0,230	150
(2)		0,162	
(3)		0,057	

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir das análises químicas realizadas nas amostras de metal, foram calculadas as concentrações de Mn no banho, em mol/cm³, usando a seguinte equação:

$$C_{Mn} = \frac{nMn}{V} \dots\dots\dots(2)$$

Onde C_{Mn} é a concentração de Mn dado em (mol/cm³), nMn é o número de moles de manganês no banho e V o volume do banho em (cm³).

Para calcular o volume do banho, nos instantes das amostragens, considerou-se a massa das amostras retiradas (3g) e o

aumento da porcentagem de carbono no banho, devido ao aumento da quantidade de Mn. A variação da quantidade de silício no banho foi muito pequena (0,2% a 0,3%), e nem todas as amostras apresentaram silício. Assim sendo, foi desprezado o silício na variação de volume.

Com os valores de concentração de Mn obtidos, foram traçadas curvas de variação de concentração com o tempo.

Os valores das velocidades de redução do MnO (V_r), foram determinados por método gráfico computacional, pelo programa MICROCAL ORIGIN 5.0. Para isto, foram traçadas curvas de variação do número de moles de Mn no banho com o tempo. O programa utilizado forneceu então os valores das velocidades tomando a tangente desta curva em cada ponto de amostragem; sendo a velocidade obtida no instante zero, considerada a velocidade inicial do processo (V_i).

Portanto, os valores obtidos para a velocidade de redução do MnO, ou de incorporação de manganês ao banho, foram expressos em: V_r e $V_i = \text{mol/min}$.

4.1 Influência da temperatura

A tabela 4 mostra a variação da porcentagem de manganês no banho para os ensaios realizados para estudar a influência da temperatura, na cinética de redução do MnO usando minério.

Tabela 4. Variação da porcentagem de Mn com o tempo em diferentes temperaturas na granulometria do grafite de 0,162mm.

Tempo [min]	1600°C	1550°C	1500°C
0	56,6	56,6	56,6
5	59,9	58,6	57,7
10	61,8	60,1	59,0
15	62,6	60,7	59,3
20	63,0	61,0	59,5
25	63,3	61,3	59,5
30	63,4	61,3	59,6

O banho inicial foi preparado com 60% de Mn, porém como todo Fe₂O₃ foi reduzido antes de 5 minutos houve um

aumento de 12 gramas na massa do banho, diminuindo o teor de Mn para 56,6%. O teor de FeO foi determinado pela análise química de uma amostra que foi retirada aos 4 minutos de ensaio e foi igual a 0,1%. Portanto foi considerado que todo FeO foi reduzido antes de 5 minutos. Foi também considerado, como citado anteriormente, que todo MnO₂ foi reduzido a MnO, de acordo com os trabalhos realizados por Akdogan e Eric [19] e Rankin e Wynnyckyj [20]. Por isto todo tratamento foi realizado considerando a redução do MnO e não do MnO₂.

As curvas de variação da concentração de Mn no banho em função do tempo são mostradas na figura 2.

Os valores das concentrações de Mn, nos tempos de amostragem, e as respectivas velocidades de redução, são mostrados, a seguir, na tabela 5.

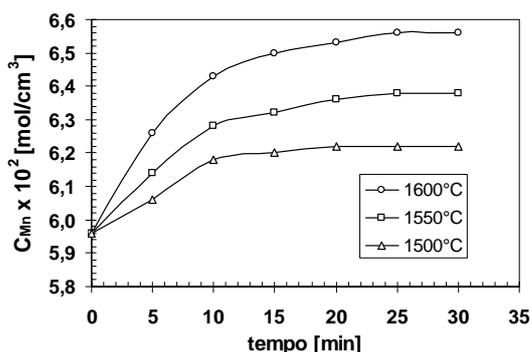


Figura 2. Variação da concentração de Mn no banho, para diferentes temperaturas.

Através de um gráfico $\ln V_i \times 1/T$, foi calculada a energia de ativação aparente da reação, o que é mostrado na figura 3. O valor da energia de ativação aparente encontrado é mostrado na tabela 6.

Pela análise da tabela 5 e da figura 3 nota-se que a velocidade de redução do MnO₂, aumenta com o aumento da temperatura.

Tabela 5. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades de

redução de MnO nos ensaios feitos com diferentes temperaturas

Tempo [min]	C.10 ² [mols/cm ³]	Vr.10 ² [mols/min]
1600°C		
0	5,96	6,30
5	6,26	4,42
10	6,43	2,18
15	6,50	1,40
20	6,53	8,19
25	6,56	4,19
30	6,56	1,82
1550°C		
0	5,96	3,82
5	6,14	2,62
10	6,28	1,26
15	6,32	9,28
20	6,36	6,19
25	6,38	0,291
30	6,38	0,11
1500°C		
0	5,96	2,04
5	6,06	1,51
10	6,18	7,64
15	6,20	4,19
20	6,22	0,22
25	6,22	0,11
30	6,22	0,073

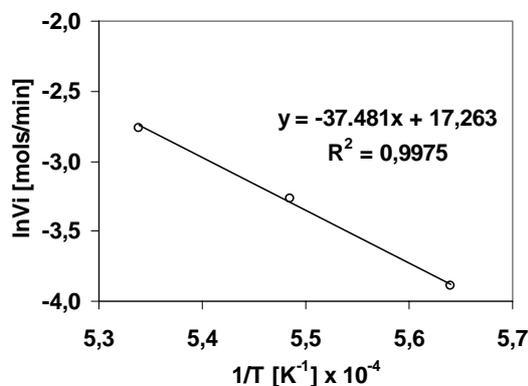


Figura 3. Determinação da energia de ativação aparente.

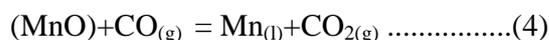
Tabela 6. Valor da energia de ativação aparente encontrado.

ensaios	E [kJ/mol]
1,2 e 3	311,3

Estes resultados são coerentes com os encontrados por Rankin e Wynnyckyj [20] que determinaram os valores da energia de ativação para que para redução do MnO pelo grafite na faixa

de temperatura de 1227°C a 1427°C. Os valores encontrados de energia de ativação aparente foram na faixa de 240 a 257kJ/mol que segundo os autores são característicos de processos de redução controlados pela reação de Boudouard ($\text{CO}_2 + \text{C}_{(s)} = 2\text{CO}_{(g)}$). Este fato é confirmado por ensaios realizados pelos autores, onde o tamanho das partículas de MnO foi variado e a velocidade de redução não foi alterada, o que faz com que a possibilidade da etapa controladora ser a reação de redução do MnO seja descartada. Comprando o valor de energia de ativação aparente encontrado no presente trabalho de 311,3 kJ/mol, com os resultados encontrados Rankin e Wynnyckyj, pode-se afirmar que a redução do minério de manganês pelo carbono sólido é controlado pela reação de Boudouard.

Baseado nestes fatos, e que a escória estará sempre líquida nas temperaturas usadas [21], pode-se considerar que as reações de redução que ocorrem no processo são [22, 24]:



Os resultados também estão de acordo com os encontrados por Akdogan e Erick [19], que estudaram a redução do MnO pelo carbono sólido em diferentes minérios, na faixa de temperatura entre 1100°C e 1350°C. Os autores afirmam que a velocidade de redução do MnO, aumenta com o aumento da temperatura.

4.2 Influência da granulometria do grafite

A tabela 7 mostra a variação da porcentagem de manganês no banho para os ensaios.

Os valores das concentrações de Mn nos tempos de amostragem e as respectivas velocidades de redução são mostrados na tabela 8.

Tabela 7. Variação da porcentagem de Mn com o tempo nas reações de redução do MnO₂ para diferentes granulometrias de carbono a 1600°C.

tempo [min]	0,230 mm	0,162 mm	0,057mm
0	56,6	56,6	56,6
5	59,5	59,9	60,7
10	61,4	61,8	62,9
15	62,2	62,6	63,8
20	62,6	63,0	64,0
25	63,0	63,3	64,2
30	63,1	63,4	64,3

Pela análise da tabela 8 e da figura 4 nota-se que a velocidade de redução do MnO aumenta com a diminuição do tamanho das partículas de grafite usadas.

Tabela 8. Variação da concentração de Mn no banho, e as respectivas velocidades de redução de nos ensaios variando o tamanho das partículas de grafite.

tempo [min]	C.10 ² [mols/cm ³]	Vr.10 ² [mols/min]
d1= 0,057mm		
0	5,96	8,74
5	6,32	5,64
10	6,52	2,31
15	6,59	1,29
20	6,61	0,47
25	6,63	0,36
30	6,64	0,29
d2= 0,162 mm		
0	5,96	6,30
5	6,26	4,42
10	6,43	2,18
15	6,50	1,40
20	6,53	0,819
25	6,56	0,419
30	6,57	0,182
d3 = 0,230 mm		
0	5,96	5,53
5	6,22	3,95
10	6,39	2,02
15	6,45	1,38
20	6,50	1,00
25	6,54	0,73
30	6,22	0,073

A Figura 4 mostra as curvas com a variação da concentração do Mn com o tempo, para diferentes tamanhos de partículas de grafite.

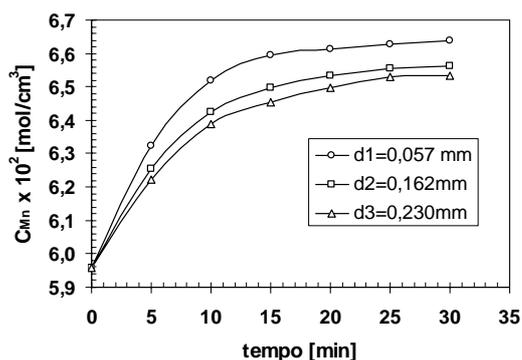


Figura 4. Variação de concentração de Mn para diferentes granulometria de grafite 1600°C.

Estes resultados são compatíveis com os encontrados por Akdogan e Erick [19]. Os autores estudaram a influência do diâmetro das partículas de grafite na velocidade de redução de um minério de manganês e observaram que há uma diminuição na velocidade de redução, quando as partículas do redutor aumentam de 0,044 mm, para tamanhos entre 0,150 e 0,210 mm

No presente trabalho o maior aumento na velocidade de redução do MnO encontrada (1,39 vezes), foi quando houve uma diminuição no tamanho das partículas de grafite de 0,162 para 0,057 mm (2,84 vezes). Quando se diminuiu o tamanho de 0,230 para 0,162 mm (1,42 vezes) a variação foi menor (1,14 vezes). Este fato pode ser explicado pela análise da tabela 9.

Tabela 9. Variação da área de contato entre escória e grafite para diferentes tamanhos e massas de partículas de grafite de 14 g e 37 g.

Diâmetro [cm]	Área de Contato [cm ²]	
	14 g	37 g
0,0230	2028,9	5362,3
0,0162	2880,65	7613,2
0,0057	8187,1	21637,4

A tabela 9 mostra que o aumento na área de contato entre escória grafite é aproximadamente de 4 vezes para a diminuição dos tamanhos das partículas de 0,057mm para 0,162mm; e de 1,4 vezes para a diminuição de 0,162mm para ENGEVISTA, v. 10, n. 2, p. 82-90 dezembro 2008

0,230mm. Esta variação justifica a maior velocidade encontrada no primeiro caso.

5- CONCLUSÕES

1. Uma diminuição na granulometria do grafite, aumenta a velocidade de redução do MnO, devido a um aumento na área de contato entre a escória e o grafite
2. A velocidade de redução do MnO pelo carbono sólido aumenta com o aumento da temperatura, e entre 1500°C e 1600°C ocorre um aumento de 2,8 a 3,2 vezes nas velocidades iniciais.
3. A energia de ativação aparente obtida para a redução do MnO pelo carbono sólido é de 311,3 kJ/mol.
4. A redução do minério de manganês pelo carbono sólido é controlado pela reação de Boudouard.
5. A área de contato entre o redutor e o MnO, é um fator preponderante na redução do MnO, seja pelo carbono sólido

6-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PRAKASH, S. Smelting reduction of prerduced iron ore. Ironmaking and Steelmaking, pp. 468 –475, vol. 24, n°. 6, 1997.
- [2] PRASAD, K.K. History of Developments in Smelting Reduction. Metal News, pp. 2-6, june, 1996.
- [3] DAS, S.N. ; PAL, P.K. Smelting Reduction Processes Na Overview. Metal News, pp.7-14, april, 1994.
- [4] OLIVEIRA, J.R. ; TENÓRIO, J.A.S.; ASSIS, P.S. Smelting reduction: Uma alternativa para a produção de gusa, aço e ferro-ligas. METALURGIA E MATERIAIS, 54. ABM. pp.580-581. 1998.
- [5] OLIVEIRA, J.R. ; TENÓRIO, J.A.S.; MOURÃO, M.B. Análise do Processo de Fabricação de Aço pela Técnica de Fusão

- Redução. 48^o Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. Resumos. Rio de Janeiro, jul. A.B.M., pp.193-194. 1993.
- [6] FRUEHAN, R.J. Reactions Rates and Rate Limiting Factors in Iron Bath Smelting. Savard/Lee International Symposium on Bath Smelting, TMS, pp. 233-248, october. 1992.
- [7] FRUEHAN, R.J. Iron Bath Smelting - Current Status and Understanding. International Conference of New Smeltig Reduction and Near Shape Casting Technologies for Steel, pp.39-56, 1990.
- [8] FRUEHAN, R.J. Analysis of Bath Smelting Processes for Producing Iron. ISIJ International, v.32, n.4, pp.538-544, 1992.
- [9] KATAYAMA, H. et al. Reactions and Heat Transfer in Bath Smelting of Iron and Ferroalloys. Savard/Lee International Symposium on Bath Smelting, TMS, pp. 431-444, october. 1992.
- [10] KATAYAMA, H. et al. The Characteristics and the Function of a Thick Slag Layer in the Smelting Reduction Process. ISIJ International, v.33, n.1, pp.124-132, 1993.
- [11] OETERS, F. Fundamentals of In-Bath Smelting with Post-Combustion, Sarvard/Lee International Symposium on Bath Smelting, TMS, 1992.
- [12] IBARAKI, T. Development of Smelting Reduction of Iron Ore - An Approach to Commercial Ironmaking. Ironmaking Conference Proceedings, pp.95-102, 1989.
- [13] TANABE, H. et al. The Primary Stage of the Development of Smelting Reduction Process in NKK. Ironmaking Conference Proceedings, pp.89-94, 1989.
- [14] KITAGAWA, T. et al. Operational Results of 100 ton/ day Test Plant for Smelting Reduction Iron Ore in NKK. Savard/Lee International Symposium on Bath Smelting, TMS, pp.611-622, october. 1992.
- [15] KATAYAMA, H. Reactions and Heat Transfer in Bath Smelting of Iron and Ferroalloys. Savard/Lee International Symposium on Bath Smelting, TMS, pp. 431-444, october. 1992.
- [16] KATAYAMA, H. et al. The Characteristics and the Function of a Thick Slag Layer in the Smelting Reduction Process. ISIJ International, v.33, n.1, pp.124-132, 1993.
- [17] KUANGDI, X. et al. The Kinetics of Reduction of MnO in Molten Slag with carbon Saturated Líquid Iron. ISIJ International, v.33, n.1, pp.104 -108, 1993.
- [18] OLIVEIRA, J.R. Redução do MnO Pelo Carbono Dissolvido no Banho, e Pelo Carbono Sólido na Escória. Tese de Doutorado Apresentado à, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- [19] AKDOGAN, G. ; ERICK, R.H. Kinetics of the Solid-State Carbothermic Recuction of Wessel Manganese Ores. Metallurgical and Materials Transactions B, pp. 13 -24, february, 1995.
- [20] RANKIN, W.J. ; WYNNYCKCKYJ, J.R. Kinetics of Reduction of MnO in Powder Mixtures with Carbon. Metallurgical and Materials Trasactions B, v.28B, april, pp. 307-319, 1997.
- [21] SLAG ATLAS. Verlag Sthleisen M.V.H. Düsseldorf, 1981, pp.61.
- [22] HOOPER, R.P. The Optimum utilization of Raw Materials in Manganese Smelting, Proceedings of Infacon, Published by South Africa Institute of Mining and Metalurgy, Joanesburg, South Africa, pp. 101 -105, 1975.
- [23] SILVEIRA, R.C. Contribuição ao Estudo Elétrico e Metalúrgico dos Fornos Elétricos de Redução. Belo Horizonte, Tese de Livre Docência, UFMG, 61 pp. 1974.

[24] CETEC - Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, Análise Técnico Econômica dos processos de Produção de Ferro Manganês no Alto-Forno, Fornos Elétricos Abertos e Fornos Elétricos Fechados, Relatório Final Apresentado à Secretaria de Tecnologia Industrial do MIC, pp. 1-182, julho de 76.