

10 Referências Bibliográficas

1. INTERNATIONAL MANGANESE INSTITUTE (IMnI)- Annual Review 2005.
2. ANDRADE DE CASTRO, L. F.; DOS SANTOS SAMPAIO, R.; CAMILLE MINES, C. R. **Contribuição à Determinação da porcentagem ótima de manganês na escoria da produção de FeMn AC.** XXXV Congresso Anual da ABM, São Paulo, Julho 1998. pp. 475-486.
3. NETO, F.; TAKANO C. **Cinética da Redução Carbotérmica de Cromita Brasileira.** 58 Congresso Anual da ABM.
4. MOURÃO, M. B.; TAKANO, C. **Pelotas auto-redutoras para obtenção de ferro metálico: Cinética e Processamento.** 58° Congresso Anual da ABM.
5. VANDERSTAAY, E. C.; SWINBOURNE, D. R.; MONTEIRO, M. A **Computational Thermodynamics Model of Submerged Arc Electric Furnace Ferromanganese Smelting.** Mineral Processing and Extractive Metallurgy, vol. 113, March 2004. pp. 38- 44.
6. BISAKA, K.; DENTON, G. M.; PARKER, J. A. **The Processing of Jigged Ferromanganese Fines in a DC Arc Furnace.** INFACON NINE, June 2001, Quebec City, Canada.
7. HIDEAKI SUITO; RYO INQUE. **Thermodynamic Assessment of Manganese Distribution in Hot Metal and Steel.** ISIJ International, vol. 35, 1995. Nro 3. pp. 266- 271.

8. DING, W; OLSEN, S.E. **Manganese and Silicon Distribution between Slag and Metal in Silicomanganese Production.** ISIJ International, vol. 40, 2000. Nro 9. pp. 850-856.
9. ANACLETO, N.; OSTROVSKI, O.; GANGULY, S. **Reduction of Manganese Oxides by Methane-containing Gas.** ISIJ International, vol. 44, 2004. Nro 9. pp. 1480-1487.
10. SHOUKENS, A. F.; CURR, T. R. **The Production of Manganese Ferro-Alloys in Transferred-Arc Plasma Systems.** South Africa
11. JUNG, S.; RHEE, C.; MIN, D. **Thermodynamic Properties of Manganese Oxide in BOF Slag.** ISIJ International, vol. 42, 2002. Nro 1. pp. 63-70.
12. KAMEI, Y.; MIYAZAKI, T.; YAMAOKA, T. **Production Test of High-carbon Ferromanganese using a Shaft-Furnace with Coke Packed Bed Injected with Highly Oxygen Enriched Air a Large Quantity of Pulverized Coal.** ISIJ International, vol. 33, 1993. Nro 2. pp. 259-266.
13. KATSNELSON, A.; TSUKIHASHI, F.; SANO, N. **Determination of Manganese and Carbon Activities of Mn-C Melts at 1628 K.** ISIJ International, vol. 33, 1993. Nro 10. pp. 1045-1048.
14. JUNG, S.; KIM, S.; RHEE, C.; MIM, D. **Thermodynamic Study on MnO Behavior in MgO – saturated Slag Containing FeO.** ISIJ International, vol. 33, 1993. Nro 10. pp. 1049-1054.
15. DE OLIVEIRA, J. R.; DA SILVA, C. A.; ASSIS, P. S. **Efeito da Temperatura na Velocidade de Redução do MnO pelo Carbono dissolvido em Ligas Líquidas Fe-C-Mn.** Rem, Ver. Esc. Minas, vol. 55 n. 1, jan/mar. 2002, Ouro Preto.
16. YASTREBOFF, M.; OSTROVSKY, O.; GANGULY, S. **Effect of Gas Composition on the Carbothermic Reduction of Manganese Oxide.** ISIJ International, vol. 43, 2003. Nro 2. pp. 161-165.
17. OSTROVSKI, O.; WEBB, J. **Reduction of Siliceous Manganese Ore by Graphite.** ISIJ International, vol. 35, 1995. Nro 11. pp. 1331-1339.
18. TAKAOKA, T.; SUMI, I.; KIKUCHI, Y.; KAWAI, Y. **Manganese Reaction Rate in Combined Blowing Converter with Less Slag.** ISIJ International, vol. 33, 1993. Nro 1. pp. 98-103.

19. BARCZA, N. A.; KOURSARIS, A.; SEE, J.; GERICKE, W. **The “Dig – Out” of a 75 MV.A High – Carbon Ferromanganese Electric Smelting Furnace.** National Institute for Metallurgy, Republic of South Africa.
20. LEE, Y. **Thermodynamic Assessment of Liquid Mn-Fe-C System by Unified Interaction Parameter Model.** ISIJ International, vol. 43, 2003. Nro 2. pp. 144-152.
21. WELHAM, N. J. **Activation of the Carbothermic Reduction of Manganese Ore.** Int. J. Miner. Process., vol. 67, 2002. pp. 187-198.
22. KATO, Y.; OKUDA, H. **Reaction Model for Carbon, Manganese and Oxygen in Bottom Blowing with Mixed Gas in Final Stage of Steel Refining in Converter.** ISIJ International, vol. 43, 2003. Nro 11. pp. 1710-1714.
23. CURR, T. R.; SCHMIDT, I. **The Treatment of Manganese.** Republic of South Africa, Patents Act 1973.
24. ZHANG, Y.; SCHLEICH, D. M. **Preparation and Characterization of Iron Manganese Carbide by Reaction of the Oxides and Carbon in Nitrogen.** Journal of Solid State Chemistry 110, 1994. pp.270-273.
25. SHAFER, M. W. **Phase Equilibria in the Ferrite Region of the System Manganese-Iron-Oxygen.** IBM Journal, July 1958.
26. SOBANDI, A.; KATAYAMA, H.; MOMONO, T. **Oxidation – Reduction Equilibrium of Manganese in CaO - Mn₂O – SiO₂ Slag.** ISIJ International, vol. 38, 1998. Nro 1. pp. 9-15.
27. INTERNATIONAL MANGANESE INSTITUTE (IMnI). **Essential Manganese, Anual Review 2005.** Tirado da Internet, aceso fevereiro 2006.
28. CURR, THOMAS R. **A Review of New Ferrochromium Smelting Technologies.** Presentation at the ICDA (International Chromium Development Association) Spring Meeting. Cafe Town, South Africa. March 1994.
29. ROSENQVIST, TERKEL. **Fundamentos de Metalurgia Extractiva.** Versión Autorizada en Español de la 2da Edición. pp 309-310, 425-427.
30. SILVEIRA BRAGA, R. **Auto-redução de Minérios Brasileiros de Manganês.** Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2005.

31. STOBBE, E. R.; BOER, B. A.; GEUS, J. **The Reduction and Oxidation Behaviour of Manganese Oxides.** *Catalysis Today* 47, 1999. pp. 161-167.
32. ZAKI, M. I.; HASAN, M.; PASUPULETY, L.; KUMARI, K. **Thermochemistry of manganese oxides in reactive gas atmospheres: Probing catalytic MnO_x compositions in the atmosphere of CO + O₂.** *Thermochimica Acta* 311, 1998. pp. 97 – 103.
33. ZAKI, M. I.; HASAN, M.; PASUPULETY, L.; KUMARI, K. **Thermochemistry of manganese oxides in reactive gas atmospheres: Probing redox compositions in the decomposition course MnO₂ ---MnO.** *Thermochimica Acta* 303, 1997. pp. 171 - 181.
34. RISS, A.; KHODOROVSKI, Y. **Production of Ferroalloys.** Moscow, Foreign Languages Publishing House, 1964. pp. 135-138.
35. SANTOS SAMPAIO, R.; ANDRADE DE CASTRO, L.; CAMILLE MINES, C. R.; GONÇALVES FERNANDES, J. **Contribuição à avaliação dos minérios de manganês para a produção de ferro-manganês alto carbono pelos processos de escoria rica e pobre.** XXXV Congresso Anual da ABM, São Paulo, julho 1998. pp. 487-493.
36. TURKDOGAN, E. T. **Physical Chemistry of High Temperature Technology.** Academic Press, NewYork, 1980.
37. NOLDIN JUNIOR, JOSÉ H. **Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes auto-redutores.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC- Rio. Rio de Janeiro, 2002.
38. TREPTOW, R.; JEAN, L. **The Iron Blast Furnace – A study in Chemical Thermodynamics.** *Journal of Chemical Education*, Vol. 75, Nro 1, January 1998. pp. 43 – 47.
39. ROSS, H., U.; STEPHENSON, R.; SMAILER, R. **Physical Chemistry.** In: **Direct Reduced Iron – technology and economics of production and use**, Chapter 3, AIME, USA, 1980. pp.9-48.
40. TAYLOR, CHARLES R.; CUSTER, CALVI C. **Electric Furnace Steelmaking.** The Iron and Steel Society, USA, 1985. pp. 109-114.
41. EVANS, JAMES; DE JONGHE, LUTGARD. **The Production of Inorganic Materials.** University of California at Berkeley, USA, 1991.

42. SILVA CARNEIRO, R.; ANDRADE DE CASTRO, LUIZ; PARREIRA TAVARES, R. **Injeção de carvão pulverizado nas ventaneiras do Alto Forno**. Belo Horizonte, 1997.
43. BOGDANDY, L.; ENGELL, H. J. **The Reduction of Iron Ores**. Scientific Basis and Technology, New York, 1971. pp.19-39.
44. PEHLKE, ROBERT. **Unit Processes of Extractive Metallurgy**. The University of Michigan, American Elsevier Publishing Company, New York, USA, 1973.
45. HUME ROTHERY, W. **Estrutura das ligas de ferro - Introdução elementar**. Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, Brasil, 1968. pp. 76-79, 186-187.
46. GULHÁEV, A., P. **Metais e suas ligas - Tomo 2**. Tradução para o Português pela Editora Mir, 1981. pp. 12-15, 28-30.
47. **Metalurgia das ferro-ligas**. VOL 1. Universidade Federal Minas Gerais – Belo Horizonte.
48. ABRAFE: Associação Brasileira de Produtores de Ferroligas e de Silício Metálico. **Anuário das Industrias Brasileiras de Ferroligas e de Silício Metálico, 2004**. Disponível em: <http://www.abrafe.ind.br/imprensa.html>. Acesso em junho, 2006.
49. Edison A. Laurindo, Fábio A. Amaral, Márcio L. dos Santos, Luiz C. Ferracin, Ademir Carubelli*, Nerilso Bocchi e Romeu C. Rocha-Filho. **Produção de dióxido de manganês eletrolítico para uso em baterias de lítio**. Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, Publicado em: Quím. Nova vol.22 n.4 São Paulo July/Aug. 1999.
50. BERENGUELA. **Panorama of Berenguela Property**. Encontra-se em : www.berenguela.com , acesso em julho 2006.
51. RAY, HEM SHANKER. **Kinetics of Metallurgical Reactions**. International Science Publisher, 1993.
52. MOORE, J. J. **Chemical Metallurgy**, Second edition. Colorado School of Mines, Golden, Colorado, USA, 1990.

53. MORIMOTO, TERUAKI; YOSHIMOTO, MASAOKI; TAKAHASHI, HIROMITSU; HAMADA, TAKAO. **Construction of Shaft Type Ferromanganese Smelting Furnace.** Kawasaki Steel Technical Report, No. 17, October 1987.
54. ALCOCK, C. B. **Principles of Pyrometallurgy.** Academic Press, London, 1976. pp.66-215.
55. GILCHRIST, J. D. **Extraction Metallurgy.** Third Edition. Pergamon Press, 1989.
56. KUANGDI, XU; GUOCHANG JIANG; WEIZHONG, DING. **The Kinetics of Reduction of MnO in Molten Slag with Carbon Saturated Liquid Iron.** ISIJ International, vol. 33, 1993. Nro 1. pp. 104 - 108.
57. JOUHARI, A.; GALGALI, R.; CHATTOPADHAYAY, R.; GUPTA, R.; RAY, H. S. **Kinetics of iron oxide reduction in molten slag.** Scandinavian Journal of Metallurgy, vol. 30, 2001. pp 14 – 20.
58. PARAMGURU, R.; RAY, H. S.; BASU, P. **Some Kinetic Aspects of Reduction of FeO in Molten Slag by Solute Carbon.** ISIJ International, vol. 37, 1997. Nro 8. pp. 756 - 761.
59. ABRIL, E. R. **Kinetics of iron oxide direct reduction by coal.** Latin American Applied Research, vol. 32, nro 2, April 2002.
60. TAMBASCO, MARCO. **Redução de Minério de Ferro em Alto Forno.** Associação Brasileira de Metais – ABM, 3ra edição, 1976.
60. BALLESTER, ANTONIO; VERDEJA, LUIS FELIPE; SANCHO, JOSÉ. **Metalurgia Extractiva.** Vol. 1. Editorial Síntesis S.A., España, 1984. pp. 103 - 284.
61. GUARIGUASI NETTO, PEDRO. **Cinética da redução de pelotas auto-redutoras de minério de ferro e carbono.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC- Rio. Rio de Janeiro, 1991.
62. MAMANI PACO, LESLY. **Cinética da redução de pelotas RD nas condições de Topo e Sopro de um forno de cuba.** Dissertação de Mestrado,

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC- Rio. Rio de Janeiro, 2005.

63. CARPIO VERA, JAFET. **Carburização de ferro esponja na zona de redução de um forno de cuba.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, PUC- Rio. Rio de Janeiro, 2005.
64. DE MELO MARTINS, KARLA; GORBUNOVA ELENA; SENK DIETER. **Process of Carbothermic Reduction of Iron and Manganese Ore Bearing Briquettes.** Department of Ferrous Metallurgy (IEHK) at RWTH-Aachen University Intzestrabe, Aachen, Germany.
65. FRUEHAN, R. J. **The rate of reduction of iron oxides by carbon.** Metallurgical Transactions B, vol. 8B, June 1977. pp. 279-286.
66. DOS ANTOS, DENER; MOURÃO, MARCELO B. **High-temperature reduction of iron oxides by solid carbon dissolved in liquid iron-carbon alloy.** Scandinavian Journal of Metallurgy, vol. 33, 2004. pp. 229-235.
67. BERG, K. L.; OLSEN, S. E. **Kinetics of Manganese Ore Reduction by Carbon Monoxide.** Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 31B, June 2000. pp. 477-490.
68. OSTROVSKI, O.; OLSEN, S.; TANGSTAD, M.; YASTREBOFF, M. **Kinetic Modelling of MnO Reduction from Manganese Ore.** Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 41, Nro 3, 2002. pp. 309-318.
69. AKDOGAN, GUVEN; HURMAN ERIC, R. **Kinetics of the Solid-State Carbothermic Reduction of Wesel Manganese Ores.** Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 26B, February 1995. pp. 13-24.
70. PILLIHUAMAN ZAMBRANO, ADOLFO. **Estudo da redução de pelotas auto-redutoras de cromita.** Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

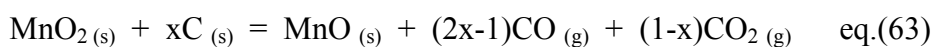
71. NOLDIN JUNIOR, J.; FENILI, RONALDO; NEOTTI, ALDAIR J. **Alternativas Tecnoed para a produção de metal líquido.** XXXIV Seminário de Fusão, Refino e Solidificação dos Metais da ABM, Belo Horizonte-MG, maio 2003.
72. HICKL, ANTHONY; CONTRUCCI, MARCOS; D'ABREU, J.C. **A Biomassa no Processo Tecnoed.** First International Congress on Biomass for Metal Production & Electricity, Belo Horizonte, Brazil, 8-11 October 2001.]
73. KODAMA, KAZUNOBU. **Methodes of quantitative inorganic Analysis.** Interscience. New York, 1963. pp.285-289.
74. REAGENTS MERK. **Complexometric Assay Methods with Titriplex.** E. Merck. Federal Republic of Germany. pp. 48-49.

Apêndice I – Cálculo da relação Carbono / Óxido nos briquetes

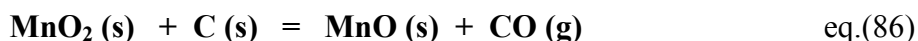
Para o cálculo da relação carbono/óxido dos briquetes auto-redutores contendo finos de óxidos de manganês e carbono submetidos a redução, consideramos que o processo se passa pelas seguintes reações químicas acontecendo em paralelo:



e a reação global seria:



só que na condição de $x=1$ (máximo de carbono), a reação global fica:



Então, a relação carbono/óxido usando 20% de excesso estequiométrico de carbono, é calculada assim:

$$\text{Carbono / Óxido} = (1,2 * 12) / 87 = 0,166$$

Utilizou-se esta relação para o cálculo dos componentes da mistura (minério de manganês e carvão vegetal) para a confecção dos briquetes.

Apêndice II – Análise Química

Determinação de Mn^{+2}

- Procedimento de Análise
 - a) Fazer moagem total do briquete reduzido.
 - b) Pesar 1 g. de amostra em pó e colocar em copo de Becker de 300 ml.
 - c) Adicionar 20 ml de solução de H_2SO_4 10%, para a solubilização seletiva do MnO .
 - d) Colocar esta solução em chapa branda, aquecendo durante 10 horas aproximadamente, adicionando água destilada para completar o volume.
 - e) Retirar o Becker da chapa, lavar as paredes do copo com água destilada, deixar resfriar e logo filtrar (usar papel de filtração lenta).
 - f) Receber o filtrado em balão volumétrico de 100 ml. e completar até esse volume com água destilada. O filtrado tem geralmente uma coloração ligeiramente rosa.
 - g) Eliminar o resíduo.
 - h) Do licor contendo íons de Mn^{+2} que esta no balão volumétrico, são retiradas alíquotas para a diluição conveniente com a faixa de determinação que o método via úmida precisa (a alíquota a ser titulada deve conter até 30 mg de Mn). A alíquota pronta é colocada num Erlenmeyer de 250 ml..
 - i) Adicionar 1 g de Tartarato duplo de sódio e potássio e agitar a solução.
 - j) Adicionar 0,1 g. de ácido ascórbico e agitar novamente.
 - k) Após adicionar ácido ascórbico, a solução é aquecida entre 70 a 80°C, na chapa.
 - l) adicionar uma pitada de indicador.
 - m) Adicionar solução tampão até obter um pH básico, na faixa de 10 a 11.
 - n) Titular a solução com Titríplex III 0,1 mol/l (EDTA) até viragem do indicador de “rosa” para “azul”.

o) O teor de manganês, neste caso Mn^{+2} , é calculada fazendo uso da seguinte relação:

$$1 \text{ ml de Titriplex III solução } 0,1 \text{ mol/l titula } \rightarrow 5,494 \text{ mg de Mn} \quad \text{eq.(78)}$$

Determinação de Mn total

- Procedimento de Análise
 - a) Fazer moagem total do briquete reduzido.
 - b) Pesar 1 g. de amostra em pó e colocar em copo de Becker de 300 ml.
 - c) Adicionar solução de HCl : HNO₃ (3:1) para a abertura total da amostra.
 - d) Colocar esta solução na chapa, aquecendo durante 2 horas aproximadamente até a decomposição total da amostra, adicionando aos poucos água destilada se for necessário para completar o volume. Este procedimento se faz na capela.
 - e) Retirar da chapa, lavar as paredes do copo com água destilada, deixar esfriar e logo filtrar (usar papel de filtração rápida).
 - f) Receber o filtrado em balão volumétrico de 100 ml. e completar até esse volume com água destilada. O filtrado tem geralmente uma coloração ligeiramente amarela.
 - g) Eliminar o resíduo.
 - h) Do licor contendo manganês total dissolvido que está no balão volumétrico, são retiradas alíquotas para a diluição conveniente com a faixa de determinação que o método via úmida precisa (a alíquota a ser titulada deve conter até 30 mg de Mn). A alíquota pronta é colocada num Erlenmeyer de 250ml.
 - i) Adicionar 1 g de Tartarato duplo de sódio e potássio e agitar a solução.
 - j) Adicionar 0,1 g. de ácido ascórbico e agitar novamente.
 - k) Após adicionar ácido ascórbico, a solução é aquecida entre 70 a 80°C, na chapa.
 - l) adicionar uma pitada de indicador.

- m) Adicionar solução tampão até obter um pH básico, na faixa de 10 a 11.
- n) Titular a solução com Titriplex III 0,1 mol/l (EDTA) até viragem do indicador de “rosa” para “azul”.
- o) O teor de manganês total é calculado fazendo uso da seguinte relação:

$$1 \text{ ml de Titriplex III solução } 0,1 \text{ mol/l}_{\text{titula}} \rightarrow 5,494 \text{ mg de Mn} \quad \text{eq.(78)}$$

Foi feito um balanço de massa para verificar a confiabilidade do método de análise química via EDTA. Analisou-se Mn^{+2} , “Mn total” e “Mn do resíduo” de uma mesma amostra, observando-se que:

$$\text{Mn}_{\text{total}} = \text{Mn}^{+2} + \text{Mn}_{\text{residuo}} \quad \text{eq.(87)}$$

Fez-se este procedimento periodicamente durante o decorrer das análises químicas.