

IVAN MAURICIO DAZA PRADA

**Avaliação da cinética da redução carbotérmica dos óxidos de ferro contidos
em concentrado monazítico**

São Paulo

2023

IVAN MAURICIO DAZA PRADA

**Avaliação da cinética da redução carbotérmica dos óxidos de ferro contidos
em concentrado monazítico**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de mestre em ciências.

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Flávio Beneduce

São Paulo

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Prada, Ivan Mauricio Daza

AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DOS
ÓXIDOS DE FERRO CONTIDOS EM CONCENTRADO MONAZÍTICO / I. M. D.
Prada --versão corr. -- São Paulo, 2023. 112 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Monazita 2.Redução carbotérmica 3.Carvão vegetal 4.Coque de petróleo
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais II.t.

À memória dos meus avós,
Aos meus pais pelo amor e constante apoio,
À minha irmã Karen, por ser meu exemplo de fortaleza,
Ao Jorge, pelo amor infinito.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Flávio Benduce por acreditar em mim, pelos ensinamentos de vida e pesquisa, pela oportunidade de crescer profissionalmente, pela paciência e dedicação ao longo desses anos.

Ao colega e Dr. Tiago Ramos Ribeiro pela dedicada e desprendida orientação, pela confiança e pelo apoio constante.

Aos amigos e companheiros do Laboratório de Processos Metalúrgicos do IPT, em particular ao Cesar Yuji Narita, Cátia Fredericci, Roberto Silva de Andrade e Fabricio Marques Matias, pelo apoio e contribuição.

Aos amigos e equipe técnica do Laboratório de Processos Metalúrgicos do IPT, em particular ao Omar Alexandrino, Jefferson Rosa Ribeiro, Filipe Soares Silva, Matheus Valadares e Fabiano Raymundo dos Santos, pela ajuda e contribuição.

À minha amiga e Dr. Luara da Costa Moraes, pelas longas conversas e risadas, pelas disciplinas que tomamos juntos, pela companhia positiva e pela inspiração.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES)

RESUMO

Nesse trabalho foi estudada a cinética do processo de redução dos óxidos de ferro e fósforo contidos num concentrado monazítico brasileiro utilizando carvão vegetal e coque de petróleo como agentes redutores. Para analisar o efeito do tamanho da partícula dos redutores foram usadas três frações granulométricas, de partículas com diâmetros menores que 0,045 mm (325#); entre 0,045 mm e 0,075 mm (325# e 200#); e entre 0,075 mm e 0,150 mm (200# e 100#). Consistiu em testes termogravimétricos isotérmicos entre 800°C e 1100°C sob atmosfera inerte. Os materiais foram caracterizados antes e depois da redução carbotérmica a fim de avaliar a composição e morfologia das partículas, assim como identificar as principais fases presentes ao longo do aquecimento. Os resultados mostraram que os testes com carvão vegetal apresentaram maiores perda de massa e frações de redução quando comparados aos realizados com coque de petróleo. Além disso foi possível identificar o efeito do tamanho de partícula dos redutores e as diferentes fases de óxidos de ferro conforme aumentava a temperatura. A redução com carvão vegetal nas diferentes faixas granulométricas apresentou ajuste linear no modelo cinético de primeira ordem e a redução com coque de petróleo nas diferentes faixas granulométricas apresentaram ajuste linear no modelo do núcleo não reagido com controle cinético por transporte de massa na camada de produto ou modelo Ginstling-Broushtein. Sendo assim a redução carbotérmica do concentrado monazítico usando carvão vegetal apresentou energias de ativação aparentes entre 129,0 kJ/mol e 164,0 kJ/mol, e quando usado coque de petróleo as energias de ativação aparentes variaram entre 318,4 kJ/mol e 325,2 kJ/mol. Os resultados obtidos mostraram que as energias de ativação aparentes apresentaram um controle com tendência à reação química e são semelhantes às da reação de Boudouard, tanto para os testes com carvão quanto para os realizados com coque de petróleo.

Palavras-chave: Redução carbotérmica. Cinética. Monazita. Carvão vegetal. Coque de petróleo.

ABSTRACT

The purpose of this work was the study of the kinetics of the reduction process of iron and phosphorus oxides contained in a Brazilian monazite concentrate using charcoal and petroleum coke as reducing agents. To analyze the effect of the particle size of the reducers, three particle size fractions were used, particles with diameters smaller than 0,045 mm (325#) were used; between 0,045 mm and 0,075 mm (325# and 200#); and between 0,075 mm and 0,150 mm (200# and 100#). It consisted of isothermal thermogravimetric tests between 800°C and 1100°C under inert atmosphere. The materials were characterized before and after the carbothermic reduction to evaluate the composition and morphology of the particles, as well as to identify the main phases present during the heating process. The results showed that the tests with charcoal showed higher mass loss and reduction fractions when compared to those performed with petroleum coke. In addition, it was possible to identify the effect of the particle size of the reducers and the different phases of iron oxides as the temperature increased. The reduction with charcoal in the different granulometric ranges showed linear adjustment in the first order kinetic model and the reduction with petroleum coke in the different granulometric ranges presented linear adjustment in the unreacted core model with kinetic control by mass transport in the product layer or Ginstling-Broushtein model. Thus, the carbothermic reduction of the monazite concentrate using charcoal showed apparent activation energies between 129,0 kJ/mol and 164,0 kJ/mol, and when petroleum coke was used, the apparent activation energies varied between 318,4 kJ/mol and 325,2 kJ/mol. The results obtained showed that the apparent activation energies presented a control with a tendency to chemical reaction and are like those of the Boudouard reaction, both for the tests with coal and for those carried out with petroleum coke.

Keywords: Carbothermic reduction. Kinetics. Monazite. Charcoal. Petroleum coke.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura eletrônica e valência dos lantanídeos.....	16
Figura 2. Evolução dos preços dos principais óxidos de terras raras em USD/kg [6].....	19
Figura 3. Distribuição mundial dos depósitos, reservas e minas em operação de óxidos de terras raras [4].....	21
Figura 4. Ocorrência de terras raras no Brasil [6].....	25
Figura 5. Imagem de elétrons retroespalhados de partícula de gorceixita interligada com goethita. [1].	26
Figura 6. Fluxograma do processo de beneficiamento dos minérios de terras raras.....	27
Figura 7. Decomposição de monazita em função da quantidade de ácido sulfúrico empregado [18].	29
Figura 8. Fluxograma de processamentos aplicados no processamento pirometalúrgico de minérios TR-Fe. (a) Redução magnética/separação magnética. (b) Redução direta/separação magnética e (b) Fundição para produzir ferro gusa e escória de TR.	32
Figura 9. Diagrama de Ellingham dos óxidos puros de Fe, P, Ce, La, Sc e Nb [24].....	35
Figura 10. Diagrama de fases binário Fe-P.....	36
Figura 11. Sequência da separação dos elementos do grupo do cério e ítrio [5].	37
Figura 12. Diagrama de equilíbrio de fases Fe-O [33].....	42
Figura 13. Equilíbrio da relação de gás p_{CO_2}/p_{CO} como função do inverso da temperatura para a redução de óxido de ferro.	43
Figura 14. Modelo cinético do núcleo não reagido [43].	44
Figura 15. Efeito da temperatura na redução de hematita com carbono [40].	46
Figura 16. Mecanismo de reação de redução com a coexistência de fases de redução.	49
Figura 17. Distribuição granulométrica e porcentagem acumulada do concentrado monazítico.	52

Figura 18. Forno elétrico tubular Grion utilizado para a calcinação da monazita e a desvolatilização dos redutores.	53
Figura 19. Difração de raios-X do concentrado monazítico antes e após calcinação a 1200°C por 2 horas.	54
Figura 20. Simulação da decomposição da barita em atmosfera inerte, realizada em software FactSage®.	55
Figura 21.. Imagem de elétrons secundários. (a) Concentrado monazítico seco a 100°C/24 horas. (b) Concentrado monazítico calcinado a 1200°C/2 horas.	56
Figura 22. Imagem de elétrons retroespalhados da amostra polida do concentrado monazítico calcinado a 1200°C/2 horas.	57
Figura 23. Imagens de elétrons secundários dos redutores desvolatilizados utilizados no estudo. (a) Carvão vegetal. (b) Coque de petróleo.	59
Figura 24. Montagem balança termogravimétrica. (a) Balança. (b) Detalhe da haste.....	60
Figura 25. Ciclos térmicos dos ensaios nas diferentes temperaturas. da redução do concentrado monazítico.....	61
Figura 26. Curvas de perda de massa da redução carbotérmica do concentrado monazítico a 900°C nas diferentes granulometrias dos redutores. (a) Carvão vegetal como redutor. (b) Coque de petróleo como redutor.	63
Figura 27. Curvas de perda de massa da redução carbotérmica do concentrado monazítico a 1000°C nas diferentes granulometrias dos redutores. (a) Carvão vegetal como redutor. (b) Coque de petróleo como redutor.....	63
Figura 28. Curvas de perda de massa da redução carbotérmica do concentrado monazítico a 900°C nas diferentes granulometrias dos redutores. (a) Carvão vegetal como redutor. (b) Coque de petróleo como redutor.	64
Figura 29. Curvas de perda de massa da redução carbotérmica do concentrado monazítico usando carvão vegetal (<0.045 mm, - 325#) como redutor.	65

Figura 30. Curvas de perda de massa da redução carbotérmica do concentrado monazítico usando coque de petróleo (<0,045 mm, -325#) como redutor.	65
Figura 31. Difração de raios-x da redução carbotérmica do concentrado monazítico em todas as temperaturas usando carvão vegetal como agente redutor.	67
Figura 32. Imagens de elétrons secundários do concentrado monazítico após redução carbotérmica entre 800°C e 1100°C usando carvão vegetal como redutor.	68
Figura 33. Imagens de elétrons secundários do concentrado monazítico após redução carbotérmica a 1100°C usando carvão vegetal como redutor. (a) Ponto 1. (b) Ponto 2.	69
Figura 34. Imagens de elétrons retroespalhados da amostra polida do concentrado monazítico após redução carbotérmica a 1100°C usando carvão vegetal como redutor.	70
Figura 35. Difração de raios-x da redução carbotérmica do concentrado monazítico em todas as temperaturas usando coque de petróleo como agente redutor.	72
Figura 36. Imagens obtidas no microscópio estereoscópico do concentrado monazítico após o teste a 1100°C usando coque de petróleo como redutor.	72
Figura 37. Imagens de elétrons secundários do concentrado monazítico após redução carbotérmica entre 800°C e 1100°C usando coque de petróleo como redutor.	74
Figura 38. Imagens de elétrons secundários do concentrado monazítico após redução carbotérmica a 1100°C usando coque de petróleo como redutor. (a) Ponto 1. (b) Ponto 2.	75
Figura 39. Imagens de elétrons retroespalhados da amostra polida do concentrado monazítico após redução carbotérmica a 1100°C usando coque de petróleo como redutor.	76
Figura 40. Fração de redução do concentrado monazítico usando os agentes redutores na faixa granulométrica entre 0,075 mm e 0,150 mm (200# e 100#). (a) Carvão vegetal. (b) Coque de petróleo.	79

Figura 41. Fração de redução do concentrado monazítico usando os agentes redutores na faixa granulométrico entre 0,045 mm e 0,075 mm (325# e 200#). (a) Carvão vegetal. (b) Coque de petróleo.	80
Figura 42. Fração de redução do concentrado monazítico usando os agentes redutores na faixa granulométrica menor a 0,075 mm (325#). (a) Carvão vegetal. (b) Coque de petróleo.	80
Figura 43. Ajuste linear no modelo de primeira ordem ($g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$) dos dados experimentais usando carvão vegetal como agente redutor com granulometria menor que 0,075 mm (325#).	83
Figura 44. Ajuste linear no modelo de primeira ordem ($g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$) dos dados experimentais usando carvão vegetal como agente redutor com granulometria entre 0,045 mm e 0,075 mm (325# e 200#).	84
Figura 45. Ajuste linear no modelo de primeira ordem ($g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$) dos dados experimentais usando carvão vegetal como agente redutor com granulometria entre 0,075 mm e 0,150 mm (200# e 100#).	84
Figura 46. Ajuste linear no modelo do núcleo não reagido com controle cinético por transporte de massa na camada de produto ou Ginstling-Broushtein ($g(\alpha) = (1-2/3\alpha) -(1-\alpha)^{2/3}$) dos dados experimentais usando coque de petróleo como agente redutor com granulometria menor que 0,075 mm (325#).	85
Figura 47. Ajuste linear no modelo do núcleo não reagido com controle cinético por transporte de massa na camada de produto ou Ginstling-Broushtein ($g(\alpha) = (1-2/3\alpha) -(1-\alpha)^{2/3}$) dos dados experimentais usando coque de petróleo como agente redutor com granulometria entre 0,045 mm e 0,075 mm (325# e 200#).	85
Figura 48. Ajuste linear no modelo do núcleo não reagido com controle cinético por transporte de massa na camada de produto ou Ginstling-Broushtein ($g(\alpha) = (1-2/3\alpha) -(1-\alpha)^{2/3}$) dos dados experimentais usando coque de petróleo como agente redutor	

com granulometria entre 0,075 mm e 0,150 mm (200# e 100#).	86
Figura 49. Gráfico de Arrhenius dos testes de redução com carvão vegetal nas diferentes faixas granulométricas.	87
Figura 50. Gráfico de Arrhenius dos testes de redução com coque de petróleo nas diferentes faixas granulométricas.	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Algumas aplicações comerciais das terras raras [7].....	17
Tabela 2. Reservas e distribuição de terras raras no mundo em 2015 [10].	20
Tabela 3. Composição porcentual de terras raras e Th na monazita, bastnaesita e xenotima [8] [2].....	22
Tabela 4. Análise química dos minérios de terras raras em zonas diferentes [9].	23
Tabela 5. Composição química da monazita [6].....	24
Tabela 6. Propriedades físicas da monazita [2], [6].....	24
Tabela 7. Energia livre de Gibbs padrão para reações de redução de terras raras, com temperatura teórica t_0 e temperatura experimental calculada t. [25]	33
Tabela 8. Composição química do concentrado monazítico.	52
Tabela 9. Composição química por EDS das partículas apresentadas na Figura 22.	57
Tabela 10. Análises imediatas do coque de petróleo e do carvão vegetal antes e depois da desvolatilização.	58
Tabela 11. Composição química por EDS das partículas apresentadas na Figura 33.	69
Tabela 12. Composição química por EDS da amostra polida apresentadas na Figura 34.	71
Tabela 13. Composição química por EDS das partículas apresentadas na Figura 38.	75
Tabela 14. Composição química por EDS das partículas apresentadas na Figura 39.	76
Tabela 15. Fração de redução máxima obtida após 1 hora de teste nas diferentes temperaturas e usando carvão vegetal e coque de petróleo como redutores.....	80
Tabela 16. Principais expressões dos modelos cinéticos do estado sólido encontrados na literatura.	82
Tabela 17. Constantes de reação calculadas por ajuste linear para os testes com carvão vegetal e coque de petróleo nas diferentes faixas granulométricas.	86

Tabela 18. Energias de ativação aparentes calculadas para a redução usando carvão vegetal e coque de petróleo nas diferentes faixas granulométricas.....	88
--	----

LISTA DE ANEXOS

Anexo A1. Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia do concentrado calcinado da Figura 24 . (a) Ponto 1. (b) Ponto 2.	98
Anexo A2. Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia da Figura 34 do teste a 1100°C do concentrado monazítico usando carvão vegetal como redutor. (a) Ponto 1. (b) Ponto 2.....	98
Anexo A3. Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia em pontos específicos da amostra polida da Figura 35 do concentrado monazítico no teste a 1100°C usando carvão vegetal como redutor. (a) Ponto 1. (b) Ponto 2. (c) Ponto 3. (d) Ponto 4.....	99
Anexo A4. Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia da Figura 39 do teste a 1100°C do concentrado monazítico usando coque de petróleo como redutor. (a) Ponto 1. (b) Ponto 2.	100
Anexo A5. Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia em pontos específicos da amostra polida da Figura 40 do concentrado monazítico no teste a 1100°C usando coque de petróleo como redutor. (a) Ponto 1. (b) Ponto 2. (c) Ponto 3.	101
Anexo B1. Perda de massa da redução carbotérmica do concentrado monazítico usando carvão vegetal (entre 0,045 mm e 0,075 mm (325# e 200#)) como redutor.....	103
Anexo B2. Curvas da perda de massa da redução carbotérmica do concentrado monazítico usando carvão vegetal (entre 0,075 mm e 0,150 mm (200# e 100#)) como redutor.	103
Anexo B3. Curvas da perda de massa da redução carbotérmica do concentrado monazítico usando coque de petróleo (entre 0,045 mm e 0,075 mm (325# e 200#)) como redutor.	104
Anexo B4. Curvas da perda de massa da redução carbotérmica do concentrado monazítico usando coque de petróleo (entre 0,075 mm e 0,150 mm (200# e 100#)) como redutor.	104

Anexo C1. Ajuste linear nos diferentes modelos cinéticos dos dados experimentais usando carvão vegetal como agente redutor nas diferentes faixas granulométricas.	106
Anexo C2. Ajuste linear nos diferentes modelos cinéticos dos dados experimentais usando coque de petróleo como agente redutor nas diferentes faixas granulométricas.	107

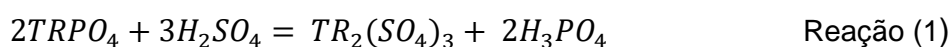
SUMARIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	16
3.1	TERRAS RARAS E SUAS APLICAÇÕES	16
3.2	ASPECTOS GERAIS DA EXTRAÇÃO DE TERRAS RARAS	19
3.3	AS OCORRÊNCIAS MINERAIS	21
3.3.1	Bastnaesita	22
3.3.2	Xenotima	22
3.3.3	Monazita	23
3.4	PROCESSAMENTO DA MONAZITA	26
3.4.1	Lavra e o Beneficiamento	27
3.4.2	Rotas hidrometalúrgicas	28
3.4.3	Rotas pirometalúrgicas	31
3.4.4	Fracionamento e separação	36
3.5	CONSIDERAÇÕES DOS ÓXIDOS DE FERRO	40
3.6	REDUÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO	42
3.7	CINÉTICA NA REDUÇÃO DO FERRO	44
4	MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1	TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	51
4.1.1	Concentrado monazítico	52
4.1.2	Agentes redutores	57
4.2	ENSAIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS	59
5	RESULTADOS E DISCUSÃO	62
5.1	EFEITO DO REDUTOR E SEU TAMANHO DE PARTÍCULA	62
5.2	EFEITO DA TEMPERATURA	64

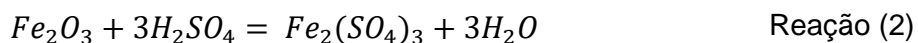
5.2.1	Caracterização das amostras reduzidas com carvão vegetal.....	66
5.2.2	Caracterização das amostras reduzidas com coque de petróleo	71
5.3	CÁLCULOS CINÉTICOS.....	77
6	CONCLUSOES	89
7	BIBLIOGRAFIA	91

1 INTRODUÇÃO

Atualmente no mundo, a monazita possui uma grande importância tecnológica em diferentes setores da indústria pela presença de terras raras na sua composição química [1-3], os maiores depósitos deste mineral são encontrados principalmente em países como a China, EUA, Índia, Austrália, Canadá e Brasil [2-5]. As terras raras de monazita podem ser digeridas ou atacadas quimicamente usando essencialmente duas vias [1-6]: uma ácida com H_2SO_4 e uma básica com NaOH ou Na_2CO_3 . O processo de digestão ácida é realizado a aproximadamente $300^\circ C$ [4-6] como segue:



Observa-se que estequiometricamente 0,5 kg de H_2SO_4 são necessários por kg de $TRPO_4$ processado (considerando uma massa atômica da TR sendo 150 g/atg) para ser dissolvido. Além disso, esses concentrados comumente contêm acima de 30% de Fe_2O_3 [1] o qual exigiria pelo menos 0,65 kg de H_2SO_4 por kg de $TRPO_4$ para solubilizar o Fe como mostrado por Neumann et al [7] por meio da reação (2).



O dispêndio adicional de reagente e o risco ambiental aumentam com a presença de Fe no concentrado [3]. Conseqüentemente, a remoção de Fe antes da digestão, por exemplo, por redução carbotérmica e a separação física do produto de reação (gravítica, magnética, eletrostática etc.) é uma alternativa interessante no processamento dos rejeitos de monazita.

No presente estudo foi avaliada a cinética da redução carbotérmica dos óxidos de ferro e fósforo contidos num rejeito concentrado monazítico usando como agentes redutores carvão vegetal e coque de petróleo.

2 OBJETIVOS

- Avaliar a redução carbotérmica de óxidos ferro e fósforo contidos no concentrado monazítico usando carvão vegetal e coque de petróleo como agentes redutores.
- Estudar a cinética da redução carbotérmica de óxidos de ferro e fósforo em concentrado monazítico na faixa de temperatura de 800°C até 1100°C.
- Caracterizar os materiais e produtos gerados na redução carbotérmica.

3 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1 TERRAS RARAS E SUAS APLICAÇÕES

Os metais das terras raras são os 17 elementos contendo Sc, Y e a série conhecida como lantanídeos (La até Lu) com números atômicos desde 57 a 71 [2][3]. Todos os elementos de terras raras apresentam propriedades físico-químicas muito similares devido a sua peculiar estrutura na nuvem eletrônica. Como é sabido, as propriedades químicas e físicas dos elementos dependem principalmente da estrutura das camadas externas de elétrons. Nos lantanídeos, a estrutura das duas camadas externas (*O* e *P*) permanece a mesma à medida que a carga do núcleo é aumentada. Uma vez que a transição de um elemento para outro ocorre no nível interno de elétrons *4f* como se observa o na Figura 1, esses elétrons são relativamente não afetados por fatores externos, já que são blindados pelos elétrons nos orbitais externos. Portanto, eles têm pouco efeito sobre as propriedades químicas dos lantanídeos [4].

Figura 1. Estrutura eletrônica e valência dos lantanídeos.

Número atômico e símbolo	Camada <i>N</i> (n=4)				Camada <i>O</i> (n=5)			Camada <i>P</i> (n=6) 6s	Valência comum
	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d		
57La	2	6	10	-	2	6	1	2	3+
58Ce	2	6	10	2	2	6	-	2	3,4+
59Pr	2	6	10	3	2	6	-	2	3,4(5)+
60Nd	2	6	10	4	2	6	-	2	3+
61Pm	2	6	10	5	2	6	-	2	3+
62Sm	2	6	10	6	2	6	-	2	2,3+
63Eu	2	6	10	7	2	6	-	2	2,3+
64Gd	2	6	10	7	2	6	1	2	3+
65Tb	2	6	10	9	2	6	-	2	3,4+
66Dy	2	6	10	10	2	6	-	2	3(4)+
67Ho	2	6	10	11	2	6	-	2	3+
68Er	2	6	10	12	2	6	-	2	3+
69Tm	2	6	10	13	2	6	-	2	3(2)+
70Yb	2	6	10	14	2	6	-	2	2,3+
71Lu	2	6	10	14	2	6	1	2	3+

Fonte: Adaptado de A. N. Eelikman et al (1964)

Durante os últimos anos a demanda de elementos de terras raras na indústria mundial há aumentado significativamente nos diferentes setores comerciais pois são

cada vez mais amplas as aplicações utilizando as propriedades químicas, catalíticas, elétricas, magnéticas e óticas que eles possuem [2]. Particularmente neodímio, praseodímio e disprósio são vitais para o desenvolvimento de tecnologias verdes [5].

Sabe-se que os usos tradicionais das terras raras começaram a se desenvolver em setores da metalurgia, do petróleo e da agriculturas, mas hoje em dia estão se tornando únicos e indispensáveis em setores de alta tecnologia, como os carros híbridos, turbinas eólicas, lâmpadas fluorescentes compactas, telefones celulares, assim como de tecnologias de defesa os quais se classificam em dez grupos de aplicações: ímãs permanentes, catalisadores, ligas metálicas ferrosas contendo TR, ligas metálicas não ferrosas contendo TR, fósforos, pós para polimento, fabricação de vidros e lentes especiais, fibras óticas dopadas com TR, baterias de níquel-metal-nitreto e cerâmicos [6]. Na

Tabela 1 podem-se observar algumas das aplicações recentes listadas por Feng et al [7].

Tabela 1. Algumas aplicações comerciais das terras raras [7].

Aplicação	Tecnologia	Funcionalidade	TR requeridas
Híbridos, Plug-in e veículos elétricos	Ímãs permanentes de TR	Unidades de tração elétrica substituindo ou complementando motores de combustão interna.	Nd, Pr, Dy, Tb
Geração de energia eólica e hidrelétrica	Ímãs permanentes de TR	Geradores sem engrenagens para melhor confiabilidade e desempenho	Nd, Pr
Unidades de disco de computador, ferramentas elétricas sem fio	Ímãs permanentes de TR	Motores compactos, leves e potentes	Nd, Pr, Dy, Tb
Imagens médicas	Ímãs permanentes de TR	Produzir campo magnético	Nd, Pr, Dy, Tb
Imagem de raios-X	Fósforos de TR	Alta eficiência energética	Y, Eu, Tb
Dispositivos portáteis sem fio	Ímãs permanentes de TR	Motores compactos, leves e potentes	Nd, Pr, Dy, Tb Y, Eu
Conversores catalíticos e outras tecnologias de redução de emissões	Capacidade de oxidar CO	Significativamente mais barato do que os metais do grupo Pt	Ce, La
Fibras Óticas	Fibras óticas dopadas com TR	Amplificação do sinal	Y, Eu, Tb, Er
Baterias de hidreto metálico de Ni	Armazenamento de energia	Comprovado e rentável em comparação com as baterias de lítio	La
Capacitores com alta densidade de energia	Cerâmica	Alta densidade de energia comparado com capacitores convencionais	Várias terras raras

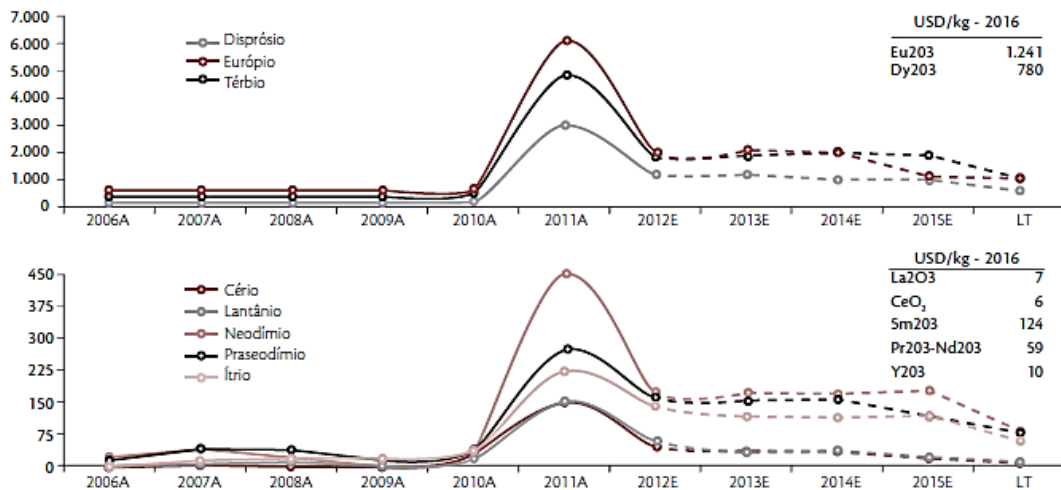
Fonte: F. Xie, T.(2014)

Sabe-se que apesar de serem chamados de terras raras, nome dado porque originalmente era acreditado que a mistura de óxidos de lantanídeos ("terras") isolada de minerais era um único elemento [5][8]. No entanto esses elementos não são raros e a abundância na litosfera terrestre é relativamente média comparada ao elemento menos abundante (Túlio). Genericamente pode-se dizer que a fração leve de terras raras (o cério por exemplo) é naturalmente mais abundante que a fração pesada:

- Cério mais abundante do que o Estanho.
- Neodímio mais abundante que o praseodímio, e este mais abundante do que cádmio e boro.
- Lantânio é mais abundante do que o chumbo.
- Em conjunto os lantanídeos são mais abundantes que o cobre ou o níquel. [7] [2].

A oferta e demanda dos metais de terras raras é um tema crítico levado em conta em todas as indústrias dos países desenvolvidos nos últimos anos, pois a limitação das reservas mundiais desses elementos assim como os diferentes processos de extração interfere nas quantidades de material disponíveis para a indústria. Um estudo feito pelo departamento de energia dos Estados Unidos no ano 2010 identificou os elementos de terras raras que estarão num estado crítico em curto e médio prazo, entre eles estão neodímio, disprósio, európio, térbio e ítrio [6-7]. Por esses motivos a variação dos preços dos diferentes óxidos em estado crítico se mantêm num patamar elevado comparado com os outros como se observa na Figura 2.

Figura 2. Evolução dos preços dos principais óxidos de terras raras em USD/kg [6]



Fonte: F. C. R. Assunção et al, (2013)

3.2 ASPECTOS GERAIS DA EXTRAÇÃO DE TERRAS RARAS

Diferentes levantamentos geológicos identificaram minérios com conteúdo significativos de terras raras nos EUA, Austrália e Índia, já no Brasil as terras raras monazíticas são as que representam uma fonte desse material. E é nos anos 50 que vai se ampliando o conhecimento das propriedades elétricas, térmicas e magnéticas das terras raras em diferentes estudos no *Oak National Laboratory* [4][2]. No mesmo período são conhecidas as primeiras aplicações com propriedades óticas e químicas de várias das terras raras, entre esse o Európio. Foram desenvolvidos os chamados fósforos ativados deste elemento que permitiram a definição da cor vermelha em televisores tricromáticos produzidos pela Sylvania nos EUA [9]. No Brasil, a presença do tório nas monazitas e, por ser considerado estratégico no setor nuclear, foi proibida a exportação desses concentrados em 1951. A intenção era que as empresas extraíssem o tório e urânio dos concentrados para depois exportar os produtos já mais elaborados [6].

A China surge como detentora das maiores jazidas de minérios de terras raras na década dos 70, como se observa na Tabela 2, e mais tarde lança-se ao desenvolvimento do processamento químico. Nos anos 80 são desenvolvidos diversos produtos como as primeiras lâmpadas de catodo luminescente e os fertilizantes agrícolas [9].

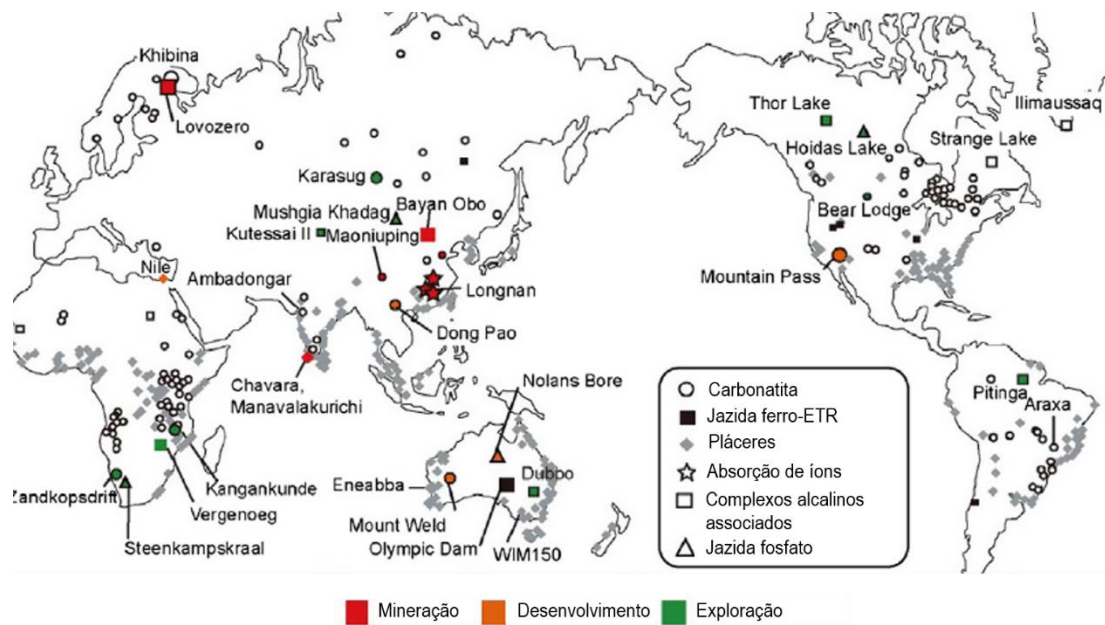
Tabela 2. Reservas e distribuição de terras raras no mundo em 2022.

Pais	Reservas (t)	Distribuição (%)
China	44.000.000	35,20
EUA	1.800.000	1,44
Índia	6.900.000	5,52
Austrália	4.000.000	3,20
Canadá	830.000	0,66
Groenlândia	1.500.000	1,20
Rússia	21.000.000	16,80
Brasil	21.000.000	16,80
África do sul	790.000	0,63
Vietnam	22.000.000	17,60
Tanzânia	890.000	0,71
Outros Países I	280.000	0,22
TOTAL MUNDIAL	125.000.000	100

Fonte: Mineral Commodity Summaries 2022 – USGS

As maiores reservas mundiais comprovadas de terras raras estão na China, com 44 milhões de toneladas. O Vietnã vem logo a seguir, com 22 milhões, e o Brasil com 21 milhões, mesma quantidade da Rússia, mas à frente a Índia, com 6,9 milhões e Austrália, com 4 milhões, de acordo com dados de 2022 do United States Geological Service (USGS). Desde 2010 que a China se impôs no mercado internacional de terras raras os preços de exportação começaram a se basear neles e novos depósitos começaram a ser avaliados no mundo para compensar esse aumento [1]. Existem aproximadamente 100 milhões de toneladas em reservas de terras raras no mundo proveniente de mais de 30 países, porém 97% da produção vem da China. O aumento do desenvolvimento na China levou o governo chinês a limitar as cotas anuais de exportação para aproximadamente 35.000 toneladas de óxidos de terras raras por ano, enquanto a demanda anual de não-chineses deverá atingir 80 milhões de toneladas nos próximos anos [3]. Na Figura 3 se mostram os principais depósitos, minas ativas e reservas de óxidos de terras raras no mundo.

Figura 3. Distribuição mundial dos depósitos, reservas e minas em operação de óxidos de terras raras [4].



Fonte: Adaptado de Minerals Yearbook, (2015).

Atualmente a CBMM extrai nióbio numa mina localizada em Araxá, no estado de Minas Gerais. Nessa região é predominante a presença de monazita como fonte das terras raras, assim como minérios ricos em bário como a gorceixita e minérios do grupo do pirocloro como fonte principal do nióbio [1].

3.3 AS OCORRÊNCIAS MINERAIS

Se estima que podem existir mais de duzentos tipos de minerais que contém algum porcentual de terras raras [11], porém apenas três podem ser considerados responsáveis como suprimento destes elementos em escala industrial em todo o mundo: monazita, xenotima (os dois fosfatos de terras raras) e a bastnaesita (um fluorcarbonato) [9] [12]. Estimasse que em 2002 aproximadamente o 80% da produção de terras raras foi do tratamento da bastnaesita e 5% da monazita [13].

Na Tabela 3 pode-se observar a concentração média de terras raras que cada minério contém. A monazita é um dos mais importantes constituindo-se principalmente de um ortofosfato de terras raras contendo La, Ce, Pr e Sm, com cerca de 90% da composição [2].

Tabela 3. Composição percentual de terras raras e Th na monazita, bastnaesita e xenotima [8] [2].

Óxido		Monazita/%		Bastnaesita/%		Xenotima/%	
Leves	La ₂ O ₃	22	93%	25,7	98,8%	3,2	8,4%
	CeO ₂	44		49,8		4,4	
	Pr ₆ O ₁₁	5		4,8		0,8	
	Nd ₂ O ₃	15		15,6		2,8	
Pesados	Sm ₂ O ₃	2	7%	1,8	1,37%	1,2	91,6%
	Eu ₂ O ₃	0,05		Traços		8,1	
	Gd ₂ O ₃	1,0		0,9		2,8	
	Tb ₄ O ₇	0,002		-		0,9	
	Dy ₂ O ₃	0,1		-		7,6	
	Ho ₂ O ₃	0,03		-		1,8	
	Er ₂ O ₃	0,05		-		5,9	
	Tm ₂ O ₃	0,005		-		0,8	
	Yb ₂ O ₃	0,01		-		5,0	
	Lu ₂ O ₃	0,001		-		0,3	
	Y ₂ O ₃	2		0,2		61,5	
ThO ₂	9	0,1	0,5				

Fonte: F. Habashi, (2013); A. Abrão and F. Engel (1994)

3.3.1 Bastnaesita

Bastnaesita contém teoricamente até 75% de óxidos de terras raras, e os concentrados deste mineral são comercializados com 60%. Os teores considerados econômicos para este minério são da ordem de 10% em óxidos de terras raras, principalmente elementos de terras raras leves e um pouco mais de terras raras pesadas do que a monazita [3] [12]. A bastnaesita da mesma forma que a monazita se encontra principalmente associada a óxidos de ferro como hematita ou magnetita [8]. Um dos depósitos de bastnaesita mais significativos em termos mundiais estão localizados nos EUA (Mountain Pass - Califórnia) produzindo mais de 40.000 toneladas por ano (com 70% de TRO). Outros depósitos importantes se encontram na China (Bayan-Obo-Mongolia), Burundi e Madagascar [2][14].

3.3.2 Xenotima

A xenotima é um fosfato de Ítrio contendo até 67% de óxido de ítrio e ocorre num ambiente semelhante ao da monazita. Caso contrário à monazita, a xenotima é

um fosfato que incorpora principalmente os elementos de terras raras pesados, desde o gadolínio até o lutécio [12]. A Malásia é o principal produtor desses concentrados e a China e a Austrália também possuem ocorrências deste tipo de mineral [6] associado a depósitos aluviais de estanho [8].

Uma análise típica dos três principais minérios de terras raras em diferentes localizações está apresentada na tabela 4.

Tabela 4. Análise química dos minérios de terras raras em zonas diferentes [9].

Terras Raras	Bastnaesita			Monazita			Xenotima	
	Califórnia	China	Austrália Ocidental	Austrália Oriental	Flórida	Índia	China	Malásia
Lantânio	32	27	20,20	23,90	17,47	23	23,35	0,50
Cério	49	50	43,50	46,03	43,73	46	45,68	5,00
Praseodímio	4,4	5	5,40	5,05	4,98	5,50	4,16	0,70
Neodímio	13,5	15	18,30	17,38	17,47	20,00	15,74	2,20
Samário	0,5	1,10	4,6	2,53	4,87	4,00	3,05	1,90
Európio	0,1	0,20	0,10	0,05	0,16		0,10	0,20
Gadolínio	0,3	0,40	2,00	1,49	6,56		2,03	4,00
Térbio	0,01		0,20	0,04	0,26		0,10	1,00
Disprósio	0,03		1,15	0,69	0,90		1,01	8,70
Hólmio	0,01		0,05	0,05	0,11	1,50	0,10	2,10
Érbio	0,01	1,00	0,40	0,21	0,04		0,51	5,40
Túlio	0,02		Traço	0,01	0,03		0,51	0,90
Ítérbio	0,01		0,20	0,12	0,21		0,51	6,20
Lutécio	0,01		Traço	0,04	0,03		0,10	0,40
Ítrio	0,10	0,30	2,10	2,41	3,18		3,05	60,80
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100	100

Fonte: P. S. M. Soares, (1994)

3.3.3 Monazita

As terras monazíticas são as principais fontes de tório e componentes de terras raras. A monazita é um fosfato que incorpora principalmente os elementos de terras raras leves, desde o lantânio até o gadolínio [12] [15] ocorrendo principalmente na forma de granitos os quais são facilmente arrastados pelas correntezas dos rios formando areias negras conhecidas como areias monazíticas [8]. As terras raras correspondem até o 90% do peso total com concentrados comercializáveis atingindo 55 a 65%; o tório encontra-se em menor quantidade numa faixa de 1 a 18%, e os constituintes restantes são geralmente a sílica, zirconita, hematita, óxido de titânio e óxido de urânio [16][17]. Os teores considerados econômicos para este minério são

da ordem de 1% em óxidos de terras raras, na Tabela 5 se pode observar a composição química padrão da monazita. As principais reservas de monazita estão no Brasil, Austrália, Índia, Malásia e China [2].

Tabela 5. Composição química da monazita [6].

Óxidos totais*	Monazita Índia (%)	Monazita Brasil (%)	Monazita Idaho (%)
ThO ₂	9,4	6,5	3,95
CeO ₂	28,5	29,4	29,2
U ₃ O ₈	0,37	0,18	0,15
P ₂ O ₅	25,9	26,0	28,5
SiO ₂	-	2,2	3,14
Pb	-	-	0,01

*Os óxidos totais incluem os óxidos de tório e de terras raras

Fonte: F. C. R. Assunção et al, (2013)

As terras monazíticas são descritas como amarelas e marrons, têm uma dureza elevada e são frágeis. A densidade específica é 5,0 – 5,2; e são moderadamente paramagnéticas, com formação cristalina monoclinica [17]. É normalmente encontrada em terras aluviais e comumente associada com outros minerais como a ilmenita, zircônia, rutilo, garne e quartzo, as principais propriedades físicas se observam na Tabela 6.

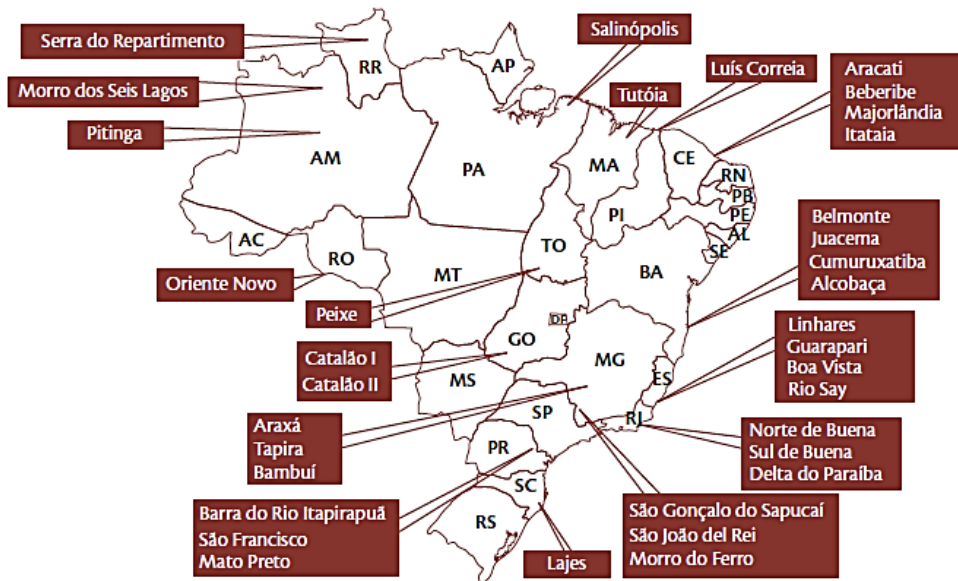
Tabela 6. Propriedades físicas da monazita [2], [6].

	Monazita Índia	Monazita Brasil	Monazita Idaho
Granulometria	% em peso retido		
+10	-	-	Traço
-10+14	-	-	Traço
-14+20	-	-	0,04
-20+28	-	-	0,06
-28+35	-	2,5	2,3
-35+48	0,07	11,9	18,4
-48+65	2,9	42,9	47,7
-65+100	30,4	38,8	28,3
-100+150	54,0	3,5	2,8
-150+200	12,3	0,3	0,2
passante	0,3	0,1	0,2
	g/cm ³		
Densidade Aparente*	3,36	3,3	3,14
Densidade específica*	0,0841	0,0817	0,0815

*Dados obtidos nas condições que a monazita foi recebida
Fonte: F. C. R. Assunção et al, (2013); A. Abrão and F. Engel (1994).

Na Figura 4 se podem observar as regiões de ocorrência dos elementos de terras raras no Brasil. O DNPM (Departamento Nacional da Produção Mineral) aponta as reservas brasileiras no ordem de 22 milhões toneladas de terras raras [6].

Figura 4. Ocorrência de terras raras no Brasil [6]



Fonte: F. C. R. Assunção et al, (2013)

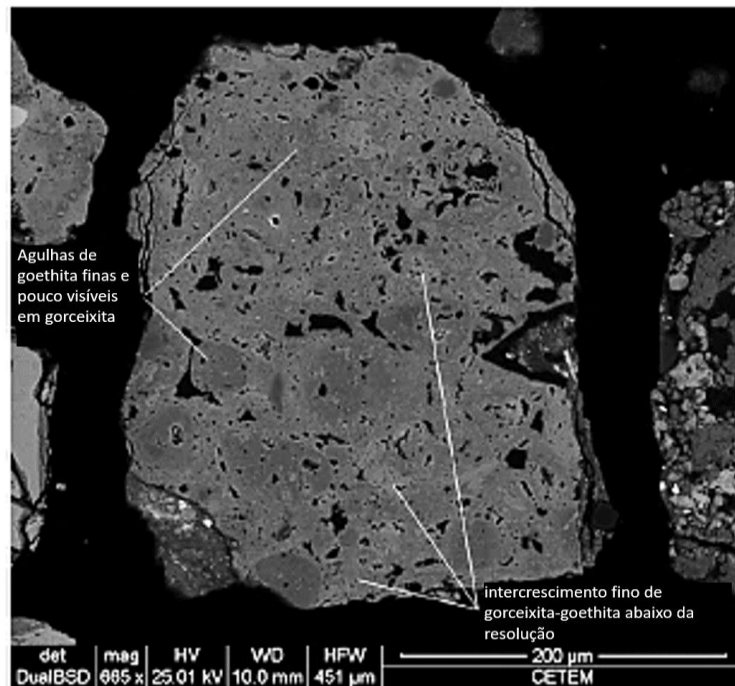
O teor de terras raras das monazitas brasileiras está entre o 55 e 65% e com 5% de óxido de tório. No caso do brasileiro a monazita representa cerca de 25% em média dos constituintes das areias monazíticas, cabendo aproximadamente 50% à zirconita e os 25% restantes à ilmenita e rutilo [14][2].

Também são encontrados os fosfatos minerados em complexos carbonatíticos com os de Jacupiranga (SP), Araxá (MG) e Catalão (GO). Teoricamente as terras raras presentes nestes minérios poderiam ser recuperadas como subprodutos da fabricação do ácido fosfórico. [9]. O conteúdo de óxidos de terras raras dos minérios da zona de Araxá em média chegam até 6,8% principalmente de terras raras leves assim como finos com porcentagens significativas de 13,3 e 1,8 para P_2O_5 e Nb_2O_5 respectivamente [1].

Os minerais de ferro como a goethita ($FeO(OH)$) e hematita (Fe_2O_3), assim como o quartzo presentes no minério de Araxá apresentaram uma particularidade baseada

em substituições isomórficas. Como observado na Figura 5 o crescimento intergranular da goethita nas partículas de gorceixita ($\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6$) são explicados por Neumann [1] como a cristalização simultânea de ambas fases e a forte preferência do alumínio presente no minério com a gorceixita.

Figura 5. Imagem de elétrons retroespalhados de partícula de gorceixita interligada com goethita. [1].



Fonte: Adaptado de R. Neumann and E. B. Medeiros, (2015)

3.4 PROCESSAMENTO DA MONAZITA

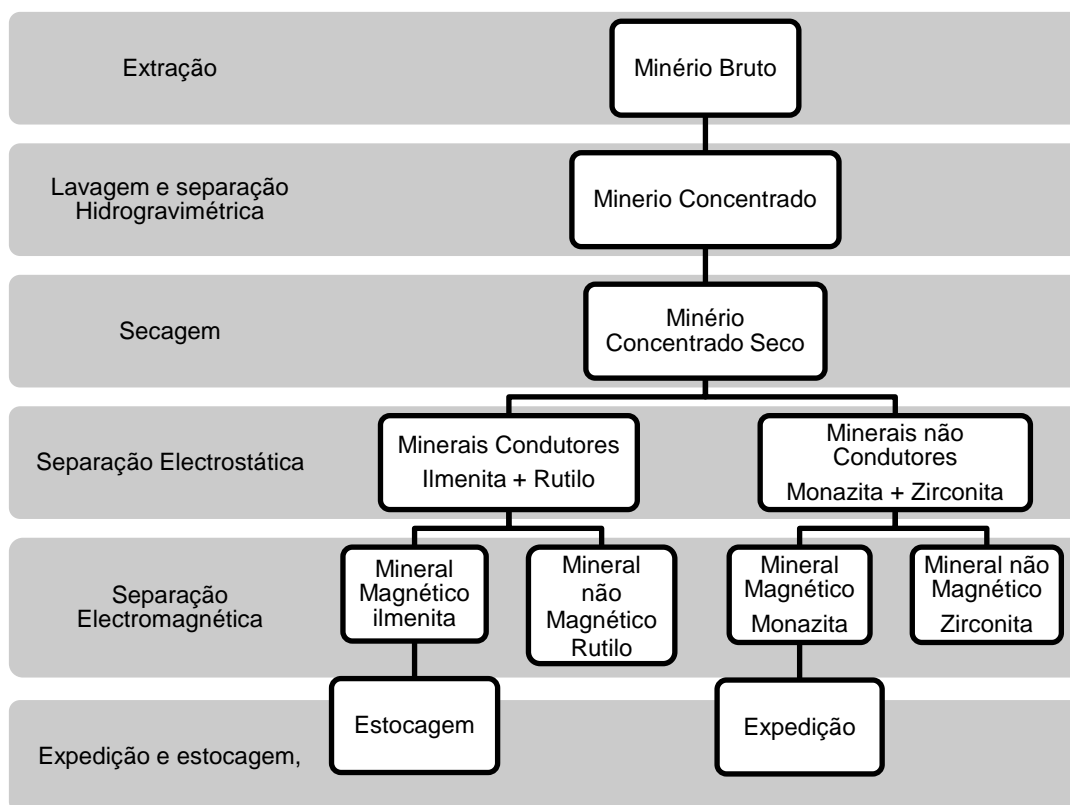
Ao longo dos anos foram desenvolvidos variados métodos para o tratamento e beneficiamento das terras raras, esses tratamentos dependem principalmente do fator econômico para serem adotados e finalmente empregados nas indústrias [8]. A primeira indústria de beneficiamento de terras raras data para 1893 quando o tório foi extraído da monazita e usado para a fabricação de mantos para lâmpadas a gás [18]. Além disso, a associação do tório com terras raras cria um problema de risco à saúde devido à sua radioatividade. O tório se desintegra inicialmente no rádio 224, que na sequência desintegra no radônio 220 que é um gás, o qual normalmente decompõe no polônio 216 que é um sólido. A respiração do gás e a deposição do

produto do decaimento radioativo nos pulmões é considerado um problema [8]. Portanto, todos os métodos devem ser usados para evitar esse problema.

3.4.1 Lavra e o Beneficiamento

Na Figura 6 observa-se o esquema do processo de lavra e beneficiamento de minérios de terras raras.

Figura 6. Fluxograma do processo de beneficiamento dos minérios de terras raras



Fonte: Autor

Evidentemente os processos de lavra e beneficiamento dependem da natureza da jazida. No Brasil as únicas lavras em operação até o presente são a céu aberto com recuperação de monazita a partir de pláceres marinhos (areias praias) [6] podendo assim ser facilmente concentrada por métodos físicos [8]. A operação de concentração mais comum para minérios monazíticos trata-se de uma sequência de separações gravimétricas, magnéticas e eletrostáticas objetivando individualizar os constituintes mais comuns do minério (ilmenita/rutilo, zirconita e monazita) para depois submeter o concentrado obtido ao processamento químico [19] [9].

3.4.2 Rotas hidrometalúrgicas

As alternativas hidrometalúrgicas de ataque químico de minérios de terras raras envolvem uma rota ácida quanto uma rota alcalina, são determinadas dependendo da natureza do mineral a ser trabalhado e os minérios da ganga presentes [4] [16].

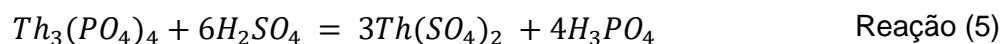
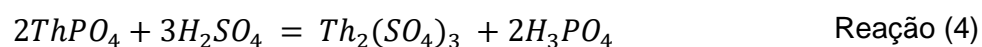
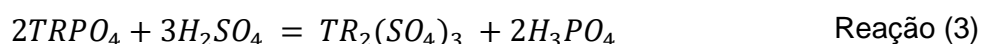
3.4.2.1 Rota ácida

A rota ácida é aplicada aos minérios monazíticos, bastnaesíticos e a xenotima. O tratamento ácido da monazita é baseado na decomposição do concentrado monazítico em ácido sulfúrico concentrado seguindo-se uma lixiviação aquosa dos sulfatos formados.

O processo ácido começa com o aquecimento do ácido na temperatura requerida, seguida da adição do concentrado. A agitação deve ser contínua até que a mistura esteja próxima de uma pasta espessa [19]. A etapa de decomposição pode ser conduzida em fornos rotativos a temperaturas da ordem de 180°C a 200°C por períodos que, dependendo da granulometria do minério, variam de 2 a 4 horas. O consumo de ácido sulfúrico correspondente é cerca de 2 t/t de concentrado o que significa em média quatro vezes o estequiométricamente necessário [17].

Nos reatores em batelada o concentrado é continuamente adicionado em um tanque contendo ácido sulfúrico concentrado pré-aquecido a 200°C sob agitação, enquanto em reatores tubulares, o ácido e o concentrado podem ser adicionados simultaneamente mantendo-se o aquecimento do reator por fonte externa. Para os dois casos é obtido como produto uma espessa pasta de material decomposto constituído basicamente de sulfato de terras raras e sulfatos de tório [2].

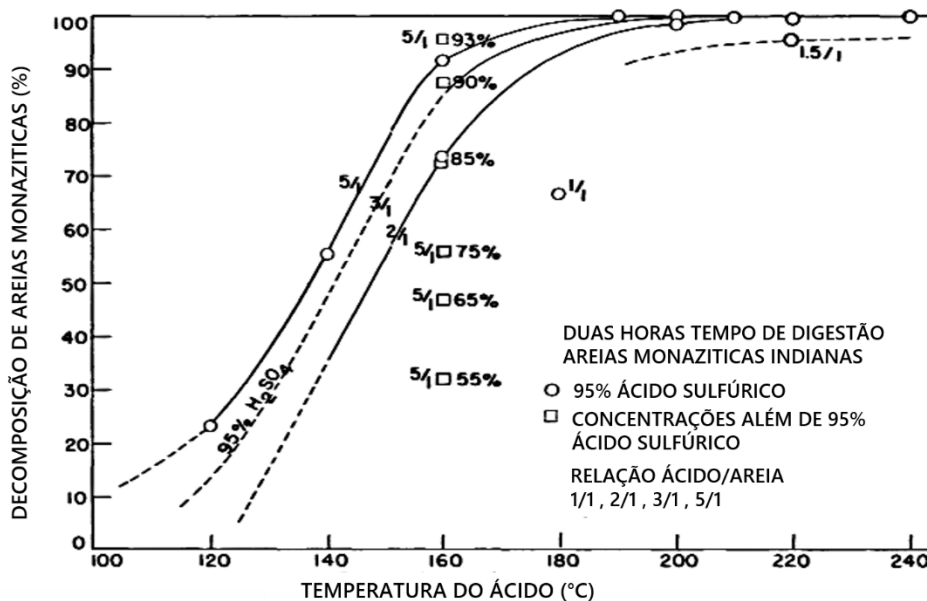
As principais reações envolvidas na decomposição podem ser:



A recuperação do tório está na faixa de 96-97%, de terras raras 98-99% e do urânio 53-54%. O restante de tório e urânio podem ser recuperados através de um processo adicional.

Blickwedel [20] estudou a digestão da monazita com ácido perclórico e ácido sulfúrico, sendo a digestão com ácido perclórico mais rápida do que com ácido sulfúrico, porém, no aspecto econômico esse ácido foi considerado como não viável. Para o ácido sulfúrico o autor mostrou o efeito da relação ácido/areia monazítica, concentração do ácido e a temperatura do processo de digestão. Os dados apresentados na Figura 7 mostram que para obter uma digestão completa da monazita, a reação deve ocorrer numa temperatura acima de 190°C com uma concentração da solução ácida acima de 95%. Além disso, a velocidade de dissolução aumenta com a quantidade de solução ácida e a concentração da solução.

Figura 7. Decomposição de monazita em função da quantidade de ácido sulfúrico empregado [18].



Fonte: Adaptado de K. G. Shaw, (1953)

Após a digestão ácida o produto é lixiviado em reatores com água fria numa proporção próxima de 10 kg de água por kg de concentrado a ser decomposto. Essa diluição é necessária para garantir a dissolução dos sulfatos de tório e lantanídeos [2][18]. A temperatura nessa etapa deve estar ao redor dos 25°C uma vez que a

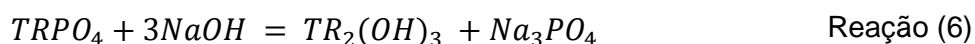
solubilidade dos sulfatos de lantanídeos diminui acentuadamente com o aumento da temperatura [2][10][11].

O resíduo insolúvel obtido da operação é constituído principalmente por sílica, zirconita, cassiterita e alguma monazita não reagida além de alguns compostos de urânio e tório. A separação sólido-líquido ocorre por sedimentação e por filtração. No filtrado ficam os lantanídeos, tório, ácido fosfórico e ácido sulfúrico e geralmente contaminantes como titânio e ferro.

A separação do concentrado de lantanídeos e do concentrado de tório é realizada neutralizando gradualmente a solução de sulfatos com hidróxido de amônio em variadas faixas de pH. O tório é separado pela neutralização da solução em ebulição para um pH=1,0 e para precipitar os lantanídeos a solução deve ser neutralizada para um pH=2,3. Os lantanídeos são obtidos como sulfatos duplos, fluoretos, ou hidróxidos e cerca do 99% do tório na forma de pirofosfato ($\text{ThP}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [2][16].

3.4.2.2 Rota básica

A rota básica ou alcalina é baseada no ataque com soluções de hidróxido de sódio e é representada pela Reação 6:



A lixiviação é realizada por 3 horas entre 140°C e 180°C empregando soluções de hidróxido de sódio com até 45%, atingindo-se consumos de reagentes da ordem de 1 a 1,5 t de NaOH/t de concentrado [19].

Depois é feita a diluição em água com uma concentração de 30% de NaOH e a separação sólido-líquido do material lixiviado em filtros prensa obtendo-se uma torta constituída em essência de hidróxidos de lantanídeos, tório e urânio e um filtrado rico em hidróxido de sódio e fosfato trisódico. A torta deve ser tratada com ácido clorídrico para poder obter cloretos solúveis de terras raras junto com o tório e o urânio [21][22]. A solução clorídrica é neutralizada com hidróxido de sódio em um

pH 5,8 para precipitar o tório na forma de hidróxido de tório. A solução restante de hidróxidos de lantanídeos é precipitada do filtrado adicionando álcalis [4].

Os principais problemas associados ao processamento químico das monazitas dizem respeito ao seu conteúdo de tório e urânio. As frações ricas nestes elementos obtidas como subprodutos durante a lixiviação exigem cuidados de manuseio proporcionais ao seu teor de constituintes radioativos [17][1]. O uso da soda cáustica para fazer a digestão da monazita apresenta três vantagens [19]:

- Os produtos de hidróxidos de terras raras e tório podem ser facilmente separados por purificação de solventes.
- Fosfato de sódio pode ser vendido como um subproduto.
- A reação química Reação (6) não produz resíduos líquidos.

3.4.3 Rotas pirometalúrgicas

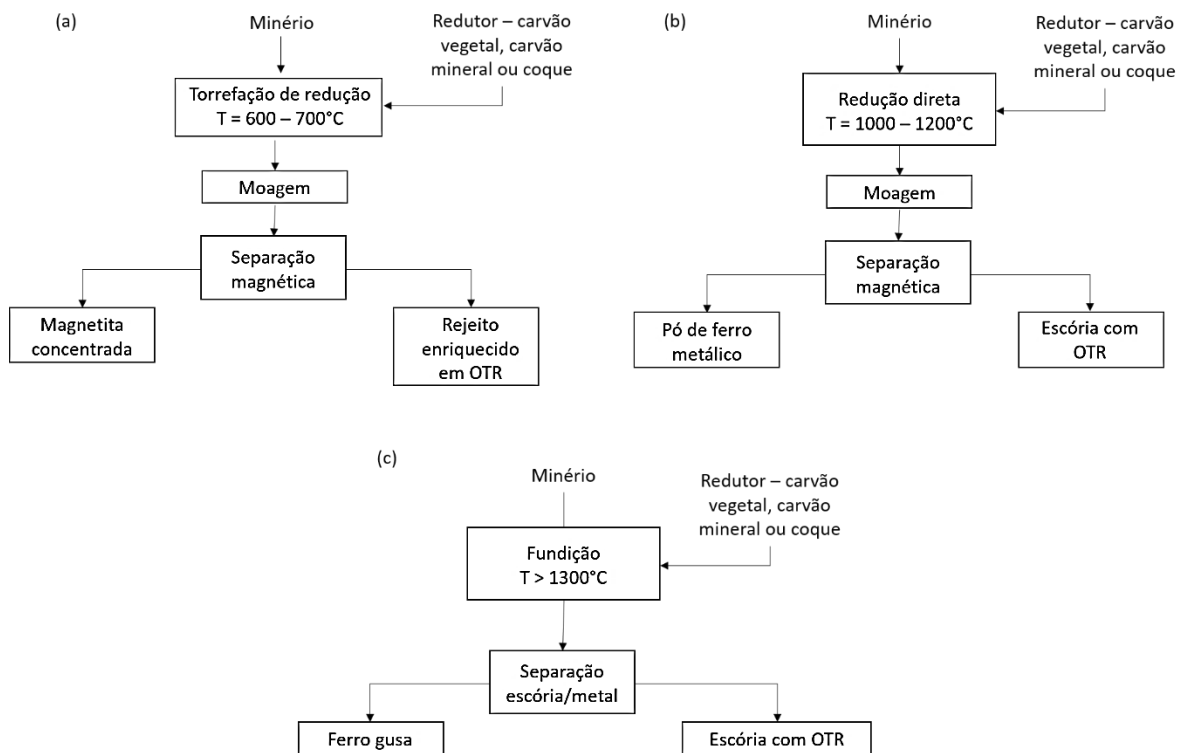
Nos últimos anos diferentes alternativas pirometalúrgicas estão sendo avaliadas para separar os minerais de terras raras daqueles que fazem parte do minério extraído como o ferro ou nióbio. Baseiam-se principalmente nos processos pirometalúrgicos para o tratamento dos minérios de ferro e a obtenção do metal.

Faris et al [23] discutem processos e propõem rotas que convertem os óxidos de ferro em produtos tratáveis para a separação das terras raras . Na Figura 8 estão apresentadas as três alternativas possíveis para a redução dos óxidos de ferro usando uma fonte de carbono como agente redutor.

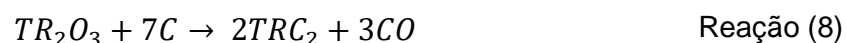
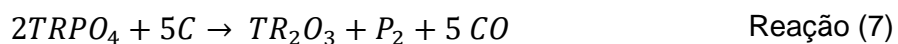
A redução magnetizante envolve a redução entre 600 e 700°C resultando num produto magnético rico em ferro (magnetita, Fe_3O_4 ou hematita alfa, $\gamma-Fe_2O_3$) e um rejeito rico em terras raras e demais óxidos. Já a redução direta acontece entre 1000 e 1200°C numa atmosfera redutora resultando na formação de ferro metálico. Ambos os processos são seguidos por uma etapa de moagem na qual se obtêm dois produtos, um rico em ferro e um outro rico em óxidos de terras raras. Por fim no processo de fundição além de acarrear a redução é necessário a fusão do ferro em temperaturas acima de 1300°C o qual resulta na separação do ferro gusa e uma escória rica em terras raras [23][24].

Na produção de ligas de ferrosilício de terras raras em fornos submersos de arco, os fosfatos de terras raras que se encontram no minério são reduzidos diretamente usando carbono, primeiramente da forma de fosfato a óxidos de terras raras como mostra a Reação (7). Sequencialmente, os óxidos podem ser adicionalmente reduzidos a carbonetos como na Reação (8) existindo uma remoção efetiva de fósforo dos concentrados monazíticos numa faixa de temperatura de 1200°C até 1400°C [25] [26].

Figura 8. Fluxograma de processamentos aplicados no processamento pirometalúrgico de minérios TR-Fe. (a) Redução magnética/separação magnética. (b) Redução direta/separação magnética e (c) Fundição para produzir ferro gusa e escória de TR.



Fonte: Adaptado de Faris et al, (2017)



A partir das reações anteriores Peng-fei et al. [25] determinaram as temperaturas experimentais do início da reação de redução por meio de carbono dos

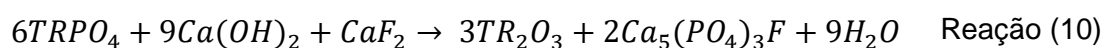
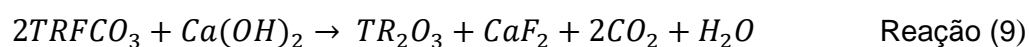
óxidos de terras raras contidos num minério da zona de Baotou da China com 40% de bastnaesita e 60% de monazita. Os resultados foram comparados com as temperaturas teóricas baseadas na energia livre de Gibbs como mostrado na Tabela 7. Observa-se que as temperaturas calculadas experimentalmente se encontram acima das teóricas em até aproximadamente 50°C. Além disso demonstraram que a desfosforação do minério tem menos efeito em experimentos menores a 1 hora e que a maior eficiência durante a desfosforação acontece quando o redutor apresenta tamanho de partícula menor a 150 µm [26].

Tabela 7. Energia livre de Gibbs padrão para reações de redução de terras raras, com temperatura teórica t_0 e temperatura experimental calculada t . [25]

Reação	$\Delta G^0 / (\text{J. mol}^{-1})$	$t_0 / ^\circ\text{C}$	$t / ^\circ\text{C}$
$2\text{LaPO}_4 + 5\text{C} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + \text{P}_2 + 5\text{CO}$	$\Delta G_1^0 = 1863930 - 1239.7T$	1231	1201
$2\text{CePO}_4 + 5\text{C} \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{P}_2 + 5\text{CO}$	$\Delta G_2^0 = 1822806 - 1140.7T$	1325	1293
$2\text{PrPO}_4 + 5\text{C} \rightarrow \text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{P}_2 + 5\text{CO}$	$\Delta G_3^0 = 1856790 - 1239.2T$	1225	1198
$2\text{NdPO}_4 + 5\text{C} \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{P}_2 + 5\text{CO}$	$\Delta G_4^0 = 1884160 - 1236.7T$	1251	1196
$2\text{CePO}_4 + 5\text{C} \rightarrow \text{CeO}_2 + \text{P}_2 + 4\text{CO}$	$\Delta G_5^0 = 1596640 - 971.0T$	1361	1336

Fonte: X. Peng-fei et al, (2010)

Quiang et al. [27] estudaram as características mineralógicas de um rejeito de terras raras na forma de bastnaesita e monazita, durante a torrefação até 900°C de uma mistura usando carvão para reduzir os óxidos de ferro presentes no rejeito, usaram hidróxido de cálcio junto com hidróxido de sódio como catalizadores na decomposição das terras raras. Os resultados mostraram que acima dos 480°C a bastnaesita decompõe como mostrado na Reação (9) formando os óxidos de terras raras e fluorita. Já no caso da monazita sua decomposição usando catalizadores acontece entre 480°C e 650°C como na Reação (10). Além disso observaram que a hematita reduz em magnetita em aproximadamente 650°C e foi encontrada na forma de wustita nos ensaios a 750°C, sendo coletado assim por meio de separação magnética.



Da mesma forma Yuan et al [28] estudaram a cinética da decomposição de minérios de terras raras com adições de carvão vegetal e cal. Os resultados mostraram que a decomposição das terras raras acontece em duas etapas, na primeira de 380°C até 413°C, ocorre a decomposição da bastnaesita (TRFCO_3) e na segunda de 605°C até 716°C, ocorre principalmente a decomposição da monazita (TRPO_4). Concluíram que adições de cal na mistura reduzem a temperatura de decomposição tanto da bastnaesita quanto da monazita. Foi calculada uma decomposição máxima de monazita a 750°C de 99.87%. O modelo cinético que se ajustou na decomposição da monazita foi a reação química interfacial e os processos controladores se dividiram em duas etapas, a primeira em baixas temperaturas, controlado por reação química com energia de ativação de 52,67 kJ/mol e a segunda etapa controlada por transporte de massa e energia de ativação de 8,5 kJ/mol.

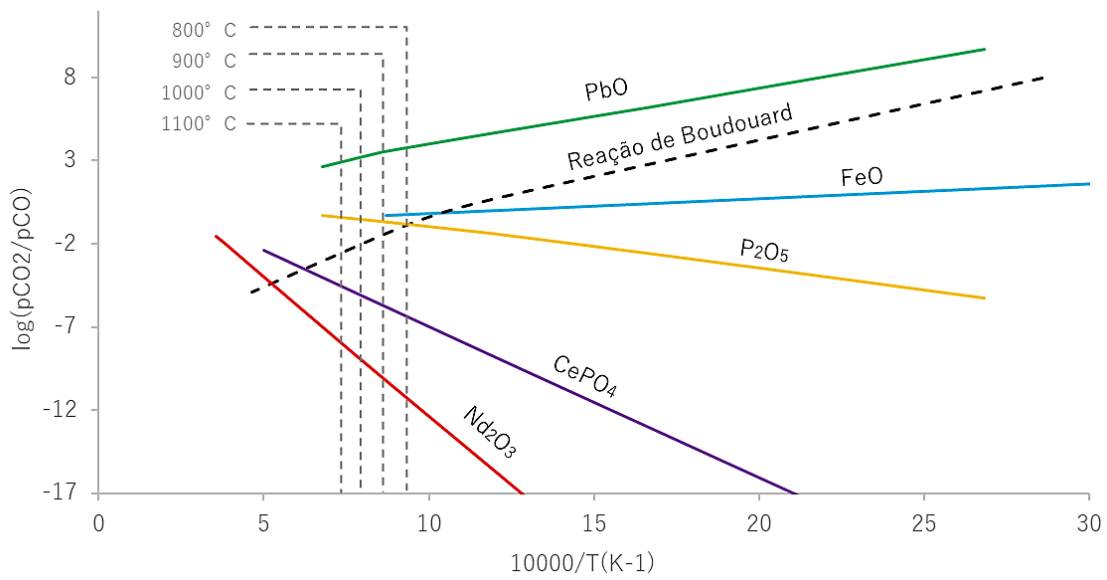
Faris et al. [24] estudaram a redução magnetizante com um carvão betuminoso de um minério rico em ferro e com um teor de terras raras de 8%. A presença de monazita e fluorapatita explicavam o alto teor de fósforo no minério, concluindo que em temperaturas superiores a 650°C a monazita era estável em todas as condições de redução enquanto a fluorapatita sofreu uma decomposição térmica que resultou num aumento do teor total de monazita.

Xue et al [29] e Wen-Yuan et al [30] estudaram a cinética da decomposição de minérios de terras raras por mistura de CaO com NaCl-CaCl₂ numa faixa de 400-700°C. Os resultados mostraram que a decomposição do mineral acontece em duas etapas, a primeira entre 425°C e 540°C, reduzindo principalmente a bastnaesita em TR_2O_3 e oxidando Ce_2O_3 em CeO_2 . E finalmente na segunda etapa, que ocorre na faixa de 610°C até 700°C, a monazita decompõe em TR_2O_3 , $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ e $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. A fração de redução aumenta com o aumento da mistura redutora e a reação pode ser explicada pelo modelo de Ginstling-Bronstein com duas etapas controladoras, um em baixas temperaturas por reação química com energia de ativação de 133,9 kJ/mol [30] e 91,6 kJ/mol [29] e outro por controle misto em altas temperaturas com energia de ativação de 33,8 kJ/mol [30] e 19,9 kJ/mol [29].

Sendo a monazita uma das principais fontes de terras raras, as temperaturas elevadas se tornam um dos principais focos de estudo pela presença do fósforo na composição química dela ((Ce,La,Nd)PO₄) e sua afinidade com ferro metálico [31]. Como mostrado no diagrama de Ellingham da Figura 9, é possível observar a

estabilidade dos óxidos de terras raras e sua alta afinidade com o oxigênio. No caso do fósforo se observa um comportamento termodinâmico próximo ao da redução da wustita (FeO) para ferro metálico e encontrando-se em temperaturas de redução bem próximas dos 750°C.

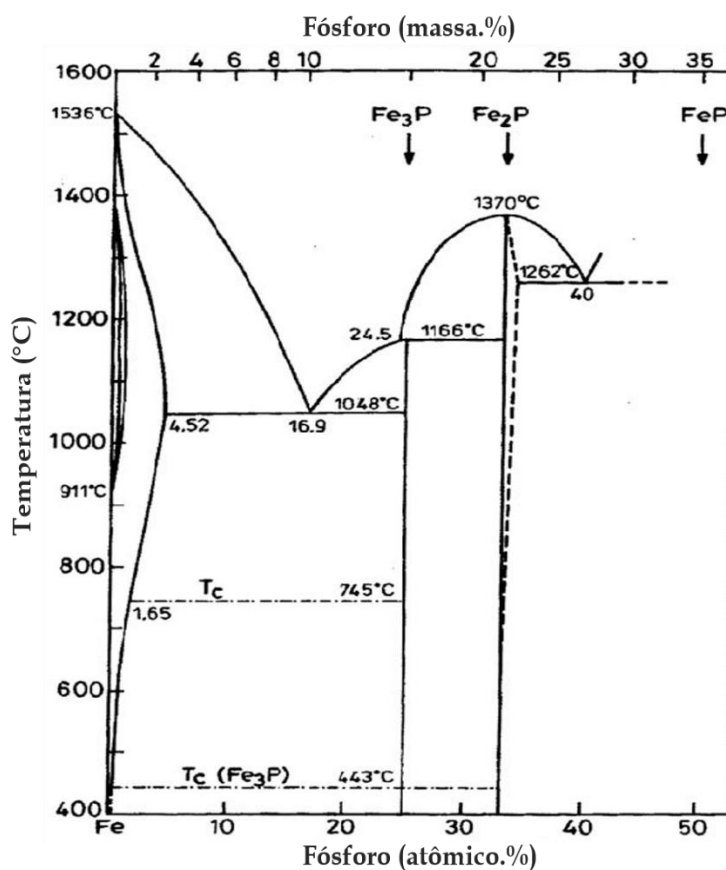
Figura 9. Diagrama de Ellingham da monazita-Ce e dos óxidos puros de Fe, P, Pb e Nd.



Fonte: Autor

De acordo com o diagrama de fase binária Fe-P da Figura 10 o fósforo de retenção se apresentará como uma solução sólida no ferro gama (γ -Fe) e no ferro alfa (α -Fe) ou os fosfetos Fe_3P , Fe_2P e FeP , dependendo do conteúdo de P. Além disso, misturas eutéticas de intermetálicos compostos de Fe- Fe_3P (ponto de fusão de 1048°C) e Fe_2P - FeP (ponto de fusão de 1262°C) com o aumentando o fósforo afiliado. Li et al [31] caracterizaram o fósforo no ferro metálico após a redução de hematita e fluoroparita em diferentes ensaios entre 900 e 1200°C. os resultados experimentais mostraram que o fósforo no ferro está presente nas formas de ferro alfa e Fe_3P , resultado da redução simultânea de fluoroparita e hematita em temperaturas de até 1100°C.

Figura 10. Diagrama de fases binário Fe-P.



Fonte: Adaptado de Shefali Trivedi et al (2009) [32]

3.4.4 Fracionamento e separação

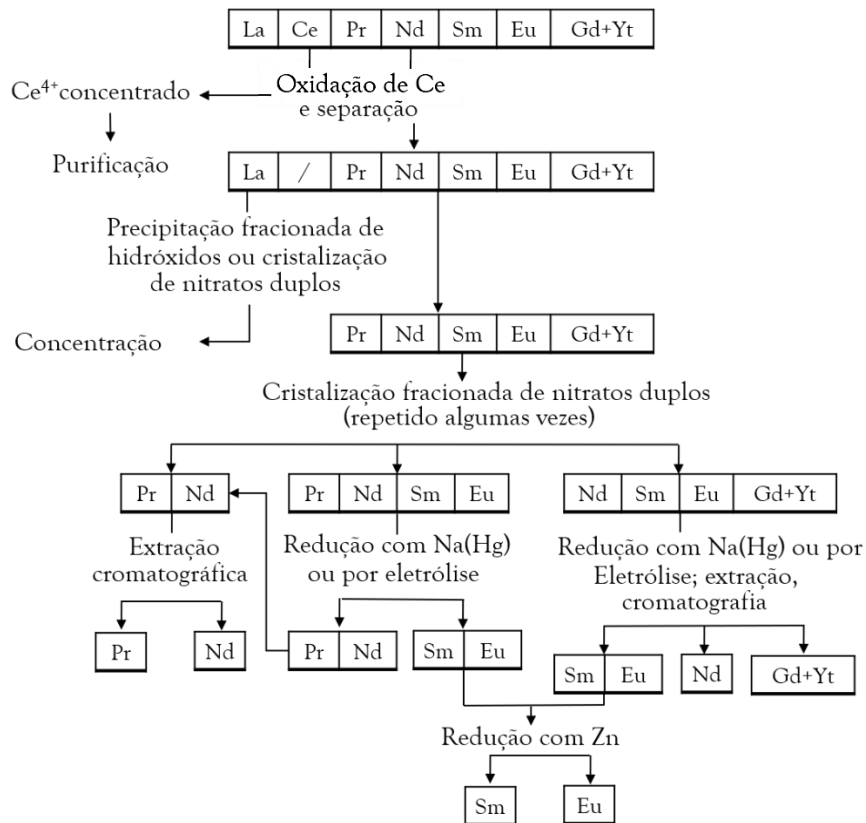
Após as diferentes rotas para obtenção de produtos ricos em terras raras, os processos para a separação dos lantanídeos são realizados principalmente por diferentes vias hidro metalúrgicas que envolvem operações de concentração, purificação em fase aquosa (troca iônica e extração por solventes) e lixiviação (ataque químico) [3] [5] [6]. A separação dos lantanídeos se torna difícil pela semelhança nas propriedades dos elementos; de modo geral, pode-se organizar essas técnicas como se segue:

- Cristalização fracionada
- Precipitação fracionada
- Oxidação seletiva
- Redução seletiva
- Troca iônica

- Extração por solventes

Na Figura 11 se pode observar resumidamente a combinação e sequência dos processos de separação mencionados anteriormente.

Figura 11. Sequência da separação dos elementos do grupo do cério e ítrio [5].



Fonte: Adaptado de A. N. Eelikman, (1964)

Se assume uma mistura inicial com hidróxidos e sem contaminantes. Por meio da oxidação seletiva inicialmente é possível retirar da solução os óxidos de cério que são purificados posteriormente. Com a solução de hidróxidos obtida após a oxidação seletiva é possível separar os óxidos de lantânio por meio de precipitação fracionada ou se for a partir de nitratos duplos é possível por meio de uma cristalização fracionada. O praseodímio e neodímio são extraídos dos nitratos duplos a través de cristalizações fracionadas consecutivas seguido de extração por solventes. Quando ainda se encontram junto ao samário e európio é possível separá-los por meio de redução com sódio, ou no caso do gadolínio e o itérbio é possível

usar a extração por solventes ou a eletrólise. Finalmente a redução com zinco é utilizada principalmente para separar o európio do samário [8][9].

Baseiam-se principalmente pelas propriedades dos constituintes quando estão presentes na fase aquosa tirando partido das propriedades de cada um dos elementos em relação a sua capacidade de solubilizar [19],[9], [33].

3.4.4.1 Cristalização fracionada

A cristalização fracionada começa com a evaporação e esfriamento da solução permitindo a formação de cristais e um licor base o qual é separado por decantação; os cristais são dissolvidos por solventes e a solução evaporada repetindo a cristalização. Envolvem nitratos duplos de amônio e lantanídeos, ou nitratos de magnésio e lantanídeos para a separação [4]. A diferença entre a cristalização e a precipitação está fundamentada no produto de solubilidade, ou seja, o tipo de sal. Existe a reação de dois ou mais sais para produzir outro que será menos solúvel do que qualquer da mistura inicial, e será retirado da solução por diminuição do volume do solvente por evaporação [33].

3.4.4.2 Precipitação fracionada

É utilizado principalmente com sulfatos duplos e hidróxidos com o propósito de separar preliminarmente a fração leve da pesada [16]. Na precipitação dos sulfatos duplos é possível a separação em três grupos:

- Grupo do cério (La, Ce, Pr, Nd, Sm) – sulfatos duplos fracamente solúveis.
- Grupo do térbio (Eu, Gd, Tb, Dy) – sulfatos duplos de solubilidade intermediária.
- Grupo do Ítrio (Ho, Er, Tu, Yb, Lu, Y) – sulfatos duplos solúveis [4].

Leva-se a cabo em uma solução com adições de sulfato de sódio ou ácido nítrico que é conduzida ou normalizada pela adição de hidróxido de amônio ou com um fluxo de amônio gasoso separando as diferentes fracções precipitadas em diferentes valores de pH [6] [15]

3.4.4.3 Oxidação seletiva

A oxidação seletiva é mais empregada para separação de cério oxidado a seu estado de oxidação +4 e formando hidróxidos insolúveis [2]. O cério é facilmente oxidado com oxigênio secando a mistura de hidróxido de lantanídeos no ar entre 120°C e 130°C [4]. Após a oxidação os hidróxidos de lantanídeos são dissolvidos em diluto nítrico (5-10%) ou em ácido clorídrico enquanto o hidróxido de cério ($\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) permanece no resíduo insolúvel; finalmente para purificar o concentrado de cério, é dissolvido em ácido nítrico [4].

3.4.4.4 Redução seletiva

É empregada como alternativa para separação do samário, európio e itérbio para frações enriquecidas desses elementos. Usam-se amalgamas de sódio e zinco ou zinco metálico para reduzir seletivamente. O agente redutor mais usado é uma amalgama de sódio misturado numa solução de acetato, assim como também são usados como agentes redutores amalgamas de zinco ou pó de zinco. Finalmente os elementos amalgamados são extraídos com ácido clorídrico [4].

3.4.4.5 Troca iônica

Quando a solução ácida lixiviada contém os lantanídeos é possível fazer passar essa solução através de uma cama de resina de troca iônica. Os trocadores de íons são sólidos orgânicos ou inorgânicos pouco solúveis com grupos ativos que podem ser trocados por íons presentes na solução. São empregadas resinas do tipo catiônico e a afinidade decresce do lantânio para o lutécio [2]. A troca de íons começa em várias colunas cilíndricas com a sorção dos íons da solução, a filtração da solução na resina é contínua e assim que se completa a saturação da resina deve ser lavada com água para separar o íon sorvido e regenerar a resina [4]. Os lantanídeos leves são retidos nas primeiras colunas e os pesados são concentrados nas últimas colunas, já nas colunas intermediárias são retidas porções consideráveis de elementos como o térbio e disprósio. As colunas são fracionadas por eluição separadamente [8]. Atualmente a troca iônica é usada principalmente para obter

pequenas quantidades de terras raras com alta pureza para aplicações eletrônicas e analíticas [7].

3.4.4.6 Extração por solventes

A extração por solventes está baseada nos diferentes coeficientes de distribuição dos lantanídeos entre suas soluções aquosas e solventes orgânicos usada em escala industrial desde 1960 [7]. O extratante mais usado é o fosfato de tributílica, mais conhecido como TBP. A extração acontece em colunas extratoras em serie com fases orgânicas e aquosas em contracorrente separando a mistura inicialmente em duas frações, e subsequentemente em n frações dependendo da quantidade de elementos lantanídeos a serem separados [8] [4]. Extração por solventes é geralmente aceita como a tecnologia comercial mais apropriada para a separação de terras raras pela capacidade de lidar com maiores volumes de soluções aquosas [7].

3.5 CONSIDERAÇÕES DOS ÓXIDOS DE FERRO

Na Figura 12, do sistema Fe-O, podem ser observadas seis fases condensadas. As fases condensadas são o ferro metálico (subdivido em ferro-alfa, ferro-gama e ferro-delta), wustita, magnetita, hematita, ferro líquido e óxido de ferro líquido.

1.1.1 Hematita

Com composição química Fe_2O_3 possui duas estruturas cristalinas, α e γ . A hematita- α é uma estrutura cristalina romboédrica onde os íons O^{2-} obedecem a um arranjo hexagonal e $2/3$ dos interstícios octaédricos estão ocupados por íons Fe^{3+} ; e a hematita- γ é obtida pela oxidação de Fe_3O_4 em temperaturas menores do que 400°C . Para temperaturas menores do que 700°C a redução da hematita ocorre por duas etapas: de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}$ metálico, e enquanto em temperaturas maiores do que 900°C as duas etapas ocorrem simultaneamente [4].

Para temperaturas de redução menores do que 600°C a magnetita formada da hematita está na forma de ripas e atuam como locais para o crescimento de poros

na sua estrutura, concluindo que a redução da hematita é mais rápida quando há formação de poros. Além disso numa faixa entre 400°C a 700°C são encontrados poros esféricos e para temperaturas entre 700°C e 900°C os poros são alongados [34],[35], [36].

1.1.2 Magnetita

Com composição química Fe_3O_4 , a magnetita apresenta uma estrutura cristalina conhecida como espinel inverso, com uma estrutura cúbica de face centrada (CFC) aos íons de oxigênio; possui 8 sítios tetraédricos ocupados por Fe^{3+} e 16 sítios octaédricos por íons Fe^{2+} e Fe^{3+} ; sua fórmula química pode ser escrita como $\text{Y}(\text{XY})\text{O}_4$, onde Y é o Fe^{3+} e o X é o Fe^{2+} . A redução de magnetita para wustita em temperaturas menores do que 800°C é controlada por reação química, e para temperaturas acima de 800°C o mecanismo controlador é uma mistura entre reação química e difusão gasosa [36].

1.1.3 Wustita

Com composição química FeO ; a wustita apresenta uma estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada (CFC), com o íon de ferro arranjado nos interstícios octaédricos entre os íons de oxigênio. A redução de wustita para ferro é a mais lenta durante o processo de redução, devida à mudança pela transformação alotrópica que ocorre na redução de FeO para ferro [35].

1.1.4 Goethita

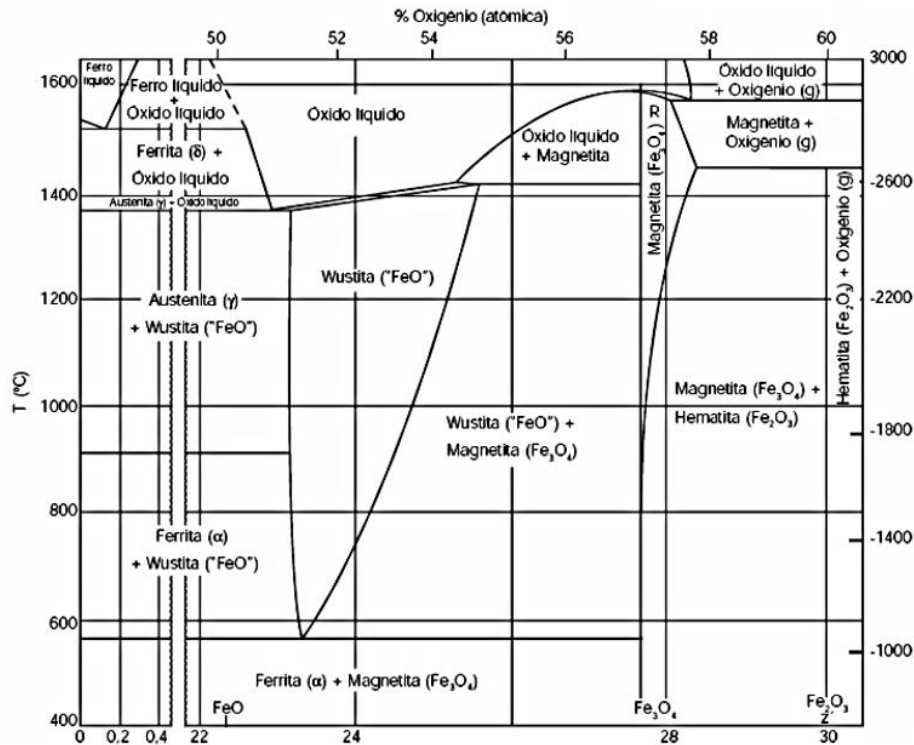
A goethita é um dos cinco oxi-hidróxidos que o ferro consegue formar com fórmula química $\text{FeO}(\text{OH})$. É um óxido de ferro hidratado com 90% de hematita (Fe_2O_3) e 10% de água aproximadamente; sua estrutura consiste em um arranjo hexagonal compacto (HCP) de ânions, cada ferro ligado a três O_2^- e três OH^- [33].

Jang et al [37] estudaram a desidroxilação, redução e separação magnética da goethita produto de um rejeito de uma planta de tratamento de minério de ferro, encontraram que no rango de temperatura de 450°C até 700°C e com atmosferas variadas de CO/CO_2 a goethita se transformava em hematita ou magnetita dependendo

das condições, pois sabe-se que entre 250 e 350°C o produto da decomposição térmica da goethita é a hematita porosa como mostrado na Reação (11) [33].



Figura 12. Diagrama de equilíbrio de fases Fe-O [33]



Fonte: Adaptado de R. M. Cornell and U. Schwertmann, (1998)

3.6 REDUÇÃO DOS ÓXIDOS DE FERRO

Diferentes estudos têm sido focados aos mecanismos de redução dos óxidos de ferro por meio de carbono como agente redutor onde se desenvolvem diferentes mecanismos de transferência de massa e reações químicas entre eles que ocorrem por intermediários gasosos produtos das reações que vão acontecendo paralelamente [34], [35]. O tipo de redutor usado no processo tem uma repercussão na velocidade de redução, Fruehan [36] concluiu que quanto mais alta a reatividade do redutor, na seguinte ordem decrescente: carvão vegetal, carvão mineral, coque de petróleo e grafite, maior é a velocidade de redução. Indicando a importância da

fonte de carbono na determinação da velocidade geral, pois sabe-se que o carvão vegetal é mais reativo ao CO₂ que o coque de petróleo.

Se há carbono sólido na mistura, duas reações acontecem como mostrado na Reação (12) e na Reação (13), mais conhecida como a reação de Boudouard, que representa o equilíbrio do carbono com suas fases gasosas CO e CO₂. O equilíbrio entre MeO, Me e C ocorrerá numa temperatura na qual as curvas para as duas reações se cruzam, mostradas na Figura 13 [37]. O FeO se transformaria em ferro metálico acima dos 706°C.

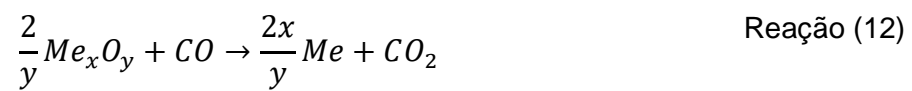
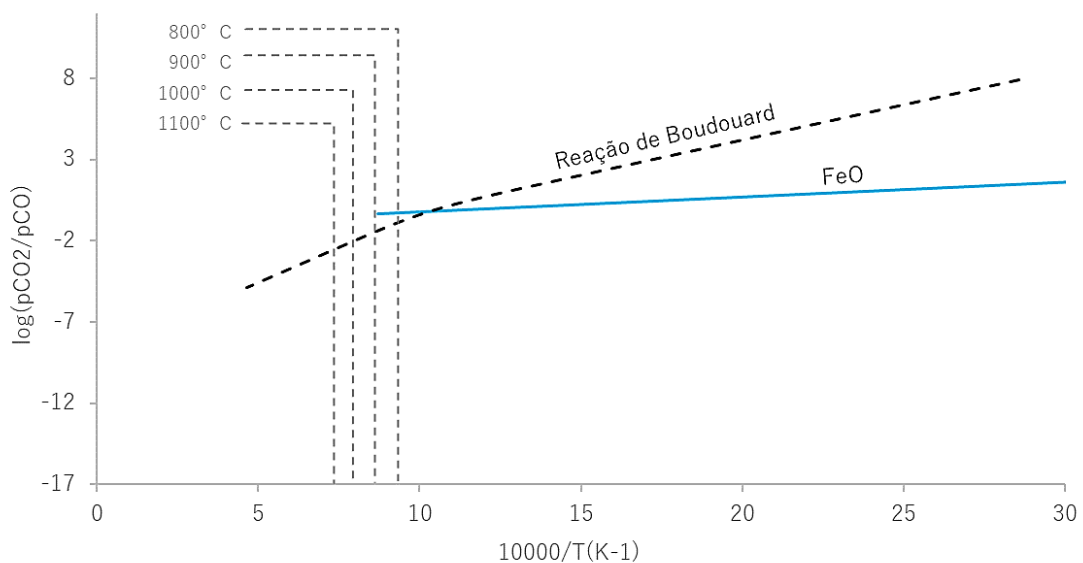
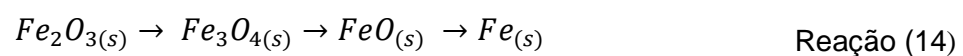


Figura 13. Equilíbrio da relação de gás p_{CO2}/p_{CO} como função do inverso da temperatura para a redução de óxido de ferro.



Fonte: Autor

De acordo com Bessières e Heizmann [38] a redução do óxido de ferro pode ocorrer de duas maneiras diferentes, uma cadeia de reações simples:



Ou combinações de reações simples e duplas:

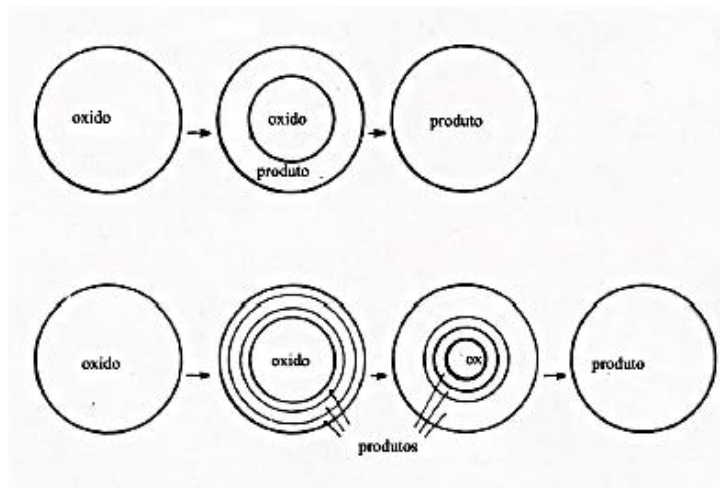


As reações acontecem por etapas e em temperaturas maiores do que 570°C [37].

3.7 CINÉTICA NA REDUÇÃO DO FERRO

O estudo da cinética da redução de óxidos de ferro, mesmo nos sistemas puros, é bastante complexo, seja envolvendo as diferentes fases presentes, ou mesmo defeitos, processos de difusão nas fases, reações de interface, na camada no produto ou transporte de massa pela superfície dos redutores. Diferentes modelos cinéticos para o processo de redução gás-sólido de minérios de ferro já foram propostos sendo o principal o do núcleo não reagido [39], no qual a redução se dá a partir da capa externa da partícula até o centro como observado na Figura 14.

Figura 14. Modelo cinético do núcleo não reagido [43].



Fonte: H. S. Ray, (1993)

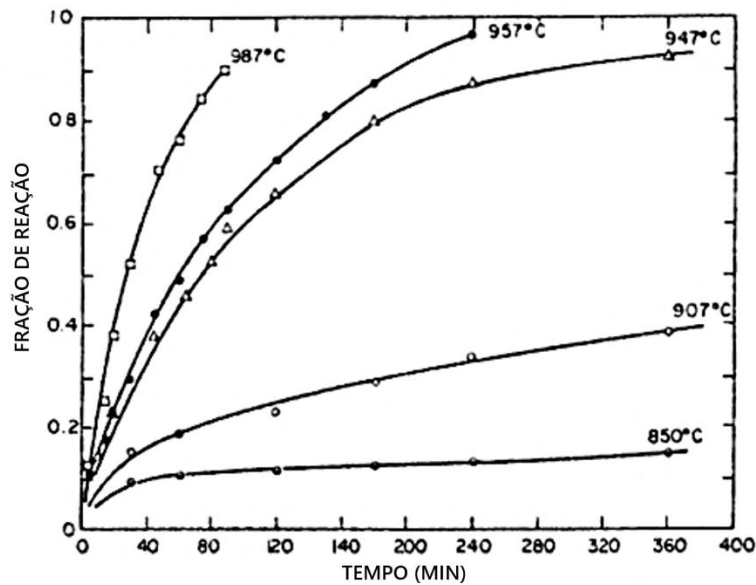
As principais etapas de redução dos óxidos de ferro por um redutor gasoso: a penetração do gás redutor através da camada-limite, a difusão do gás redutor nos micro poros da camada de produto, a adsorção do gás redutor pelos óxidos, a reação química com o óxido, a dessorção do produto gasoso da superfície do óxido, a difusão do produto gasoso nos micro poros da camada de produto, a difusão do produto gasoso na camada-limite e a pressão no reator [39].

A reação de redução da hematita (Fe_2O_3) pelo CO determinada pela perda de massa é considerada um processo de primeira ordem e o seu controle pode ser químico, difusional ou misto, dependendo das variáveis do processo, principalmente a temperatura, sendo usualmente encontradas energias de ativação da ordem de 63 a 125 kJ/mol [39].

Diferentes pesquisadores têm abordado nos seus estudos os mecanismos de redução dos óxidos de ferro por carbono envolvendo reações químicas e transferência de massa, portanto, existem diversos modelos propostos para o estudo cinético do auto redução. Tais modelos apresentam abordagens diferentes acerca dos mecanismos que determinam a taxa global de redução dos óxidos de ferro. Rao [40] estudou a cinética de redução de misturas de hematita e carbono na faixa de temperatura de 850°C até 1087°C. Os ensaios foram realizados sob atmosfera de argônio. Desenvolveu um modelo cinético considerando a reação de Boudouard como etapa controladora do processo de redução com uma energia de ativação de 72 kcal/mol para a faixa de temperatura de 957°C e 1087°C.

Rao [31] desenvolveu um modelo físico-químico isotérmico que considera a difusão unidirecional de componentes gasosos para descrever a cinética de reação entre hematita e partículas de carbono, ocorrendo via os intermediários gasosos, CO_2 e CO. O modelo do processo de redução foi dividido em três estágios: a conversão das partículas de hematita à magnetita, a redução da magnetita à wustita e a transformação da wustita a ferro metálico. Os resultados de fração de reação obtidos através do modelo na faixa de temperatura de 850°C – 1087°C para a mistura Fe_2O_3 com carbono mostraram excelente coincidência com os dados experimentais. Uma expressão obtida para o aumento da taxa, devido à formação de ferro metálico, mostra que a temperatura tem efeito significativo como mostrado na Figura 15.

Figura 15. Efeito da temperatura na redução de hematita com carbono [40].



Fonte: Adaptado de Y. K. Rao, (1971)

Hongsheng et al [41] estudaram a redução de óxidos de ferro por CO usando um micro leito fluidizado, os quais identificaram três fases diferentes as quais foram indicadas como os estágios da redução dos óxidos de ferro, começando com $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$, seguido de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO}$ e finalmente com FeO-Fe . As três fases apresentaram energias de ativação de 29.100 kJ/mol, 40.924 kJ/mol e 60.872 kJ/mol respectivamente e seguiram diferentes modelos cinéticos. O processo de redução de hematita para magnetita ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$) segue o modelo de contração volumétrica $f(\alpha)=3(1-\alpha)^{2/3}$ e é controlado por reação química interfacial; no caso da redução de magnetita para wustita ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO}$) segue o modelo de segunda ordem $f(\alpha)=(1-\alpha)^2$ e é controlado por reação química; e finalmente quando a wustita reduz para ferro metálico (FeO-Fe) segue o modelo de primeira ordem $f(\alpha)=(1-\alpha)$ e controlado por reação química.

Monazam et al [42] estudaram a cinética da redução de Fe_2O_3 para FeO com porcentagens de 10 e 20% de CO numa faixa de temperatura de 750-900°C mostrando duas fases de redução, a transformação de Fe_2O_3 em Fe_3O_4 e finalmente Fe_3O_4 em FeO sugerindo que o mecanismo controlador da reação é o transporte de massa e energia de ativação de 19 kJ/mol.

Jeong et al [43] estudaram a cinética do processo de oxidação-redução de três fases de óxido de ferro, hematita, magnetita e goethita, e concluíram que nas três fases estudadas o modelo de Jander se ajusta tanto nos ciclos de oxidação quanto nos ciclos de redução com energias de ativação de 25, 12 e 42 kJ/mol respectivamente. As elevadas atividades de goethita (FeOOH) são atribuídos a uma grande área de superfície, formando uma fase de magnetita termodinamicamente estável nas superfícies externas.

Variados estudos usando diferentes gases ou fontes de carbono tem se desenvolvido nos últimos anos e encontrando resultados satisfatórios nos diferentes processos. Qiang et al [44] no seu estudo de redução de minério de ferro com biomassa proveniente de aparas de madeira descartadas por uma fábrica de móveis encontraram que a conversão de carbono foi controlada por difusão unidimensional enquanto a redução do óxido de ferro foi controlada por difusão tridimensional, o qual aumenta a energia de ativação do processo. Zhenyang et al [45] no seu estudo sobre a redução com hidrogênio de areias de ferro produto do rápido resfriamento de lava vulcânica e extensamente distribuídos nas zonas periféricas das praias encontraram que a reação segue uma cinética de primeira ordem com energia de ativação de 67 kJ/mol com transporte de massa e nucleação como etapas controladoras do processo.

Kuila [46] estudou a cinética da redução de minério com altos teores de magnetita com hidrogênio na faixa de temperatura de 700°C até 1000°C com vazões de hidrogênio de 0,1 – 0,5 L/min, mostrando que a redução dos finos de magnetita aconteceu em dois estágios, ou seja, a redução de magnetita (Fe₃O₄) para wustita (FeO) e a redução deste último para ferro metálico. Os dois estágios do processo foram controlados por difusão nos poros e se calcularam energias de ativação de 42 kJ/mol e 55 kJ/mol para cada um dos estágios [47]. Além disso podem se apreciar casos onde as transformações acontecem em duas etapas quando a hematita se encontra na sua forma esferoidal, ocorrendo na sequência de Fe₂O₃, Fe₃O₄ e Fe sem uma fase intermediária FeO; com energias de ativação nas faixas de 75–245 kJ/mol e 15-172 kJ/mol para cada uma das fases [48].

Ajersch et al [49] estudaram os efeitos da temperatura e da composição da atmosfera externa na taxa de redução de dois tipos diferentes de pelotas compostas, contendo minério de ferro e carvão vegetal ou coque na faixa de 900°C até 1200°C.

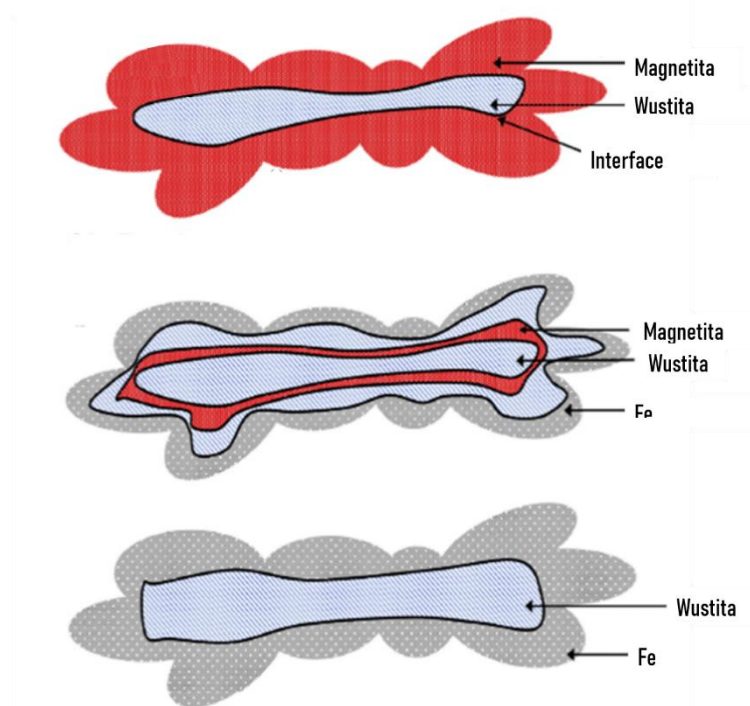
As frações de redução foram calculados a partir da fração de oxigênio removido das pelotas com a análise dos gases. Observou-se que a taxa de reação aumentava, com o aumento da temperatura, diminuição da vazão de N_2 e utilizando atmosfera de CO. A reação de Boudouard foi provavelmente a etapa controladora da redução sólida para a faixa de temperatura investigada, assim o aporte térmico da gaseificação altamente endotérmica poderia desempenhar um importante papel no processo. O mecanismo de reação mais importante das pelotas seria a reação via intermediários gasosos. Energias de ativação de 117 kJ/mol e 100 kJ/mol foram obtidas para a pelota com finos de carvão e carvão mineral respectivamente. Estas energias são menores que a maioria dos valores encontrados em trabalhos de redução de minério de ferro controlados pela reação de Boudouard, possivelmente pelo aumento das dificuldades de fornecimento de energia térmica para esta reação nas temperaturas mais altas e, também, para eventuais mudanças estruturais na pelota. Apesar de haver um favorecimento termodinâmico à estabilidade do CO, nas temperaturas em torno de 900°C, a cinética da reação da gaseificação (Boudouard) é, em geral, relativamente lenta, sendo registradas análises que indiquem ainda a existência de CO_2 nessas temperaturas.

A reação sólido-sólido propriamente dita, ou seja, entre as partículas de carbono e as de óxido de ferro, ocorre em escala reduzida, podendo ser desprezada. Este modelo, que se caracteriza pela formação de ferro metálico simultaneamente em todos os pontos do aglomerado como a apresentado na Figura 16, ganha importância prática quando se verifica (dependendo também de outros fatores, como, por exemplo, o tipo de atmosfera, traduzida pela quantidade de CO e CO_2) a possibilidade de obtenção de altos índices de metalização (>90%) em apenas 5 minutos e a coexistência de diferentes fases do óxido de ferro em diferentes fases da reação de redução [50].

Os pequenos percursos entre as partículas de minério e a fase carbonácea facilitam significativamente os mecanismos de transporte das fases gasosas, conjugados com a reatividade da substância que contém o carbono, explicando satisfatoriamente as altas velocidades globais de redução. Cabe, ainda frisar que a busca de uma tecnologia capaz de realizar eficientemente esse tipo de redução se justifica plenamente, tendo em vista sua cinética favorável sugerir, em consequência, expressivos índices de produtividade. Sendo a reação de gaseificação do carbono a

etapa controladora da velocidade de redução, até temperaturas de cerca de 1200°C, o suprimento de calor para esta reação, altamente endotérmica, é de fundamental importância para dar continuidade ao processo de auto redução [51].

Figura 16. Mecanismo de reação de redução com a coexistência de fases de redução.



Fonte: Adaptado de H. Chen, (2015)

Considera-se consenso, pela maioria dos autores, o fato de a cinética global da reação ser controlada pela reação de gaseificação do carbono até temperaturas de cerca de 1200°C. Isto levou à elaboração de modelos químicos, em que as velocidades globais de reação seriam dependentes exclusivamente das velocidades da reação química. Além disso, a elaboração desses modelos mais simples tornou suas aplicações mais fáceis e aumentou o campo de validade dos resultados obtidos. Fruehan [36] afirma que, embora seja aceito que a gaseificação do carbono é a etapa controladora da reação de redução, é preciso investigar até que faixa de temperatura esta hipótese é válida e, mais, que esta faixa é variável de acordo com o tipo de redutor utilizado, dependendo de sua maior ou menor reatividade. E determinou a temperatura média de 1100°C como sendo o limite entre o controle por gaseificação do carbono e o controle misto, influenciado pelas duas reações em cadeia.

Mourão [35] estudou o processo de redução de minérios de hematita sob a forma de aglomerados autorredutores, como pelotas, avaliando as adições de carbonato de sódio e cimento Portland sobre a taxa de reação. Usando pelotas com carvão desvolatilizado foi observado um grande efeito da temperatura sobre a taxa de reação. Os resultados se ajustaram bem a um modelo cinético de primeira ordem com energia de ativação de 226,60 kJ/mol. O tipo de fonte de carbono mostrou uma forte influência sobre a taxa de reação depende da temperatura. A taxa de reação de pelotas com carvão na presença de gás inerte foi menor do que a taxa sem vazão de gás, principalmente quando a reação é mais lenta seja em baixa temperatura ou no final do processo, o que foi atribuído à redução das pressões parciais de CO e CO₂, devido à penetração de gás inerte dentro das pelotas. Experimentos sem gás inerte usando pelotas com coque mostraram que um aumento na taxa global, que ocorre em temperaturas baixas, se deve ao aumento na taxa da reação de Boudouard pelo ferro metálico produzido. A diminuição do tamanho de pelotas com carvão provocou um aumento da taxa de reação global devido ao menor gradiente de temperatura, o que favorece a reação endotérmica de Boudouard [35].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 TRATAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para o presente estudo foram usadas as seguintes matérias primas:

- Concentrado monazítico
- Carvão vegetal
- Coque de petróleo

As matérias primas foram caracterizadas física e quimicamente. A etapa de caracterização física consistiu na análise de distribuição granulométrica, área superficial específica e avaliação morfológica. A caracterização química consistiu na análise química e identificação das fases para o concentrado e análises imediatas para os agentes redutores.

Para determinar a distribuição granulométrica do concentrado foi empregado um granulômetro a laser Helos. Para determinar a composição química do concentrado monazítico foi realizada uma fluorescência de raios X na calibração STD-1 (Standardless) relativa à análise dos elementos químicos compreendidos entre flúor e urânio. Na determinação das fases presentes foi realizada uma difração de raios X com difratômetro Shimadzu XDR 600, com radiação Co K α , varredura de 1°/min no intervalo de 2 θ de 10° até 80°. Para analisar a morfologia e estrutura dos materiais foi usado um microscópio eletrônico de varredura Cambridge Stereoscan 440, com detector de elétrons secundários (ETD) e elétrons retro espalhados (vCD) acoplado a um espectrômetro de raios X de energia dispersiva (ESD) para a determinação da composição química das amostras. Todas as amostras analisadas por MEV foram recobertas com ouro.

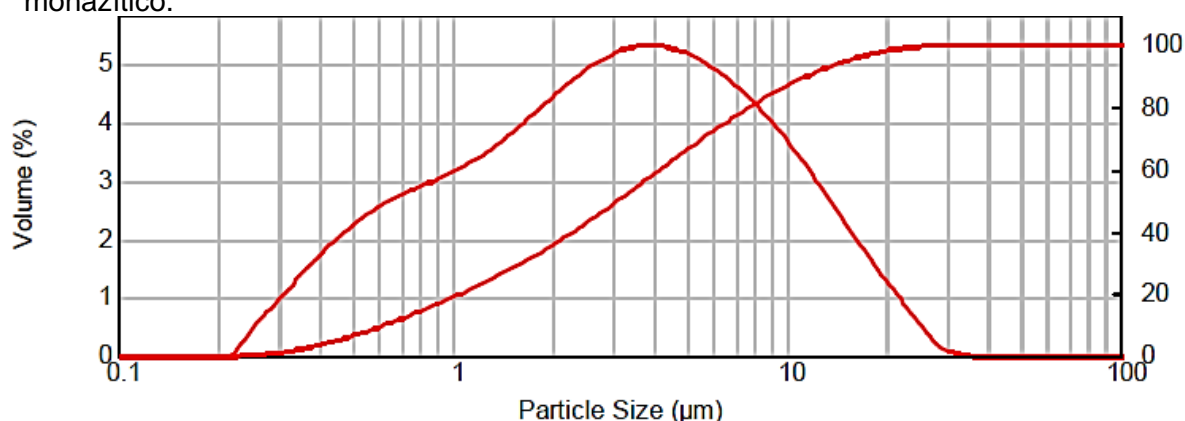
A análise para a determinação de cinzas dos agentes redutores foi feita de acordo com a norma ASTM D3174-11 "*Standard Test Method for Ash in the Analysis of Coal and Coke from Coal*". Para a determinação de umidade, tanto do concentrado quanto dos redutores, foi usada a norma ASTM D3173-11 "*Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke*". E para determinar o teor de voláteis a norma ASTM D3175-11 "*Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke*".

4.1.1 Concentrado monazítico

O concentrado monazítico foi fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. Ele é gerado no processo de beneficiamento do minério, proveniente da etapa de flotação¹. Foram peneirados dez (10) kg do material em malha -50# da série Tyler e homogeneizado por meio de pilha Chevron com redistribuição das pontas. Uma amostra representativa de 1 kg foi coletada da pilha a qual foi usada posteriormente nos ensaios.

Na Figura 17 apresenta-se a distribuição granulométrica do concentrado o qual possui diâmetros D10, D50 e D90 de 0,624 μm , 3,119 μm e 11,402 μm , respectivamente.

Figura 17. Distribuição granulométrica e porcentagem acumulada do concentrado monazítico.



Fonte: Autor

Na Tabela 8 pode se observar a composição química do concentrado monazítico recebido.

Tabela 8. Composição química do concentrado monazítico.

Composição química (%)											
Fe	P	Ce	La	Nd	Al	Si	Ti	Mn	Ba	Nb	Mg
59,25	8,93	5,75	3,96	3,57	2,96	2,39	3,00	3,32	1,99	1,27	0,80
S	Pr	Sr	Ca	Th	Zn	Pb	Cl	K	Y	Zr	Mo
0,44	0,40	0,54	0,37	0,24	0,16	0,19	0,15	0,11	0,09	0,07	0,04

Fonte: Autor

¹ Processo de concentração: moagem a úmido, separação magnética, deslamagem e flotação

A composição química foi normalizada excluindo os valores de perda ao fogo já que o concentrado ia ser calcinado posteriormente. Note-se que ferro e fósforo os principais elementos presentes com porcentagens de 59,25% e 8,93% respectivamente; assim como a presença de terras raras em menor proporção.

Foram calcinados 500 gramas do material a 1200°C por 2 horas com fluxo de argônio em forno elétrico tubular marca Grion mostrado na Figura 18, nesta calcinação praticamente toda a água de hidratação, água livre e enxofre presente são eliminados.

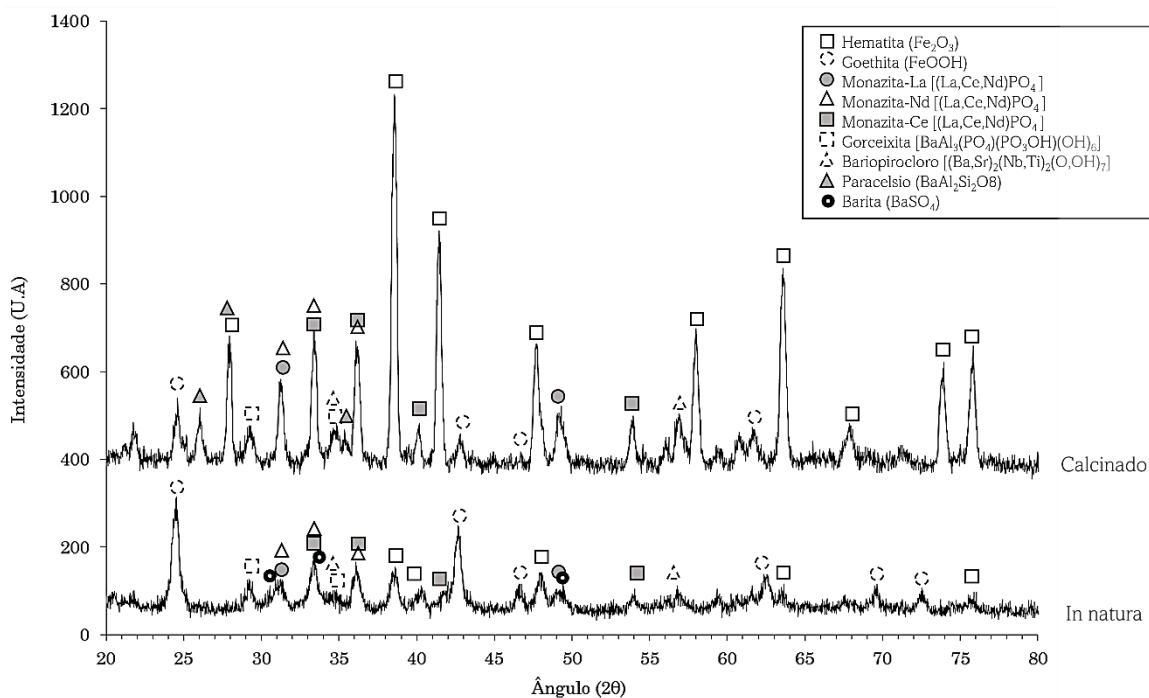
Figura 18. Forno elétrico tubular Grion utilizado para a calcinação da monazita e a desvolatilização dos redutores.



Fonte: Autor

Na Figura 19 são apresentados os difratogramas do concentrado como recebido (*In natura*) e depois de calcinado. Observa-se que no concentrado *In natura* o ferro se encontra na forma de hematita (Fe_2O_3) e goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$). Já no concentrado calcinado a maior parte do ferro está presente como hematita, mas também é possível observar alguns picos da goethita que não decompôs a hematita provavelmente porque o tempo de calcinação não foi o suficiente. As terras raras junto com o tório permaneceram como monazita $(\text{Ce,La,Nd,Th,Pr,Y})\text{PO}_4$.

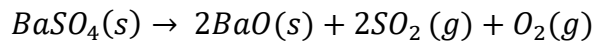
Figura 19. Difração de raios-X do concentrado monazítico antes e após calcinação a 1200°C por 2 horas.



Fonte: Autor

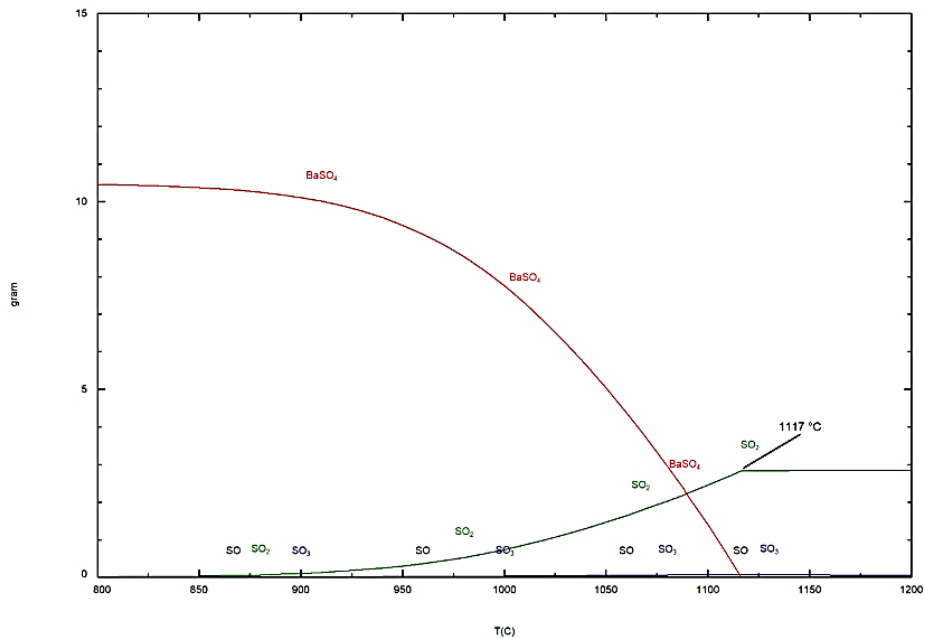
Foram também identificadas fases com bário como a barita (BaSO_4), gorceixita ($\text{BaAl}_3\text{PO}_4\text{PO}_3\text{OH}\cdot(\text{OH})_6$) e bariopirocloro ($(\text{Ba,Sr})_2(\text{Nb,Ti})_2(\text{O,OH})_7$), principal fonte de nióbio. Após a calcinação presume-se que o bariopirocloro e a gorceixita desidrataram, Ferreira Neto [52] mostra esses dois compostos desidratados após calcinação de concentrado de nióbio a 900°C e Kresten et al [53] falam de desidratação da gorceixita a 602°C. Acredita-se que a barita presente no concentrado decompõe, pois foram identificadas duas novas fases com bário, o óxido de bário (BaO) e paracelsio ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), sendo este último um silicato aluminato de bário resultado de uma série de reações que aconteceram durante a calcinação.

Mohazzabi et al [54] estudaram a decomposição da barita e determinaram que acima de 1149°C acontece a Reação (17) que resulta na formação de óxido de bário (BaO) e enxofre na forma gasosa (SO_2). A reação é mostrada na simulação em atmosfera inerte da Figura 20 na qual se observa a decomposição completa da barita ao redor dos 1117°C. A simulação foi executada no software FactSage® utilizando as bases de dados FSstel 7.3, FToxid 7.3 e FactPS 7.3. Além disso, foi realizada análise química do concentrado calcinado e não foram encontrados rastros de enxofre.



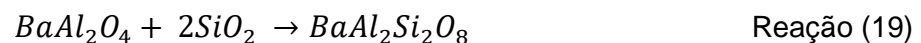
Reação (17)

Figura 20. Simulação da decomposição da barita em atmosfera inerte, realizada em software FactSage®.



Fonte: Autor

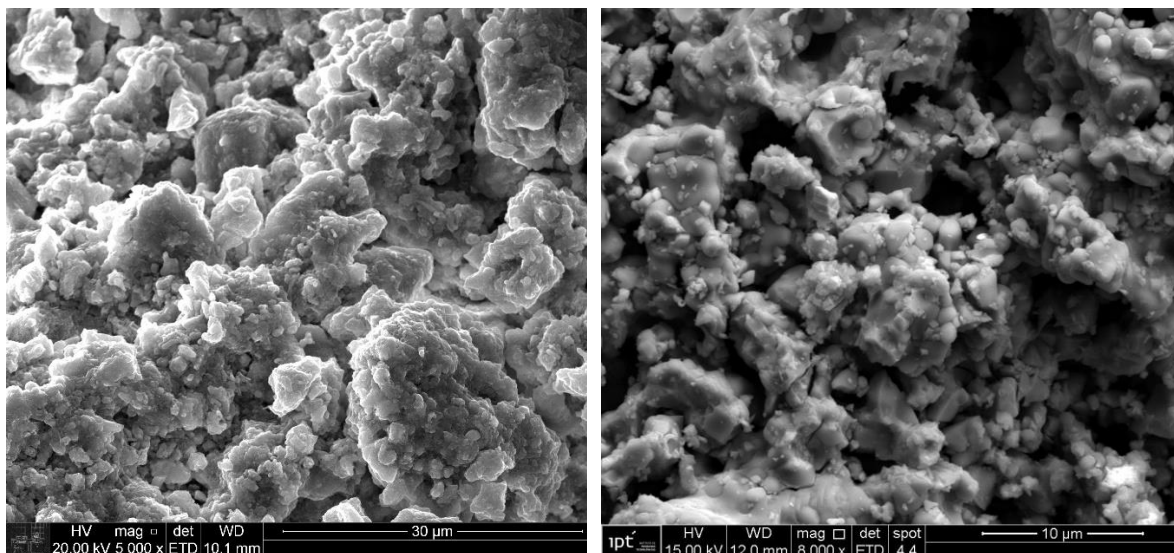
López-Badillo et al [55] sugerem o BaO, Al₂O₃ e SiO₂ como possíveis precursores da formação do paracelsio, pois termodinamicamente é possível que o óxido de bário reaja com a alumina formando um aluminato de bário a 700°C como mostrado na Reação (18) e subsequentemente este composto reaja com a sílica a 900°C como na Reação (19) formando o alumino silicato de bário encontrado na difração de raios-X após a calcinação.



A Figura 21 mostra as partículas do material seco a 100°C (a) e do calcinado a 1200°C (b). Observa-se que as partículas do concentrado calcinado quando comparadas com as partículas do concentrado seco apresentam uma aparência mais definida, apresentando bordas menos irregulares e tornando viável a identificação de alguns grãos. Isto possivelmente pela desidratação das diferentes

fases do concentrado, como no caso da goethita ter se transformado em hematita. O concentrado calcinado apresenta um maior contraste entre as partículas maiores cinzas e as partículas menores mais claras aderidas nelas.

Figura 21.. Imagem de elétrons secundários. (a) Concentrado monazítico seco a 100°C/24 horas. (b) Concentrado monazítico calcinado a 1200°C/2 horas.



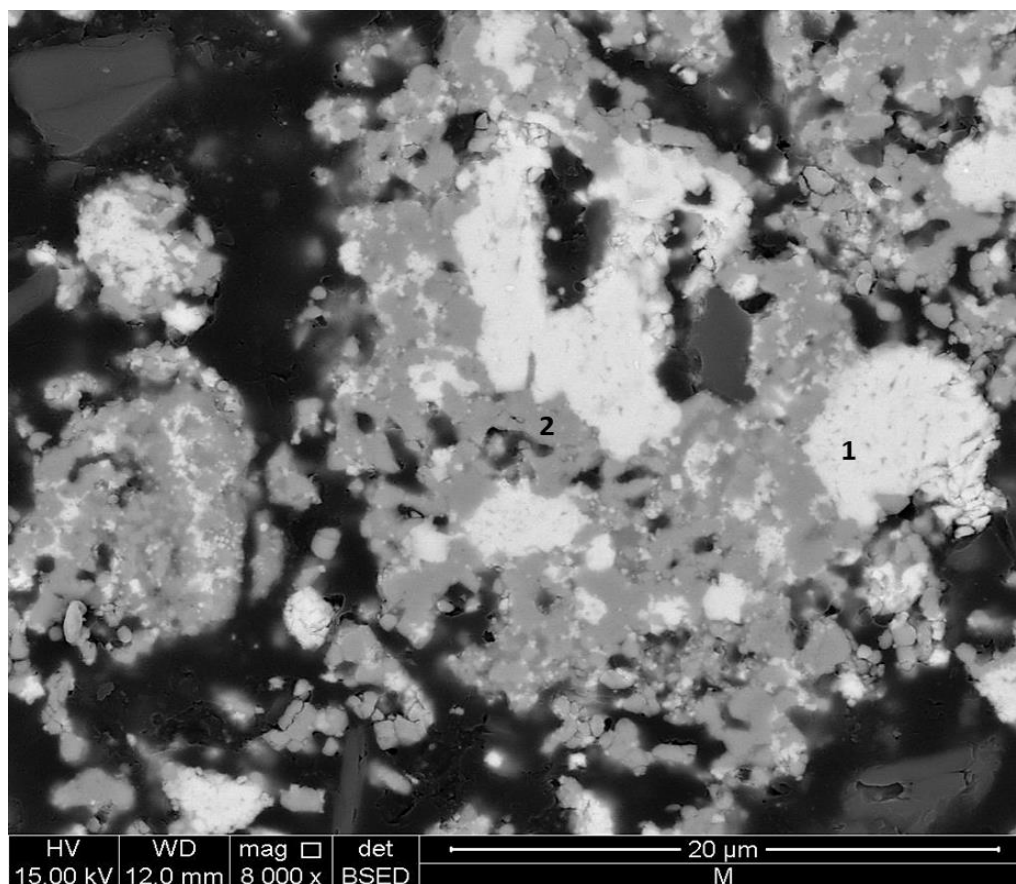
(a)

(b)

Fonte: Autor

Na Figura 22 é possível observar com maior detalhe as partículas da amostra com seção polida do concentrado calcinado descritas anteriormente, no qual pode-se identificar dois tipos de partículas: Umas mais escuras, com baixo teor de elementos pesados (rica em ferro, por exemplo – Ponto 2) e umas mais claras, com alto teor de elementos pesados (terras raras, por exemplo – Ponto 1). A análise química obtida por EDS (Espectroscopia por Energia Dispersiva) dos dois pontos mostrados na Tabela 9 (espectro do EDS apresentado no Anexo A1) confirmam essa constatação. Portanto, as partículas mais escuras correspondem à hematita obtida durante a calcinação, e as partículas mais claras as quais se encontram espalhadas no concentrado pertencem à monazita.

Figura 22. Imagem de elétrons retroespalhados da amostra polida do concentrado monazítico calcinado a 1200°C/2 horas.



Fonte: Autor

Tabela 9. Composição química por EDS das partículas do concentrado monazítico calcinado a 1200°C/2 horas apresentadas na Figura 22.

Elemento (Atômico %)	Identificação	
	Ponto 2	Ponto 1
Fe	46,97	2,40
O	48,54	61,23
Al	1,15	-
Ti	0,99	-
Mn	2,34	-
P	-	19,60
La	-	6,43
Ce	-	10,32

Fonte: Autor

4.1.2 Agentes redutores

O mesmo procedimento foi adotado para a homogeneização e amostragem do carvão vegetal e o coque de petróleo. Quinhentos (500) g de cada redutor foram desvolatilizados a 1200°C em atmosfera dinâmica de argônio com vazão de 10

NI/min em forno elétrico tubular marca Grion mostrado anteriormente. Foram separadas três amostras de 100 g de cada redutor para adequação de tamanho em moinho de discos. Cada massa de redutor (100 g) foi moída até garantir que quase todo o material ficasse na faixa granulométrica desejada. Os tamanhos de partícula selecionados foram < 0,045 mm (-325#); entre 0,045 mm e 0,075 mm (+325#-200#); e entre 0,075 mm e 0,150 mm (+200#-100#).

Na Tabela 10 são apresentadas as análises imediatas realizadas no coque de petróleo e no carvão vegetal antes e depois da desvolatilização a 1200°C. Observe-se que em ambos os casos não aparece material volátil após o tratamento e, como era de se esperar, a porcentagem de carbono fixo aumentou consideravelmente. Essas quantidades de carbono fixo foram as usadas nos cálculos estequiométricos e cinéticos que serão apresentados posteriormente.

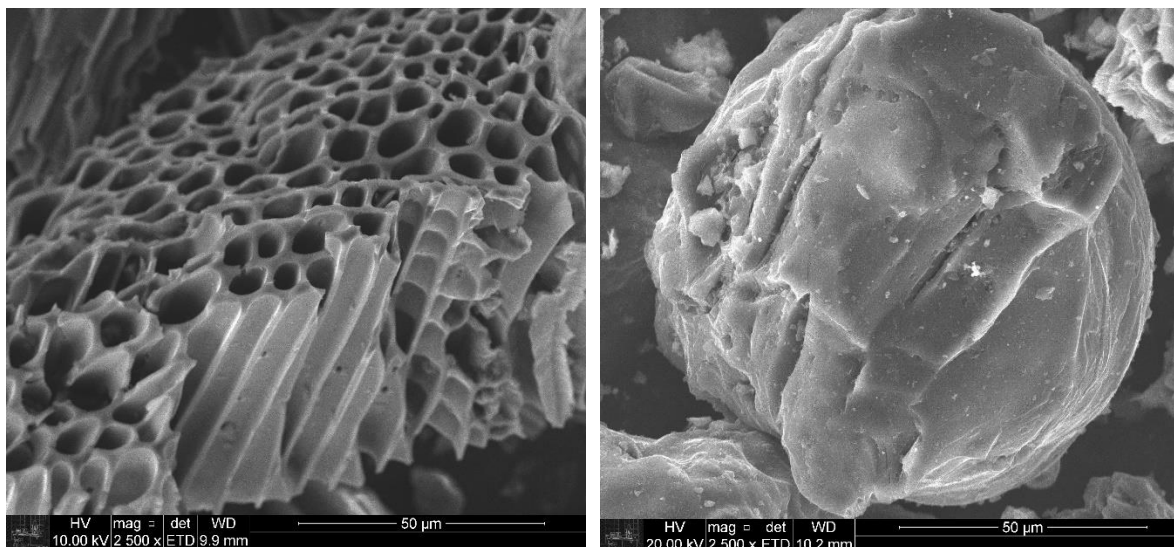
Tabela 10. Análises imediatas do coque de petróleo e do carvão vegetal antes e depois da desvolatilização.

Redutor	Estado	%			
		Umidade	Voláteis	Cinzas	Carbono Fixo
Coque de petróleo	Como recebido	0,6	2,60	0,5	96,6
	Desvolatilizado	-	-	0,51	99,4
Carvão vegetal	Como recebido	5,9	23,10	2,40	74,5
	Desvolatilizado	-	-	3,12	96,8

Fonte: Autor

Na Figura 23 são apresentadas as morfologias das partículas do carvão vegetal e do coque de petróleo. Na Figura 23(a) é possível identificar a estrutura porosa característica de um carvão vegetal a qual lhe confere uma maior área de contato e portanto um aumento da reatividade, e na Figura 23(b) se observa uma partícula bem mais densa que corresponde ao coque de petróleo que foi usado no presente trabalho.

Figura 23. Imagens de elétrons secundários dos redutores desvolatilizados utilizados no estudo. (a) Carvão vegetal. (b) Coque de petróleo.



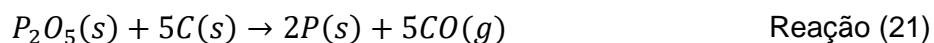
(a)

(b)

Fonte: Autor

4.2 ENSAIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS

Para os cálculos estequiométricos assumiu-se que os óxidos de ferro e fósforo seriam os únicos a serem reduzidos, isto devido à estabilidade dos óxidos e a sua afinidade com o oxigênio acima de 700°C como mostrado na Figura 9. Para facilitar os cálculos, o ferro foi usado na forma de Fe_2O_3 e o fósforo como P_2O_5 . As reações usadas para calcular a quantidade de carbono a ser adicionada foram:



A partir dos cálculos foram adicionados 19,05 g de carvão vegetal desvolatilizados e 18,55 g de coque de petróleo desvolatilizados por cada 100 g de concentrado calcinado.

Os ensaios de redução carbotérmica foram realizados em uma balança termogravimétrica da marca Netzsch e modelo STA409 como apresentado na Figura 24(a). A balança do equipamento tem uma precisão aproximada de 0,01 mg. Os ensaios foram realizados numa atmosfera inerte de argônio com vazão de 150

ml/min e o controle da temperatura é feito por um termopar tipo S (Pt10%Rh-Pt) embutido na haste. Na haste foi colocado um cadinho de alumina de 9 mm de diâmetro e 12 mm de altura como mostrado na Figura 24(b). As massas das cargas acondicionadas dentro do cadinho variaram entre cerca de 300 e 500 mg. O equipamento pertence ao Laboratório de Processos Metalúrgicos (LPM) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

Figura 24. Montagem balança termogravimétrica. (a) Balança. (b) Detalhe da haste.



(a)

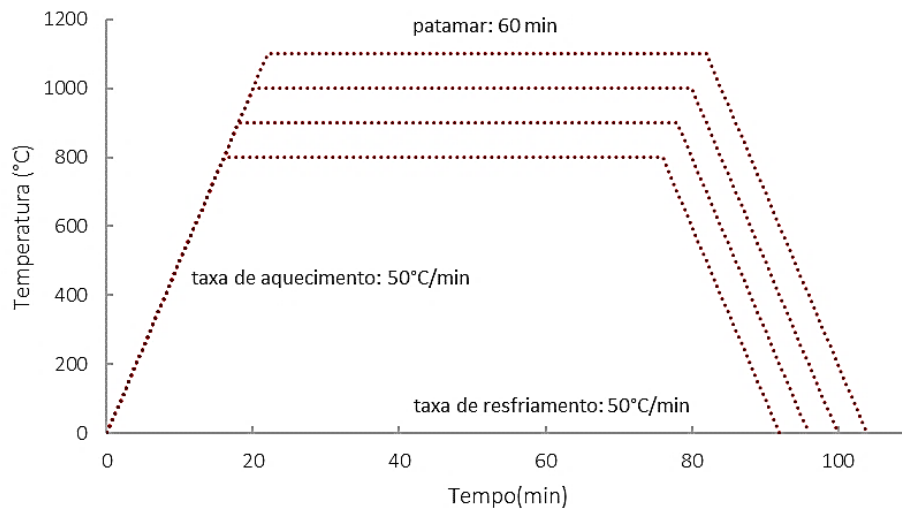


(b)

Fonte: Autor

Os ciclos térmicos realizados nos ensaios são mostrados na Figura 25. consistiram no aquecimento a 50°C/min até as temperaturas estabelecidas, no caso 800°C, 900°C, 1000°C e 1100°C, seguido por um patamar de 1 hora e resfriamento a 50°C/min. Inicialmente 700°C fazia parte das temperaturas de estudo, não entanto não foram observadas perdas de massa nos ensaios realizados com ambos os redutores e nas suas diferentes granulometrias. Sendo assim, as curvas foram omitidas na discussão de resultados e optou-se por 800°C como a temperatura inicial.

Figura 25. Ciclos térmicos dos ensaios nas diferentes temperaturas da redução do concentrado monazítico.



Fonte: Autor

Os produtos dos ensaios em cada temperatura e tipo de redutor foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, e para determinar a composição química foi usado o espectrômetro de raios X de energia dispersiva (ESD). Para a identificação das fases dos produtos em cada temperatura foi realizada uma difração de raios X.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nesse trabalho serão apresentados a partir do efeito na redução carbotérmica das variáveis selecionadas para estudo:

- temperatura,
- tipo de redutor e
- tamanho de partícula do redutor

Essas análises foram realizadas principalmente a partir da perda de massa observada nos ensaios em balança termogravimétrica, os quais foram realizados em duplicata e o grau de reprodutibilidade foi considerado adequado para os objetivos propostos. Também serão apresentados os resultados obtidos por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura após a redução nas diferentes temperaturas. E finalmente serão discutidos os cálculos cinéticos determinados pelo método do ajuste cinético da fração de redução calculada.

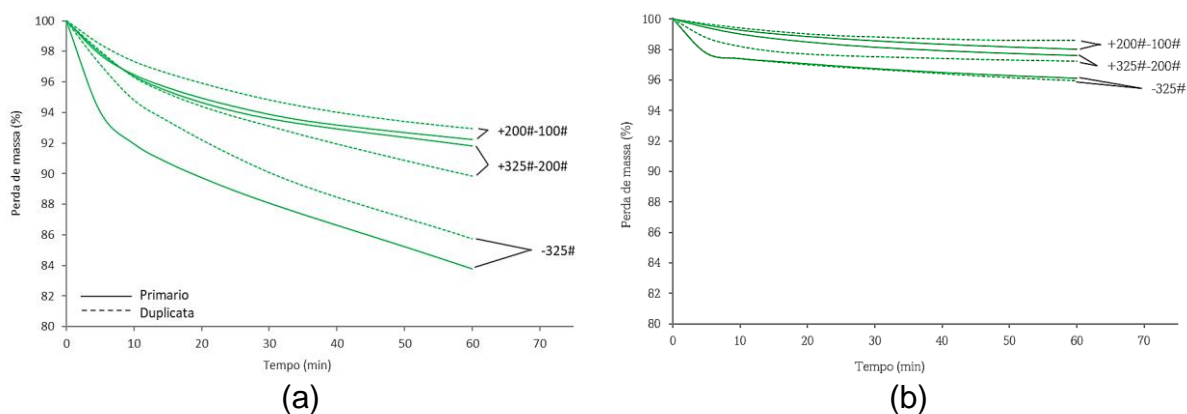
Em todas as curvas de perda de massa foram excluídos os trechos referentes ao aquecimento e apenas são apresentados os intervalos referentes aos trechos isotérmicos. Portanto, o ponto zero “0” do eixo do tempo representa o instante em que é atingida a temperatura do patamar. Apesar da taxa de aquecimento relativamente alta (50 K/min), nos testes a 1100°C as perdas de massa começam alguns minutos (~3 minutos) antes de atingir a temperatura do patamar, pelo qual foi necessário o ajuste do ponto zero “0” para o momento em que começa a perda de massa.

5.1 EFEITO DO REDUTOR E SEU TAMANHO DE PARTÍCULA

Para analisar o efeito do tamanho da partícula dos redutores foram usadas as três frações estabelecidas inicialmente: < 0,045 mm (325#); entre 0,045 mm e 0,075 mm (325# e 200#); e entre 0,075 mm e 0,150 mm (200# e 100#). As faixas granulométricas foram escolhidas de acordo com os tamanhos que diferentes autores utilizaram nos seus trabalhos [35],[52],[56]. Para efeitos de comparação, serão mostrados apenas os ensaios entre 900°C e 1100°C, uma vez que os ensaios a 800°C apresentaram baixas perdas de massa e em consequência uma similaridade no resultado para todas as faixas granulométricas dos redutores.

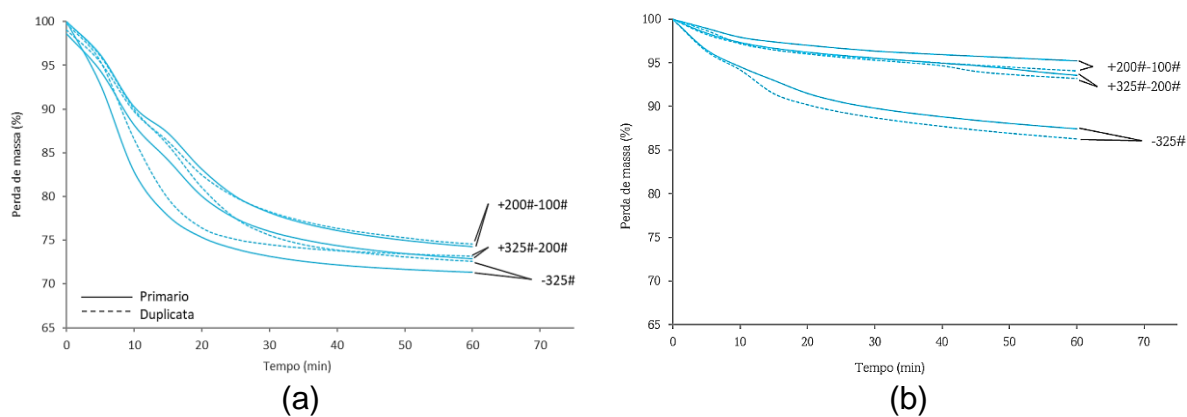
Da Figura 26 até Figura 28 a estão apresentados os gráficos com as curvas da perda de massa entre 900°C e 1100°C, usando carvão vegetal e coque de petróleo como agentes redutores nas diferentes faixas granulométricas. As linhas contínuas representam os primeiros lotes de testes realizados e as linhas tracejadas as suas respectivas duplicatas. Observe-se que nos gráficos em todas as temperaturas (900°C, 1000°C e 1100°C) e usando coque de petróleo há um aumento na velocidade de reação e na perda de massa final conforme diminui o tamanho de partícula do redutor. Por sua parte para os testes com carvão vegetal essa tendência observada minimiza conforme aumenta a temperatura. Assim nos testes a 1100°C o tamanho de partícula do redutor não influencia diretamente na velocidade de reação e nem na perda de massa final.

Figura 26. Curvas de perda de massa da redução carbotérmica do concentrado monazítico a 900°C nas diferentes granulometrias dos redutores. (a) Carvão vegetal como redutor. (b) Coque de petróleo como redutor.



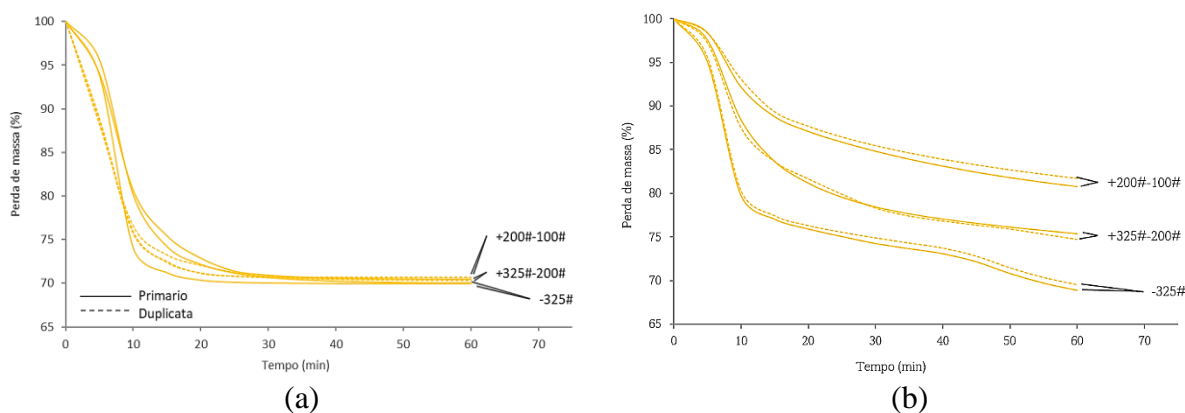
Fonte: Autor

Figura 27. Curvas de perda de massa da redução carbotérmica do concentrado monazítico a 1000°C nas diferentes granulometrias dos redutores. (a) Carvão vegetal como redutor. (b) Coque de petróleo como redutor.



Fonte: Autor

Figura 28. Curvas de perda de massa da redução carbotérmica do concentrado monazítico a 900°C nas diferentes granulometrias dos redutores. (a) Carvão vegetal como redutor. (b) Coque de petróleo como redutor.



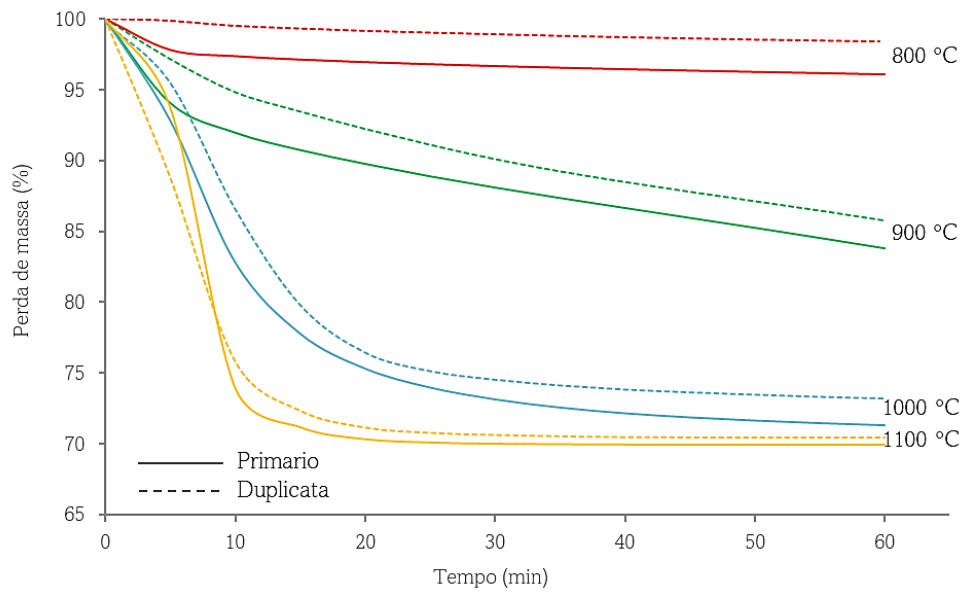
Fonte: Autor

A partir desses resultados também é possível observar que nas três temperaturas e nas três faixas granulométricas dos redutores, os testes com carvão vegetal apresentaram maiores velocidades de reação e maiores perdas de massa final, isso quando comparados com os testes realizados com coque de petróleo. Com exceção dos testes a 1100°C e utilizando a menor faixa granulométrica de ambos os redutores (< 0,045 mm). Nesse caso o teste com carvão vegetal apresenta uma maior velocidade de reação, no entanto a perda de massa final dos dois ficou com valores bem próximos (ao redor de 30% de perda da massa total).

5.2 EFEITO DA TEMPERATURA

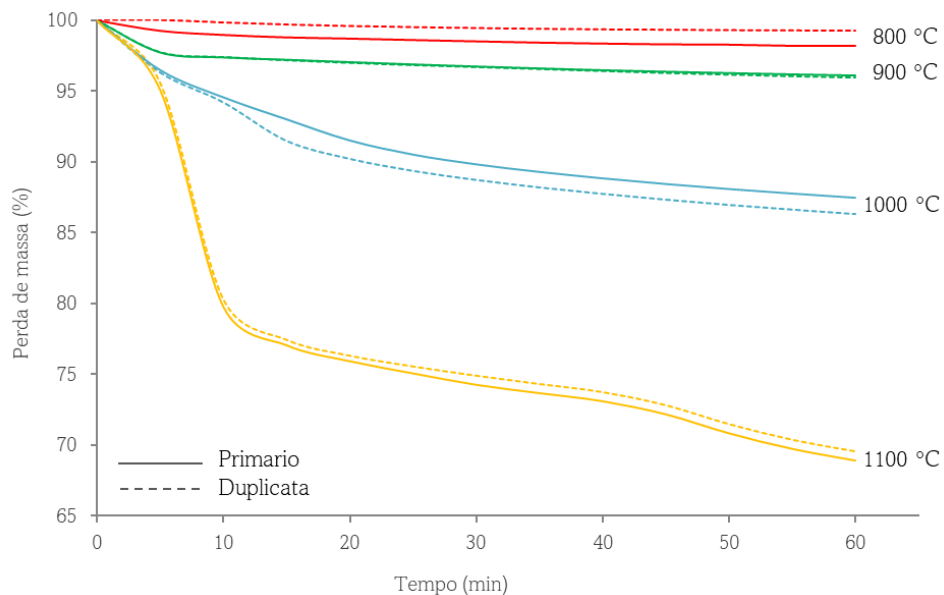
Para analisar o efeito da temperatura e do redutor na redução carbotérmica do concentrado monazítico foi selecionada apenas a fração <0,045 mm (325#) de cada redutor, pois é nessa faixa granulométrica que foram obtidas as maiores perdas de massa em todas as temperaturas para os dois redutores. Na Figura 29 e Figura 30 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios termogravimétricos nas diferentes temperaturas (800°C até 1100°C) usando carvão vegetal e coque de petróleo como agentes redutores, respectivamente. As linhas contínuas representam os primeiros lotes de testes realizados e as linhas tracejadas as suas respectivas duplicatas.

Figura 29. Curvas de perda de massa da redução carbotérmica do concentrado monazítico usando carvão vegetal (<0,045 mm, -325#) como redutor.



Fonte: Autor

Figura 30. Curvas de perda de massa da redução carbotérmica do concentrado monazítico usando coque de petróleo (<0,045 mm, -325#) como redutor.



Fonte: Autor

Observa-se que conforme aumenta a temperatura é possível verificar o incremento na velocidade de perda de massa e em consequência na porcentagem de perda de massa total. Essa ocorrência se acontece para com os dois tipos de

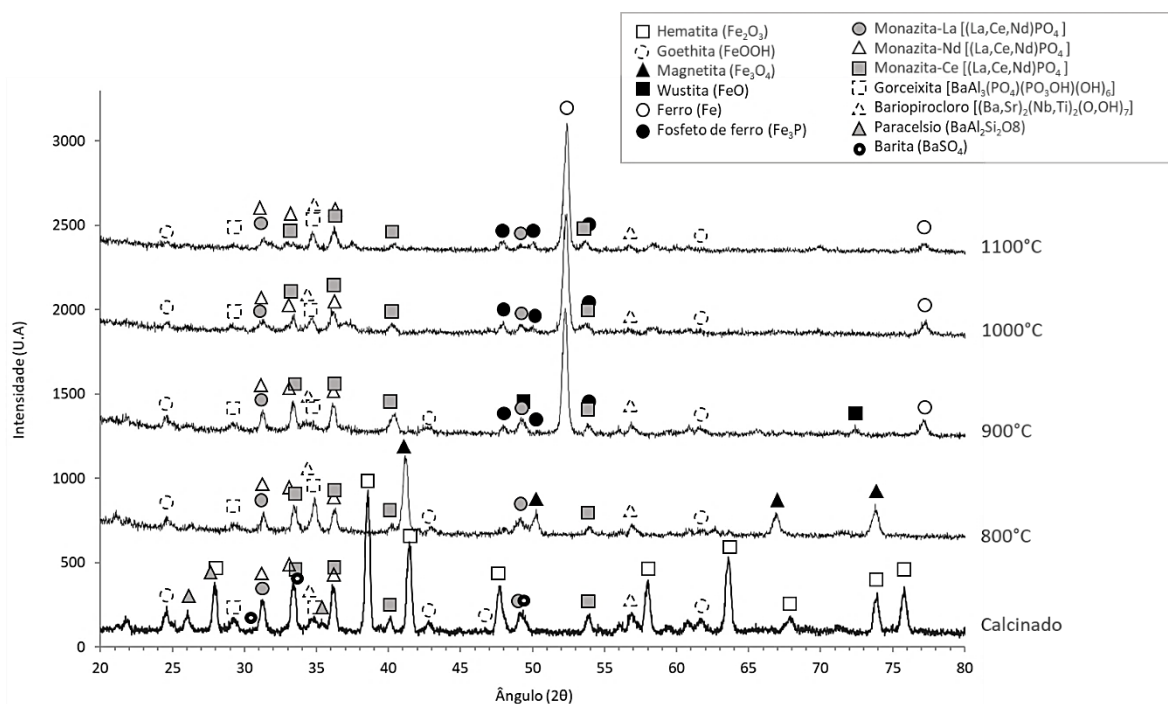
redutores. No entanto os ensaios usando carvão vegetal entre 800°C e 1000°C apresentam maiores velocidades de perda de massa e maiores perdas de massa ao final do ensaio, quando comparados com os ensaios com coque de petróleo. Por sua parte, nos experimentos a 1100°C com os dois redutores, as perdas de massa ao final do ensaio são similares e bem próximas de 30% da massa total inicial. Ainda assim a velocidade de redução usando carvão vegetal é maior, e as curvas de perda de massa estabilizam após os 30 minutos do ensaio. O que sugere uma maior rapidez na redução dos óxidos contidos no concentrado monazítico devido à maior reatividade do carvão vegetal.

No Anexo B1 estão apresentados os gráficos de perda de massa para as demais faixas granulométricas analisadas: entre 0,045 mm e 0,075 mm (325# e 200#); e entre 0,075 mm e 0,150 mm (200# e 100#). É possível observar a mesma tendência no comportamento para os dois redutores quanto a velocidades de perda de massa e perda de massa total.

5.2.1 Caracterização das amostras reduzidas com carvão vegetal

Na Figura 31 são apresentados os difratogramas do concentrado monazítico calcinado e após a redução carbotérmica em diferentes temperaturas usando carvão vegetal como redutor. É possível observar a redução dos óxidos conforme a temperatura é aumentada. No concentrado calcinado a fase predominante com ferro é a hematita (Fe_2O_3), resultado da desidratação da goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) durante a calcinação. A 800°C a hematita é reduzida completamente para magnetita (Fe_3O_4) e a 900°C essa magnetita é reduzida a wustita (FeO) e a ferro metálico (Fe). Além disso, a partir dessa temperatura começa a ser observada a presença de um fosfeto de ferro (Fe_3P) resultado da interação do ferro metálico reduzido e o fósforo presente no concentrado. Nos ensaios a 1000°C e 1100°C apenas são identificados o ferro metálico e o fosfeto de ferro como as fases ferrosas. As demais fases presentes no concentrado calcinado como monazita, bariopirocloro e gorceixita continuam aparecendo nos espectros em todas as temperaturas. Esse fato, junto com a presença do Fe_3P significa que a monazita foi parcialmente reduzida provavelmente a óxido de TR, este composto não foi identificado no difratograma pois os picos do óxido de TR estariam bem próximos aos da monazita ou deve haver uma quantidade abaixo do limite de detecção do equipamento.

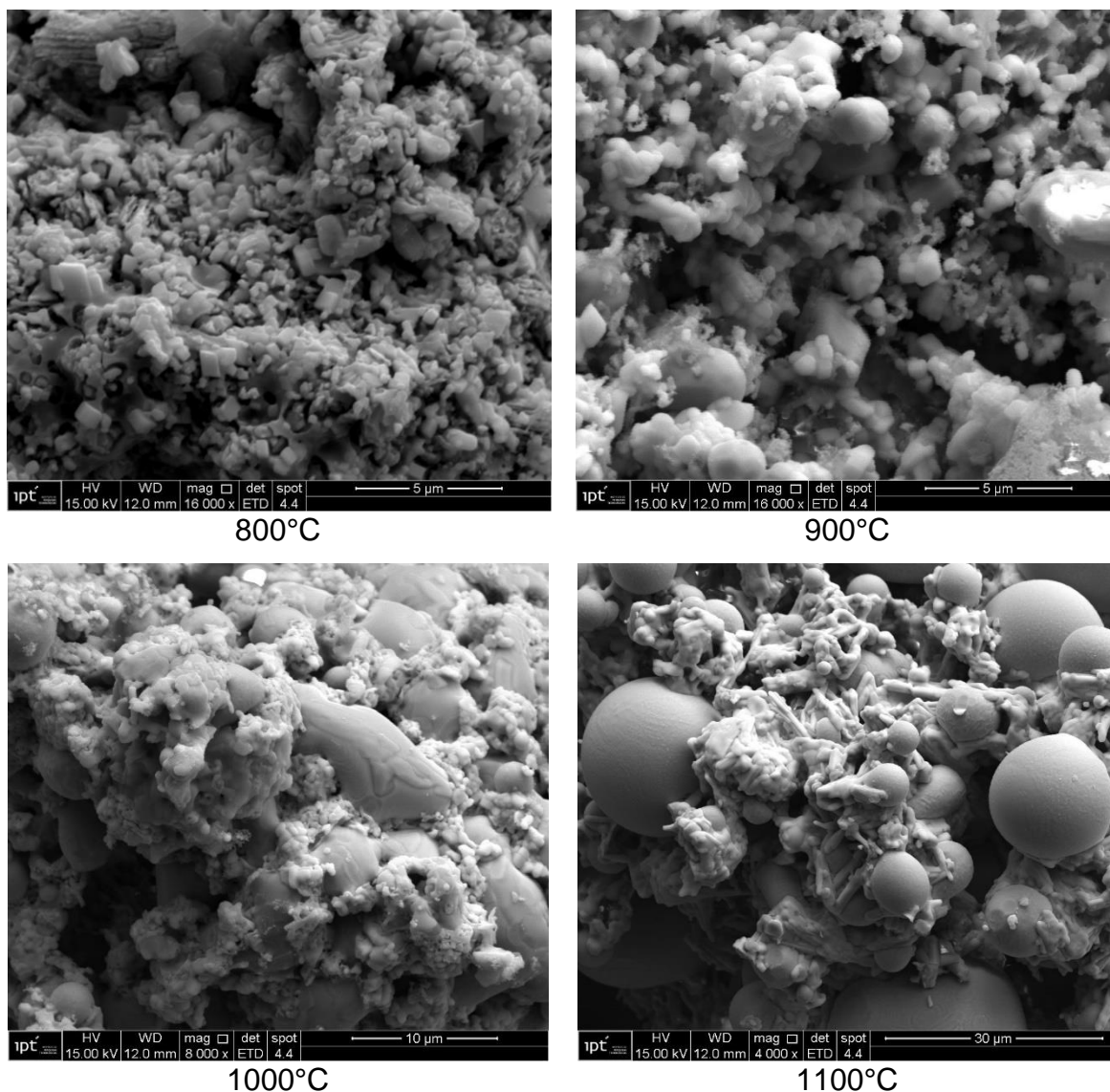
Figura 31. Difração de raios-x da redução carbotérmica do concentrado monazítico em todas as temperaturas usando carvão vegetal como agente redutor.



Fonte: Autor

Na Figura 32 é possível observar as mudanças na morfologia das partículas do concentrado após a redução carbotérmica para cada uma das temperaturas. A 800°C não se observam mudanças significativas na superfície das partículas quando comparado com a imagem do concentrado após a calcinação mostrado na Figura 22. Cabe ressaltar que nos testes a 800°C a hematita reduziu completamente para magnetita, o que resulta na perda teórica de apenas 2,42% do oxigênio contido. A partir de 900°C pode ser observado o início do processo de coalescimento de determinadas zonas no concentrado. A 1000°C fica ainda mais visível que o material que está sendo reduzido está formando duas fases, uma delas sendo a fase coalescida. E é a 1100°C que essas fases são completamente distinguíveis, a fase coalescida encontrasse como esferas de diferentes tamanhos e a outra fase apresenta uma estrutura mais acicular formada por várias partículas.

Figura 32. Imagens de elétrons secundários do concentrado monazítico após redução carbotérmica entre 800°C e 1100°C usando carvão vegetal como redutor.

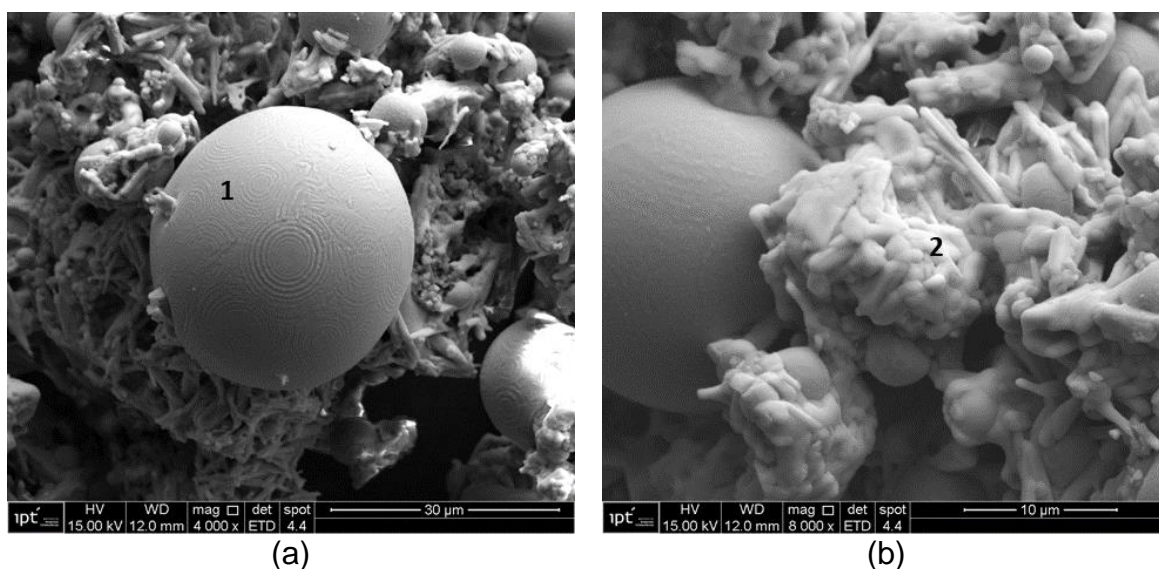


Fonte: Autor

Na Figura 33 são apresentadas duas fases identificadas anteriormente. Na Tabela 11 estão as análises químicas obtidas por EDS e os espectros são mostrados no Anexo A2 para o ponto 1 e 2, respectivamente. A fase esférica coalescida (Figura 33.a) está constituída basicamente por Fe, P e C, possivelmente misturas de ferro alfa e fase líquida do eutético intermetálico de Fe-Fe₃P como mostrado no diagrama de fases do sistema Fe-P da Figura 10. A presença de C possivelmente explique o abaixamento do ponto de fusão da liga para o início do coalescimento a 900°C. A fase com formato acicular (Figura 33.b) está constituída principalmente por elementos de terras raras que sugerem a presença de monazita, no entanto a falta de P na composição química pode estar indicando que esses elementos estão na

forma de óxidos. Anteriormente por meio dos resultados do DRX não foi possível identificar se os elementos de terras raras estão na forma de óxidos pois os picos estariam bem próximos aos da monazita. Outros elementos como O, Nb, Al, Mn, Ca e Ti foram identificados na análise química.

Figura 33. Imagens de elétrons secundários do concentrado monazítico após redução carbotérmica a 1100°C usando carvão vegetal como redutor. (a) Ponto 1. (b) Ponto 2.



Fonte: Autor

Tabela 11. Composição química por EDS das partículas apresentadas na Figura 33.

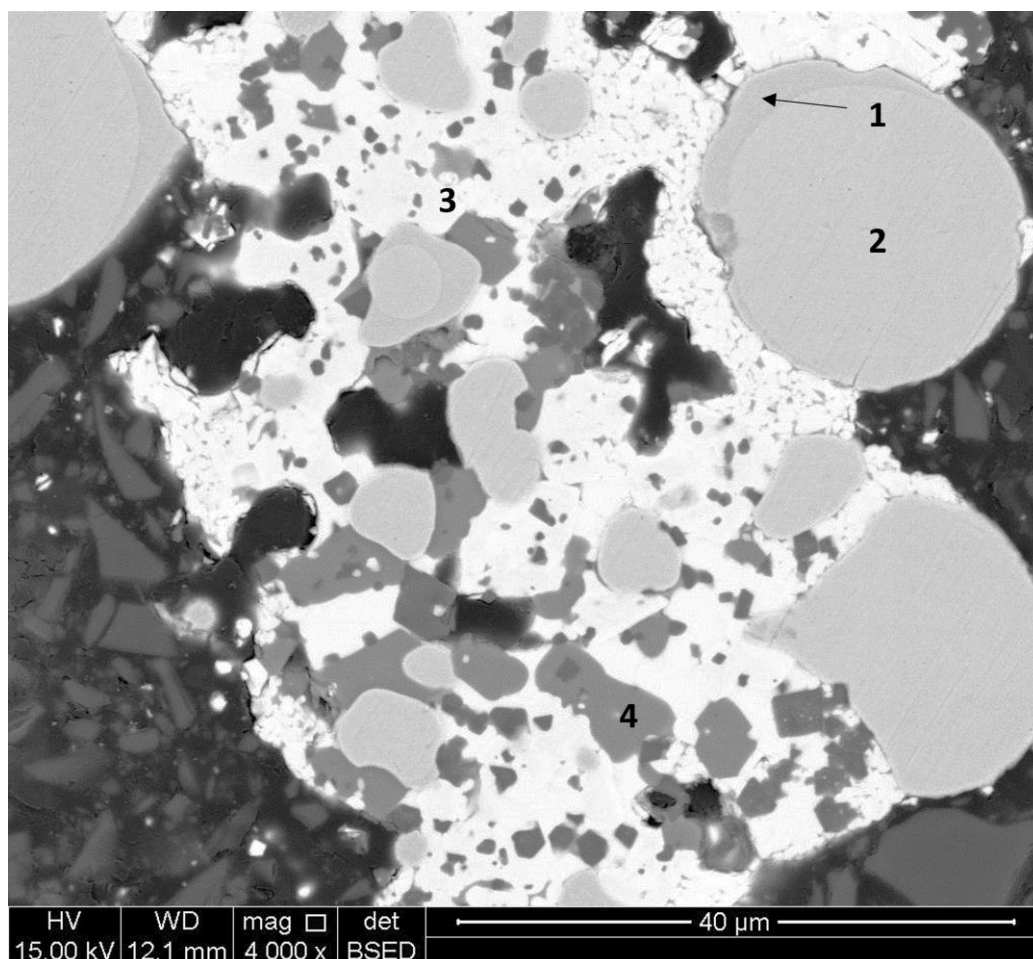
Elemento (Atômico %)	Identificação	
	Ponto 1	Ponto 2
C	9,68	8,55
P	5,35	
Fe	34,96	1,82
O	-	56,40
Al	-	1,82
Si	-	7,73
Ca	-	1,20
Ti	-	1,95
Mn	-	3,88
Nb	-	2,96
La	-	4,17
Ce	-	7,48
Nd	-	2,04

Fonte: Autor

Na Figura 34 é mostrada a superfície polida da amostra do concentrado reduzido a 1100°C e usando carvão vegetal como redutor. na Tabela 12 estão as

análises químicas obtidas por EDS e os espectros são apresentados do Anexo A3 para os pontos 1, 2, 3 e 4, respectivamente.

Figura 34. Imagens de elétrons retroespalhados da amostra polida do concentrado monazítico após redução carbotérmica a 1100°C usando carvão vegetal como redutor.



Fonte: Autor

Nas partículas esféricas é possível observar uma interface entre a superfície da esfera (zona mais escura, ponto 1) e o seu interior (zona mais clara, ponto 2). Na análise química as duas fases estão constituídas basicamente por Fe, P e C. As porcentagens de P aumentam superfície da esfera para o interior. A porcentagem atômica de 15,40% de P na superfície das esferas encontrasse próximo do ponto eutético intermetálico de Fe-Fe₃P mostrada no diagrama de fases do sistema Fe-P da Figura 10. Além das esferas são identificadas duas zonas, uma esbranquiçada bem mais abundante distribuída em pequenas partículas (ponto 3) e uma outra cinza (ponto 4). O ponto 3 está constituído principalmente pelos elementos O, Ce, Nb, Ti, P e Al, que sugerem a presença de monazita e possivelmente bariopirocloro. O ponto

4 apresenta elementos como Mn, Ti, O, Fe e Al, podendo ser uma fase intermetálica formada a 1100°C por esses elementos.

Tabela 12. Composição química por EDS da amostra polida apresentadas na Figura 34..

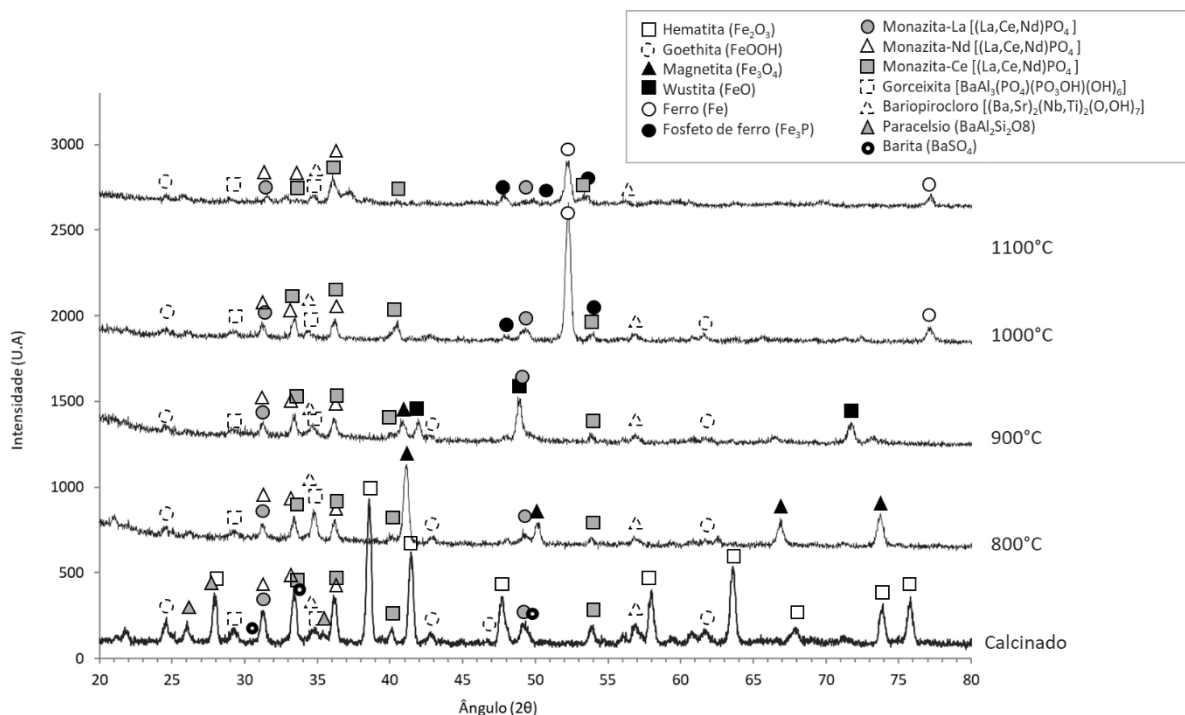
Elemento (Atômico %)	Identificação			
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
C	11,33	12,39	11,73	7,16
P	15,40	3,64	3,31	-
Fe	73,26	83,96	-	1,80
O	-	-	57,80	46,85
Al	-	-	3,46	3,63
Ti	-	-	5,93	13,05
Mn	-	-	5,02	22,61
Nb	-	-	7,19	-
Ce	-	-	5,55	-
Mg	-	-	-	4,91
V	-	-	-	-

Fonte: Autor

5.2.2 Caracterização das amostras reduzidas com coque de petróleo

Na Figura 35 são apresentados os difratogramas do concentrado monazítico calcinado e após a redução carbotérmica em diferentes temperaturas usando coque de petróleo como redutor. É possível observar a redução dos óxidos conforme aumenta a temperatura. Inicialmente a fase predominante com ferro é a hematita (Fe_2O_3). A 800°C a hematita reduz completamente para magnetita (Fe_3O_4) e nos testes a 900°C essa magnetita reduz parcialmente em wustita (FeO) e ficando uma parte ainda remanescente de magnetita. A partir de 1000°C começa a ser identificado um fosfeto de ferro (Fe_3P) resultado da interação do ferro metálico reduzido e o fósforo presente no concentrado. No teste a 1100°C foram identificados também o ferro metálico e o fosfeto de ferro como as fases ferrosas, no entanto a intensidade do pico do ferro diminui consideravelmente quando comparada à da temperatura anterior.

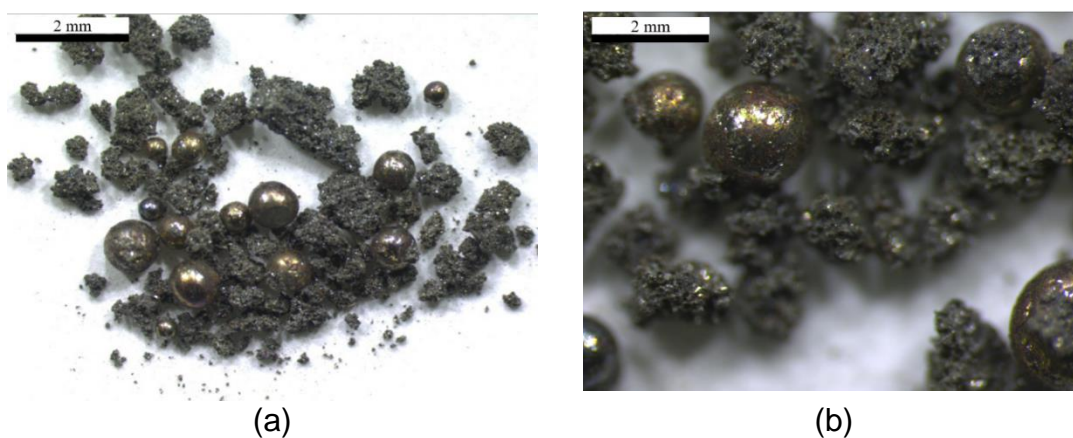
Figura 35. Difração de raios-x da redução carbotérmica do concentrado monazítico em todas as temperaturas usando coque de petróleo como agente redutor.



Fonte: Autor

Após o ensaio de redução nessa temperatura foram observadas a olho nu esferas metálicas de até 2 mm como as mostradas na Figura 36. As esferas foram retiradas manualmente do concentrado reduzido para preparar a pastilha da análise de DRX.

Figura 36. Imagens obtidas no microscópio estereoscópico do concentrado monazítico após o teste a 1100°C usando coque de petróleo como redutor.

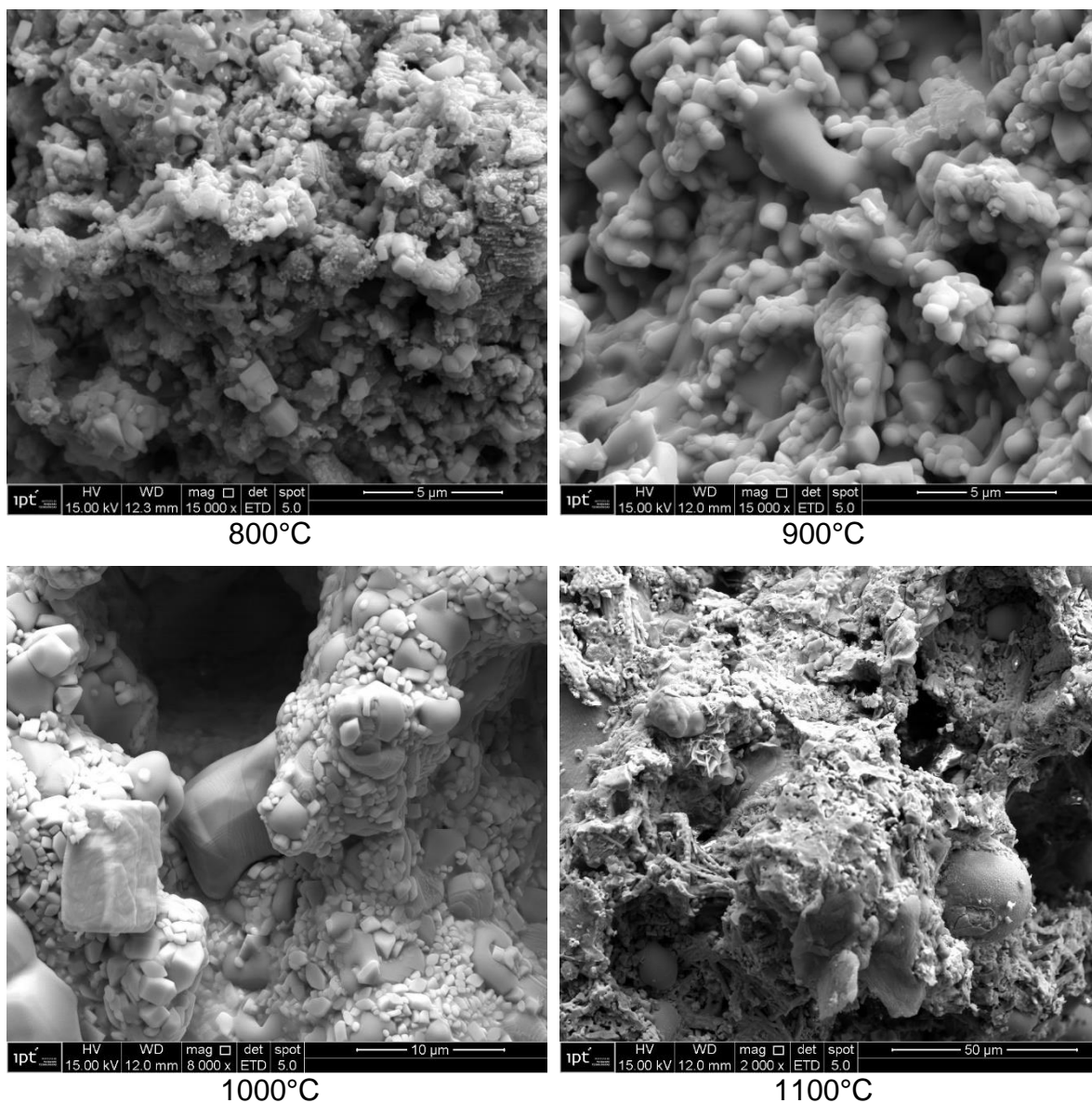


Fonte: Autor

Presume-se que a maior porcentagem de ferro está nas esferas e que o concentrado apresenta uma porcentagem baixa. As demais fases presentes no concentrado calcinado como monazita, bariopirocloro e gorceixita continuam aparecendo nos espectros em todas as temperaturas. Esse fato, junto com a presença do Fe_3P significa que a monazita foi parcialmente reduzida provavelmente a óxido de TR, este composto não foi identificado no difratograma pois os picos do óxido de TR estariam bem próximos aos da monazita ou deve haver uma quantidade abaixo do limite de detecção do equipamento.

Nas Figura 37 é possível observar as mudanças na morfologia das partículas do concentrado após a redução carbotérmica para cada uma das temperaturas. Os testes a 800°C não apresentam mudanças significativas na superfície das partículas quando comparado com a imagem do concentrado após a calcinação mostrado na Figura 22, e nem com a reduzida com carvão vegetal na mesma temperatura da Figura 32. A partir de 900°C pode ser observado o início do processo de coalescimento de determinadas zonas no concentrado. São identificadas zonas mais lisas com pequenas partículas incrustadas ao redor. A 1000°C fica ainda mais visível que o material que está sendo reduzido está formando duas fases, uma delas sendo a fase coalescida e a outra caracterizada por pequenos grãos aglomerados. A 1100°C não é possível enxergar tantas esferas como aconteceu com carvão vegetal, a fase predominante no material é aquela que apresenta uma estrutura mais granulada.

Figura 37. Imagens de elétrons secundários do concentrado monazítico após redução carbotérmica entre 800°C e 1100°C usando coque de petróleo como redutor.

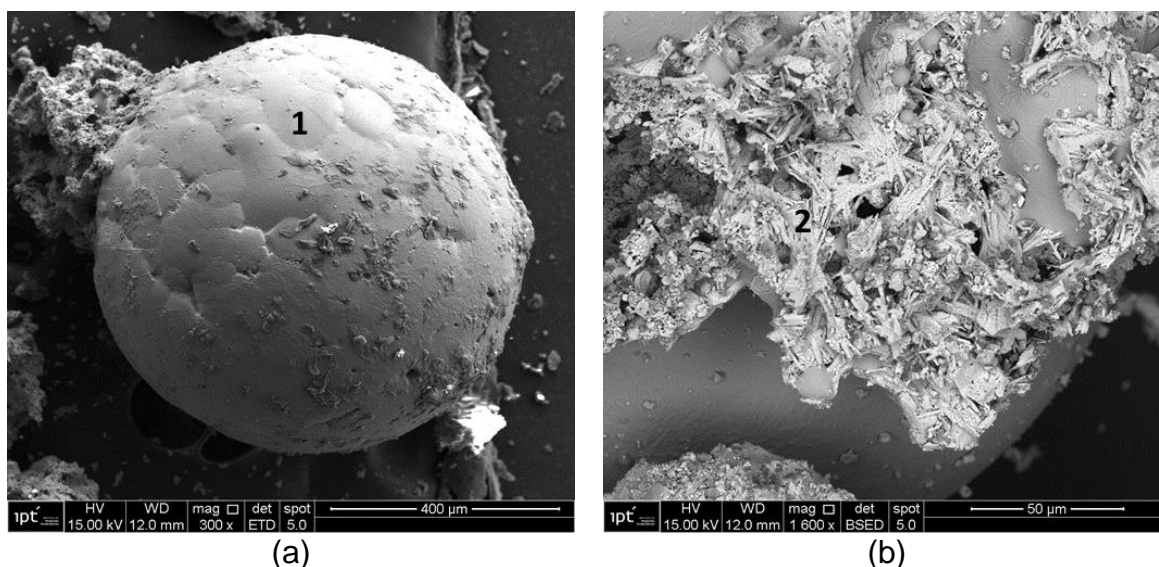


Fonte: Autor

Na Figura 38 são apresentadas as fases identificadas anteriormente. Na Tabela 13 estão as análises químicas obtidas por EDS e os espectros são mostrados no Anexo A4 para o ponto 1 e 2, respectivamente. A fase esférica coalescida (Figura 38.a) está constituída basicamente por Fe, P, Mn e C, possivelmente misturas de ferro alfa e fase líquida do eutético intermetálico de Fe-Fe₃P como mostrado no diagrama de fases do sistema Fe-P da Figura 10. A presença de C e Mn possivelmente explique o ponto de fusão da liga para o início do coalescimento a 900°C. A fase com formato acicular (Figura 38 b) está constituída principalmente por

P e elementos de terras raras que sugerem a presença de monazita. Outros elementos nessa fase como O, Nb, Ba, Si, e Fe podem indicar a presença de bariopirocloro e gorceixita.

Figura 38. Imagens de elétrons secundários do concentrado monazítico após redução carbotérmica a 1100°C usando coque de petróleo como redutor. (a) Ponto 1. (b) Ponto 2.



Fonte: Autor

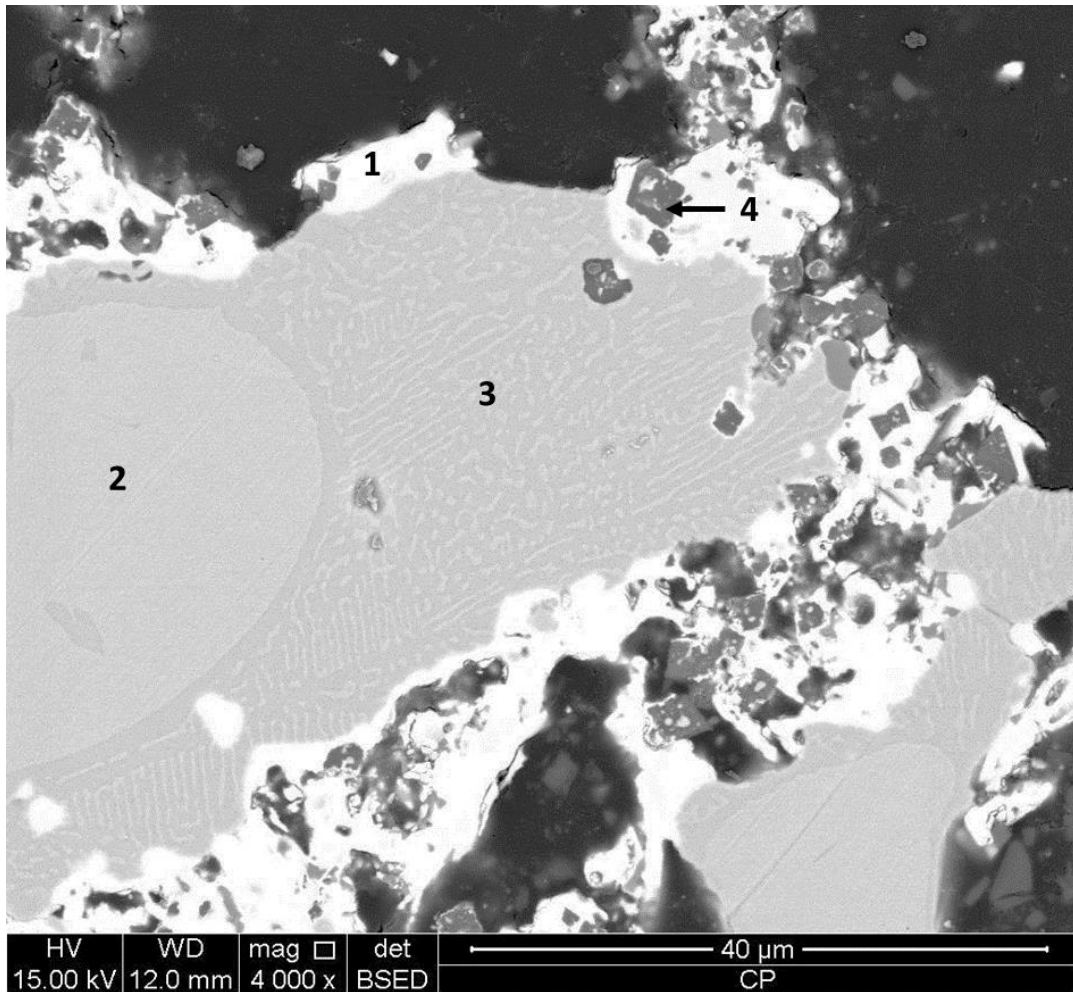
Tabela 13. Composição química por EDS das partículas apresentadas na Figura 38.

Elemento (Atômico %)	Identificação	
	Ponto 1	Ponto 2
C	31,19	8,31
P	10,12	2,32
Mn	2,80	-
Fe	52,43	3,43
Nb	3,46	-
O	-	57,08
Si	-	10,02
Ca	-	1,12
Ba	-	1,30
La	-	5,80
Ce	-	8,49

Fonte: Autor

Na Figura 39 é mostrada a superfície polida da amostra do concentrado reduzido a 1100°C e usando coque de petróleo como redutor. Na Tabela 14 estão as análises químicas obtidas por EDS e os espectros são apresentados do Anexo A5 para os pontos 1, 2, e 3, respectivamente.

Figura 39. Imagens de elétrons retroespalhados da amostra polida do concentrado monazítico após redução carbotérmica a 1100°C usando coque de petróleo como redutor.



Fonte: Autor

Tabela 14. Composição química por EDS das partículas apresentadas na Figura 39.

Elemento (Atômico %)	Identificação		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
P	6,00	3,94	18,20
Fe	6,73	96,06	80,53
Mn	2,09	-	1,28
C	11,32	-	-
O	49,07	-	-
Si	7,83	-	-
Ca	1,18	-	-
La	4,96	-	-
Ce	8,89	-	-
Nd	1,93	-	-

Fonte: Autor

Nas partículas esféricas é possível observar uma interface entre a superfície da esfera (zona mais escura, ponto 3) e o seu interior (zona mais clara, ponto 2). Na análise química as duas fases estão constituídas basicamente por Fe e P. As quantidades de P diminuem da superfície da esfera para o interior. A porcentagem atômica de 18,20% de P na superfície das esferas encontrasse próximo do ponto eutético intermetálico de Fe-Fe₃P mostrada no diagrama de fases do sistema Fe-P da Figura 10. Note-se que a zona que apresenta a fase eutética das esferas é consideravelmente maior quando comparada a observada nas esferas a 1100°C com carvão vegetal. Além das esferas são identificadas duas zonas, uma esbranquiçada (ponto 1) e uma outra cinza (ponto 4). O ponto 1 está constituído principalmente pelos elementos de terras raras (Ce, La, Nd), Si, P e Ca, que sugerem a presença de monazita e possivelmente gorceixita. O ponto 4 não foi identificado quimicamente.

5.3 CÁLCULOS CINÉTICOS

Os cálculos da fração de redução foram realizados com as perdas de massa experimentais totais que aconteceram no trecho isotérmico e a máxima perda de massa possível pela redução dos óxidos redutíveis nas temperaturas do trabalho. A seguir são apresentadas as equações utilizadas para o cálculo da fração de reação:

$$\alpha = \frac{\Delta m_{exp}}{\Delta m_{m\acute{a}x}} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde α é a fração de redução, Δm_{exp} a perda de massa experimental, e $\Delta m_{m\acute{a}x}$ a perda máxima possível. Para calcular a máxima perda de massa possível e determinar a fração de reação foi considerado o seguinte:

$$\Delta m_{m\acute{a}x} (g) = \text{Massa inicial} - \text{Massa final} \quad \text{Equação (2)}$$

$$\Delta m_{m\acute{a}x} (g) = M_c * \%Fe_2O_3 + M_c * \%P_2O_5 + M_{carv\tilde{a}o} - M_{ferro} - M_{fosforo}$$

Onde M_c é a massa do concentrado, $\%Fe_2O_3$ a porcentagem de hematita no concentrado e $\%P_2O_5$ a porcentagem de óxido de fósforo no concentrado. Deixando tudo em função de $\%Fe_2O_3$ e $\%P_2O_5$ fica assim:

$$\Delta m_{m\acute{a}x} (g) = \frac{(M_c * \%Fe_2O_3)(160 + 36 - 112)}{160} + \frac{(M_c * \%P_2O_5)(142 + 60 - 62)}{142}$$

$$\Delta m_{m\acute{a}x} (g) = \frac{(M_c * \%Fe_2O_3)(84)}{160} + \frac{(M_c * \%P_2O_5)(140)}{142}$$

Com base de 100 gramas de concentrado e as porcentagens de Fe_2O_3 de 56,21% e de P_2O_5 de 13,55%:

$$\Delta m_{m\acute{a}x} (g) = \frac{(100 * 0,5621)(84)}{160} + \frac{(100 * 0,1355)(140)}{142} = 29,51g + 13,36g = 42,87g$$

Essa é a perda de massa para 100 g de concentrado, mas os resultados mostram a perda da massa que está dentro do cadinho, que é a massa do concentrado mais a massa do redutor utilizado, então nessa proporção, temos:

$$Massa\ concentrado = 100g$$

$$massa\ de\ redutor = \frac{100g * 0,5621 * 36}{160} + \frac{100g * 0,1355 * 60}{142} = 18,37g$$

$$Massa\ inicial = 100g + 18,37 = 118,37g$$

Agora, calculando a redução máxima em função da massa inicial:

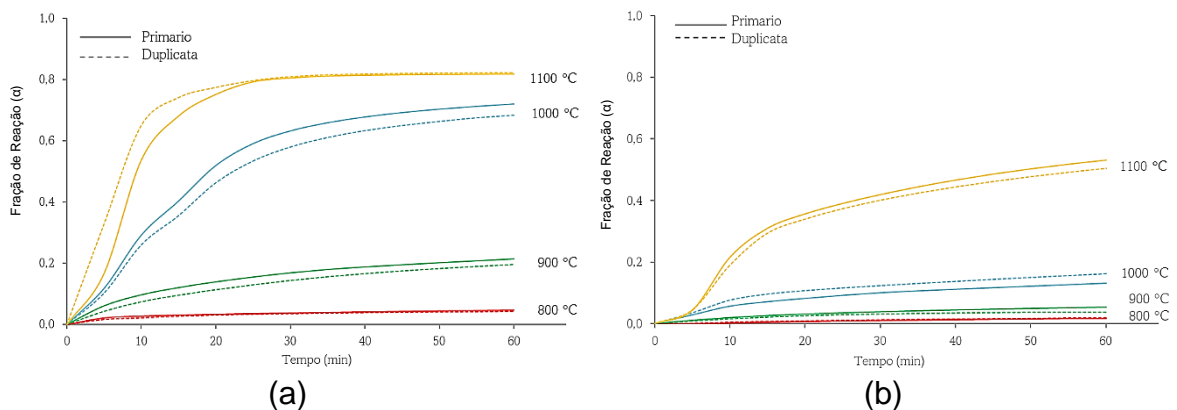
$$\Delta m_{m\acute{a}x} (\%) = \frac{42,96}{118,37} = 0,3621$$

Finalmente, a fração de redução (α) é:

$$\alpha = \frac{\Delta m}{0,3621 * m_i} = \frac{m_f - m_i}{0,3621 * m_i}$$

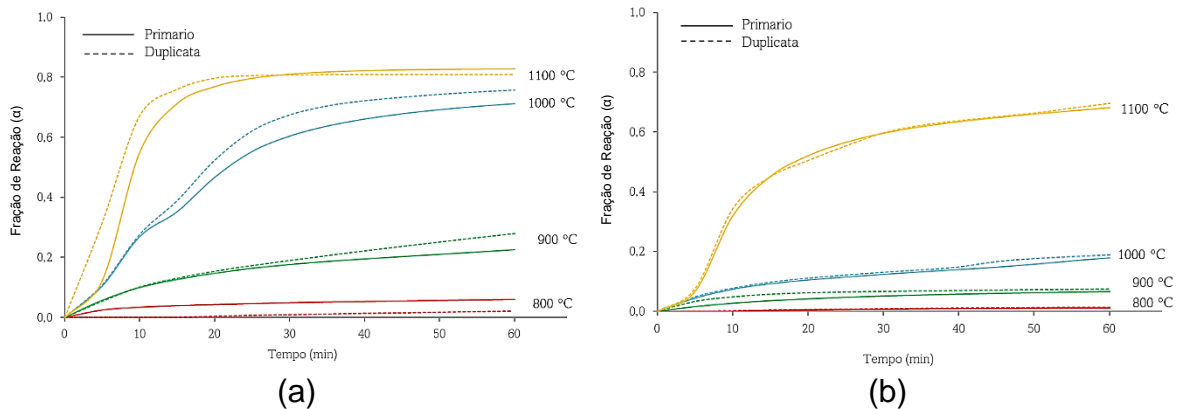
Da Figura 40 até a Figura 42 estão apresentados os gráficos com duplicata de fração de redução do concentrado monazítico usando os dois agentes redutores nas diferentes faixas granulométrica. Inicialmente é possível observar que em quase todos os testes com carvão vegetal, em todas as faixas granulométricas e em todas as temperaturas se obtiveram maiores frações de redução quando comparado aos testes com coque de petróleo. A exceção dos testes a 1100°C e usando a menor faixa granulométrica dos redutores, no qual se obtiveram frações de redução similares. Além disso também é notório que nos testes usando coque de petróleo conforme diminui o tamanho de partícula do reductor, aumenta a fração de redução total. No caso dos testes com carvão vegetal esse comportamento não se vê diretamente correlacionado ao tamanho da partícula e sim ao aumento da temperatura. Na Tabela 15 estão apresentadas as frações de redução obtidas ao final de cada um dos testes com a sua respectiva duplicata.

Figura 40. Fração de redução do concentrado monazítico usando os agentes redutores na faixa granulométrica entre 0,075 mm e 0,150 mm (200# e 100#). (a) Carvão vegetal. (b) Coque de petróleo.



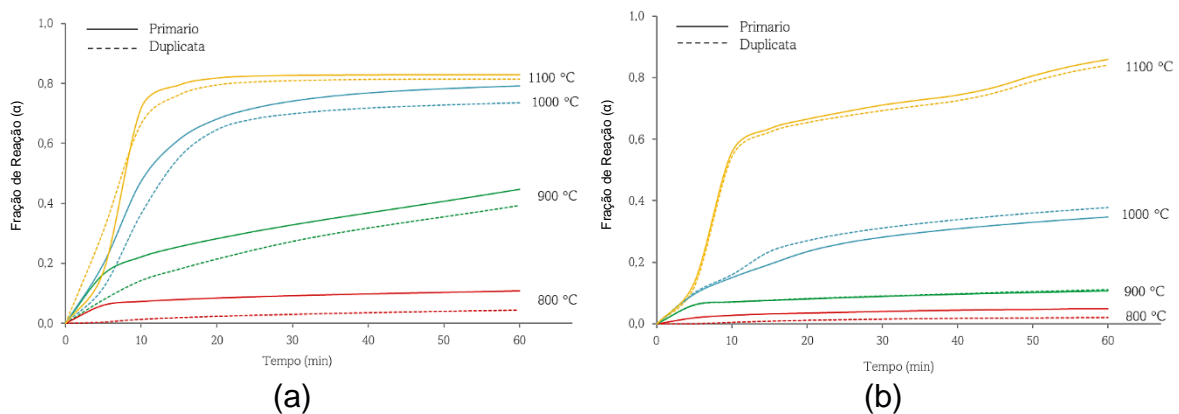
Fonte: Autor

Figura 41. Fração de redução do concentrado monazítico usando os agentes redutores na faixa granulométrico entre 0,045 mm e 0,075 mm (325# e 200#). (a) Carvão vegetal. (b) Coque de petróleo.



Fonte: Autor

Figura 42. Fração de redução do concentrado monazítico usando os agentes redutores na faixa granulométrica menor a 0,075 mm (325#). (a) Carvão vegetal. (b) Coque de petróleo.



Fonte: Autor

Tabela 15. Fração de redução máxima obtida após 1 hora de teste nas diferentes temperaturas e usando carvão vegetal e coque de petróleo como redutores.

Redutor	Faixa granulométrica	Temperatura (°C)							
		800		900		1000		1100	
Carvão vegetal	-325#	0,045	0,108	0,415	0,448	0,74	0,792	0,815	0,829
	-200# +325#	0,021	0,061	0,28	0,226	0,757	0,711	0,809	0,828
	-100# +200#	0,042	0,048	0,192	0,214	0,683	0,72	0,821	0,817
Coque de petróleo	-325#	0,021	0,049	0,112	0,107	0,379	0,347	0,841	0,858
	-200# +325#	0,013	0,012	0,076	0,065	0,189	0,178	0,697	0,680
	-100# +200#	0,018	0,017	0,038	0,054	0,163	0,131	0,505	0,531

Fonte: Autor

A partir dos cálculos a fração 1,0 representa a redução completa dos óxidos Fe_2O_3 e P_2O_5 contidos no concentrado até as suas formas elementares, ou seja, Fe e P. A redução de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 equivale a 0,08 da fração total, a redução de Fe_3O_4 para FeO equivale a 0,15 e a redução de FeO para Fe metálico a 0,46 da fração total, o que totalizando para 0,69 da fração total. O 0,31 de fração restante equivale à redução total do P_2O_5 .

Os resultados obtidos na Tabela 15 mostram que nenhum teste atingiu a fração de redução completa (1,0). Em vista disso foram realizados os mesmos cálculos apenas para a redução dos óxidos de ferro, porém as frações de redução obtidas ultrapassavam entre 12 e 17% a fração de redução 1,0. Nesse cenário, é possível observar que nos testes a 1000°C e 1100°C usando carvão vegetal houve redução completa dos óxidos de ferro e a fração remanescente corresponde à redução do fósforo. Nos testes nas mesmas temperaturas com coque de petróleo a redução aumenta paulatinamente conforme aumenta a temperatura e diminui a faixa granulométrica do redutor, calcula-se que coexistam diferentes fases de óxidos de ferro desde Fe_3O_4 até Fe metálico. Já nos testes a 900°C com carvão vegetal presume-se que grande parte do ferro está principalmente na fase FeO. Ainda assim o espectro de DRX da Figura 31 a 900°C mostra que o ferro também está na fase metálica. Nos testes com coque de petróleo a 900°C calcula-se que haja Fe_2O_3 nas misturas com granulometrias mais grossas de redutor e uma redução parcial de Fe_3O_4 e FeO na granulometria mais finas, o qual se comprova no DRX da Figura 35. A 800°C em ambos os redutores é possível encontrar o ferro já na forma de Fe_3O_4 .

A partir dos resultados anteriores foi selecionado o trecho entre 900°C e 1100°C no intervalo de tempo de 0 a 15 minutos para realizar as análises cinéticas, pois é nessas temperaturas e nesse período que acontecem as principais reações de redução dos óxidos. Para determinar os parâmetros cinéticos da redução do concentrado monazítico é usada a função diferencial da reação gás-sólido mostrada na Equação (3, onde k é a constante cinética e $f(\alpha)$ a função do mecanismo.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{Equação (3)}$$

Por meio do método do tempo reduzido foram avaliados os principais modelos cinéticos encontrados na literatura mostrados na Tabela 16, onde é $g(\alpha)$ a fórmula integral do modelo de reação. No entanto foram os modelos de reação de 1ª ordem (Equação (4), do núcleo não reagido com controle cinético por reação química (Equação (5), do núcleo não reagido com controle cinético por transporte de massa na camada de produto ou Ginstling-Broushtein (Equação (6) e o modelo de difusão ou equação de Jander (Equação (7), que melhor se ajustaram aos dados de fração de redução experimentais.

Tabela 16. Principais expressões dos modelos cinéticos do estado sólido encontrados na literatura.

Modelo	$f(\alpha)=d\alpha/(k.dt)$	$g(\alpha)=k(T).t$
Modelos de contração volumétrica		
Área de contração	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Volume de contração	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Modelos Difusionais		
Difusão 1D	$1/(2\alpha)$	α^2
Difusão 2D	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$\alpha+(1-\alpha) \ln(1-\alpha)$
Difusão 3D (Eq. Jander)	$3/2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Ginstling-Broushtein	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$	$(1-2/3\alpha) -(1-\alpha)^{2/3}$
Modelos de ordem de reação		
Ordem zero	1	α
Primeira ordem	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
Segunda ordem	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
Terceira ordem	$(1-\alpha)^3$	$0.5[(1-\alpha)^{-2}-1]$

Fonte: Autor

$$g(\alpha) = -\ln(1-\alpha) \quad \text{Equação (4)}$$

$$g(\alpha) = 1-(1-\alpha)^{1/3} \quad \text{Equação (5)}$$

$$g(\alpha) = (1-2/3\alpha) -(1-\alpha)^{2/3} \quad \text{Equação (6)}$$

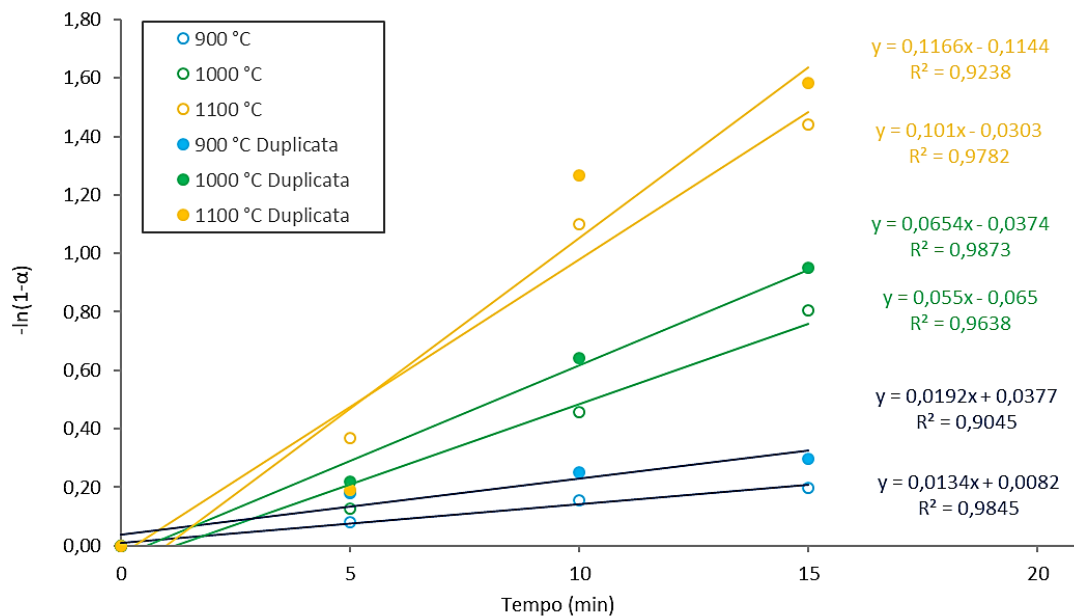
$$g(\alpha) = [1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 \quad \text{Equação (7)}$$

por meio do método de ajuste linear da função $g(\alpha)$ versus tempo é possível determinar a constante de reação $k(T)$. No Anexo C1 e Anexo C2 são mostrados os gráficos de ajuste linear dos quatro modelos mencionadas anteriormente para testes

em duplicata com carvão vegetal e coque de petróleo, respectivamente. Da Figura 43 até a Figura 45 estão apresentados os gráficos de ajuste linear no modelo de primeira ordem (Equação (4)) para a redução com carvão vegetal nas diferentes faixas granulométricas, e da

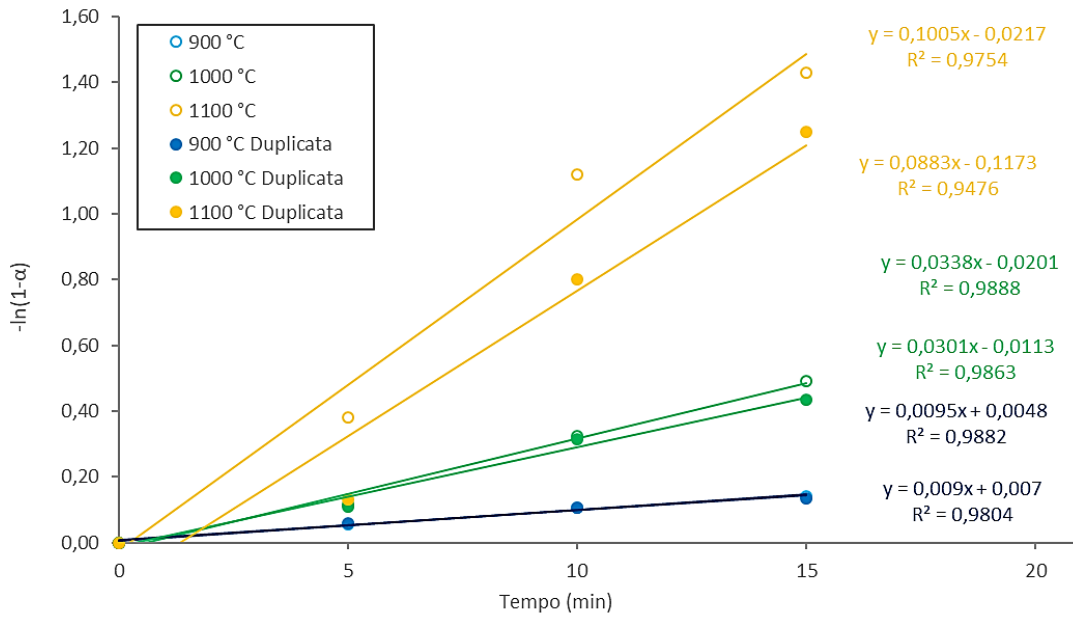
Figura 46 até a Figura 48 estão apresentados os gráficos de ajuste linear no modelo do núcleo não reagido com controle cinético por transporte de massa na camada de produto (Equação (6)) para a redução com coque de petróleo nas diferentes faixas granulométricas. Em função do coeficiente de correlação de Pearson elevado (R^2) admitiu-se que a redução carbotérmica do concentrado monazítico usando cada um dos redutores obedecia aos modelos cinéticos apresentados.

Figura 43. Ajuste linear no modelo de primeira ordem ($g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$) dos dados experimentais usando carvão vegetal como agente redutor com granulometria menor que 0,075 mm (325#).



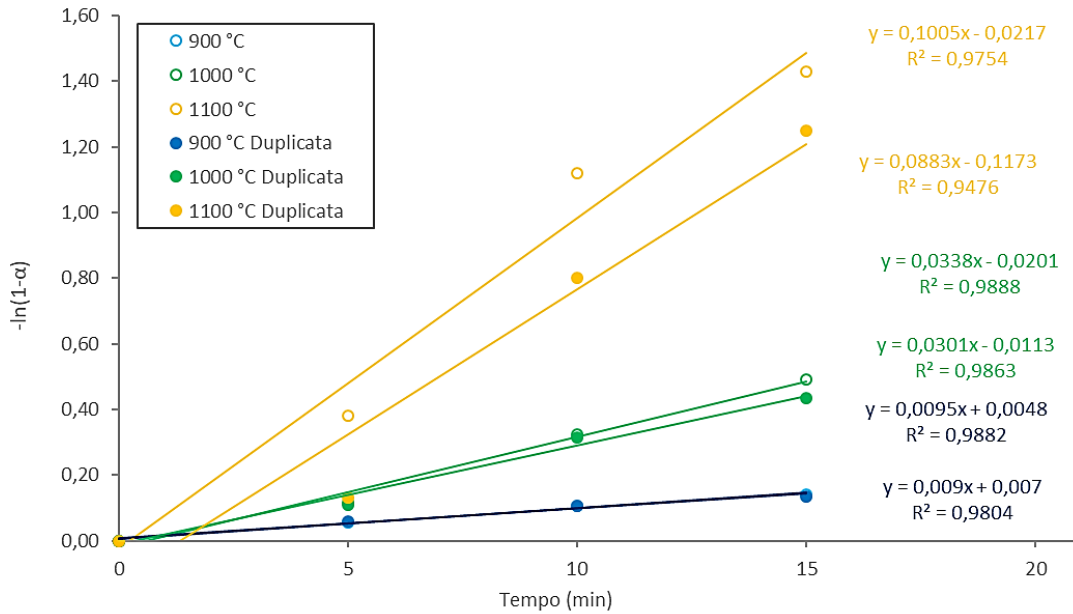
Fonte: Autor

Figura 44. Ajuste linear no modelo de primeira ordem ($g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$) dos dados experimentais usando carvão vegetal como agente redutor com granulometria entre 0,045 mm e 0,075 mm (325# e 200#).



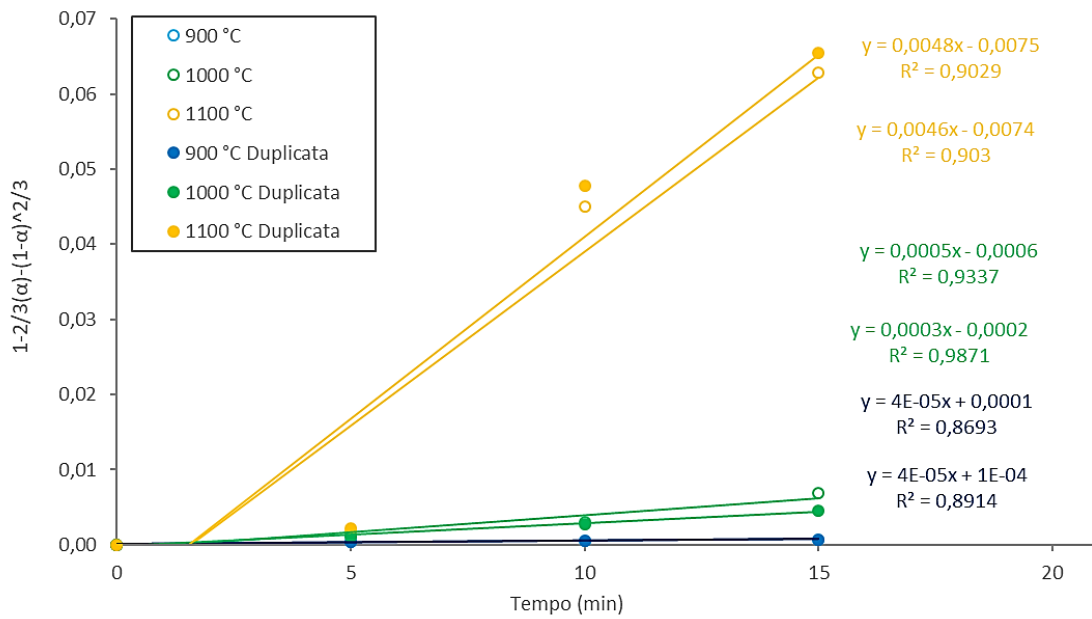
Fonte: Autor

Figura 45. Ajuste linear no modelo de primeira ordem ($g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$) dos dados experimentais usando carvão vegetal como agente redutor com granulometria entre 0,075 mm e 0,150 mm (200# e 100#).



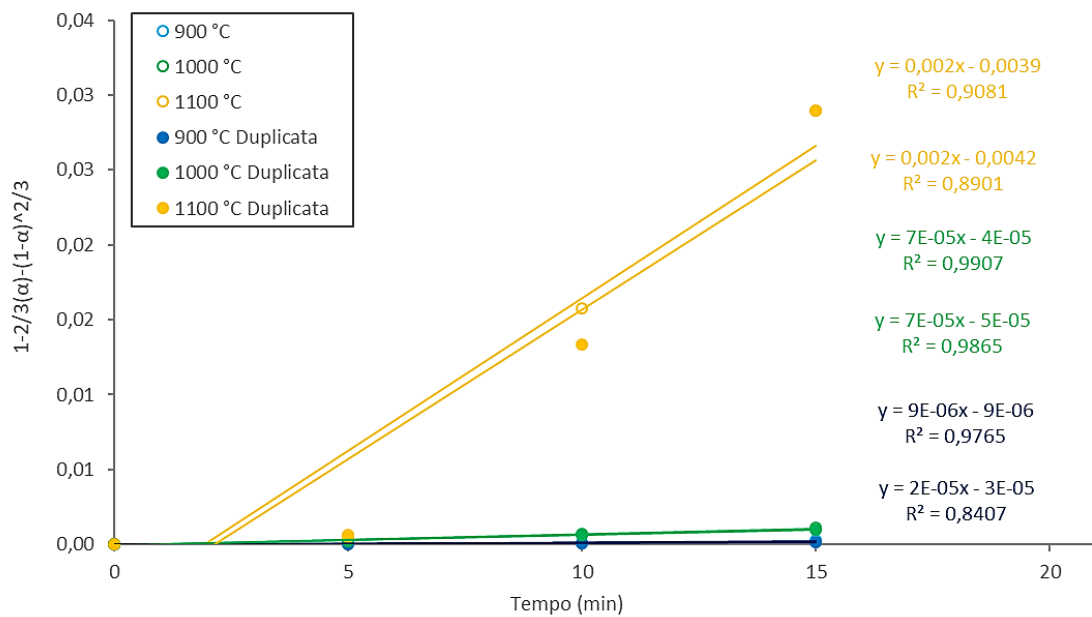
Fonte: Autor

Figura 46. Ajuste linear no modelo do núcleo não reagido com controle cinético por transporte de massa na camada de produto ou Ginstling-Broushtein ($g(\alpha) = (1-2/3\alpha) - (1-\alpha)^{2/3}$) dos dados experimentais usando coque de petróleo como agente redutor com granulometria menor que 0,075 mm (325#).



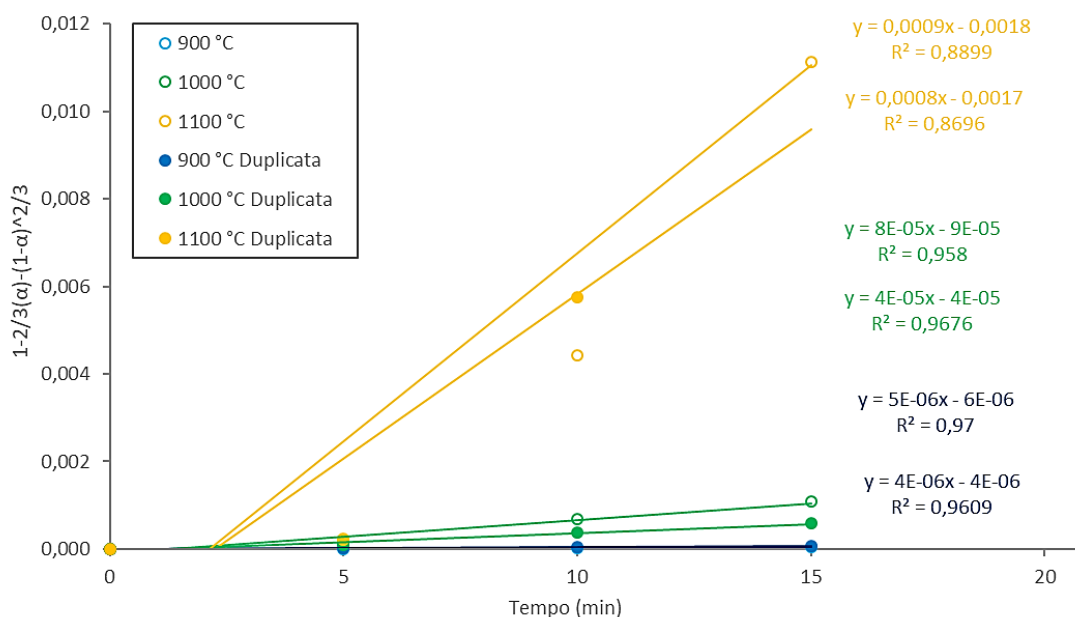
Fonte: Autor

Figura 47. Ajuste linear no modelo do núcleo não reagido com controle cinético por transporte de massa na camada de produto ou Ginstling-Broushtein ($g(\alpha) = (1-2/3\alpha) - (1-\alpha)^{2/3}$) dos dados experimentais usando coque de petróleo como agente redutor com granulometria entre 0,045 mm e 0,075 mm (325# e 200#).



Fonte: Autor

Figura 48. Ajuste linear no modelo do núcleo não reagido com controle cinético por transporte de massa na camada de produto ou Ginstling-Broushtein ($g(\alpha) = (1-2/3\alpha) - (1-\alpha)^{2/3}$) dos dados experimentais usando coque de petróleo como agente redutor com granulometria entre 0,075 mm e 0,150 mm (200# e 100#).



Fonte: Autor

As constantes de reação $k(T)$ obtidas para cada uma das temperaturas dos gráficos de ajuste linear são mostrados na Tabela 17. A partir da equação de Arrhenius (Equação (8)) e o tratamento logarítmico da Equação (7) é possível obter a Equação (9) que permite realizar um ajuste lineal entre o $\ln k$ e $1/T$ para calcular a energia de ativação (E) e o fator pre-exponencial (A).

$$k(T) = Ae^{-E/(RT)} \quad \text{Equação (8)}$$

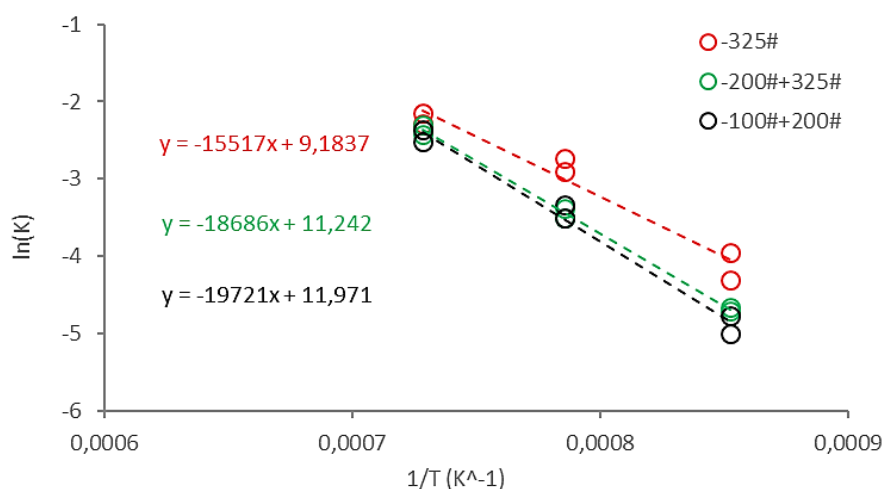
$$\ln \frac{d\alpha}{dt} = -\frac{E}{RT} + \ln A + \ln f(\alpha) \quad \text{Equação (9)}$$

Tabela 17. Constantes de reação calculadas por ajuste linear para os testes com carvão vegetal e coque de petróleo nas diferentes faixas granulométricas.

Redutor	Faixa granulométrica do redutor	Temperatura (°C)					
		900		1000		1100	
Carvão vegetal	-325	0,0134	0,0192	0,055	0,0654	0,101	0,1166
	-200# +325#	0,009	0,0095	0,0301	0,0338	0,0883	0,1005
	-100# +200#	0,0067	0,0085	0,0302	0,0354	0,0801	0,0938
Coque de petróleo	-325	4E-05	4E-05	0,0003	0,0005	0,0046	0,0048
	-200# +325#	2E-05	9E-06	7E-05	7E-05	0,002	0,002
	-100# +200#	4E-06	5E-06	4E-05	8E-05	0,0009	0,0008

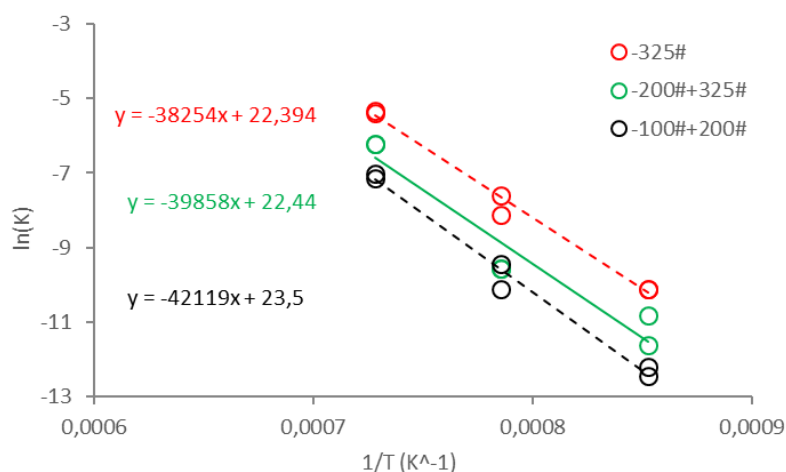
Na Figura 49 e Figura 50 são mostrados os gráficos de Arrhenius para os testes de redução com carvão vegetal e coque de petróleo, respectivamente. Para calcular as energias de ativação em cada faixa granulométrica do redutor foram usados os pontos dos testes junto aos das duplicatas na linearização. Na Tabela 18 estão apresentados os valores obtidos de energia de ativação.

Figura 49. Gráfico de Arrhenius dos testes de redução com carvão vegetal nas diferentes faixas granulométricas.



Fonte: Autor

Figura 50. Gráfico de Arrhenius dos testes de redução com coque de petróleo nas diferentes faixas granulométricas.



Fonte: Autor

Tabela 18. Energias de ativação aparentes calculadas para a redução usando carvão vegetal e coque de petróleo nas diferentes faixas granulométricas.

Redutor	Faixa granulométrica do redutor	Energia de ativação (kJ/mol)
Carvão vegetal	-325	129,0
	-200# +325#	155,4
	-100# +200#	164,0
Coque de petróleo	-325	318,1
	-200# +325#	331,4
	-100# +200#	350,2

Fonte: Autor

A partir dos resultados anteriores é possível observar que as energias de ativação são menores usando carvão vegetal como redutor, o que se deve principalmente à alta reatividade dele. Do mesmo modo é observado para ambos os redutores que a energia de ativação aumenta junto com as faixas granulométricas, pois a área de contato dos redutores aumenta conforme diminui o tamanho das partículas.

Portanto a redução carbotérmica do concentrado monazítico usando carvão vegetal apresenta energias de ativação aparentes entre 129,0 kJ/mol e 164,0 kJ/mol, e quando usado coque de petróleo as energias de ativação aparentes variam entre 318,4 kJ/mol e 325,2 kJ/mol. Os resultados obtidos mostraram que as energias de ativação aparentes apresentam um controle com tendência à reação química e são semelhantes às da reação de Boudouard, tanto para os testes com carvão quanto para os realizados com coque de petróleo.

6 CONCLUSOES

A partir dos resultados é possível concluir que:

- Usando carvão vegetal como agente redutor nas três faixas granulométricas foram obtidas maiores frações de redução quando comparado aos resultados com coque de petróleo, isso com exceção dos testes realizados a 1100°C e a menor faixa granulométrica (-325#) no qual se obtiveram frações de redução similares, indicando maior efeito da temperatura na redução dos óxidos nessas condições.

- Nos testes com coque de petróleo como agente redutor foi possível observar em todas as temperaturas o aumento na velocidade de reação e na fração reduzida conforme diminuía o tamanho de partícula do redutor. Já nos testes com carvão vegetal essa tendência foi minimizada com o aumento da temperatura.

- Em todas as condições testadas, variando o tipo de redutor, o seu tamanho de partícula e a temperatura, não foi possível obter a fração de redução total calculada. O qual indica que o fósforo não reduz completamente até 1100°C e por tanto continua associado à monazita. Observou-se que parte do fósforo reduzido dissolveu no ferro formando Fe_3P .

- A 1000°C e 1100°C usando carvão vegetal identificou-se redução completa dos óxidos de ferro com fases como Fe metálico e Fe_3P . Nos testes nas mesmas temperaturas com coque de petróleo a redução incrementa paulatinamente conforme aumenta a temperatura e diminui a faixa granulométrica do redutor, calcula-se que coexistam diferentes fases de óxidos de ferro desde Fe_3O_4 até Fe metálico. A 900°C com carvão vegetal presume-se que grande parte do ferro está como FeO e Fe metálico. Nos testes com coque de petróleo a 900°C calcula-se que haja Fe_2O_3 nas misturas com granulometrias mais grossas de redutor e coexistência de Fe_3O_4 e FeO nas misturas com granulometrias mais finas.

- A 800°C com ambos os redutores é possível observar os óxidos de ferro completamente reduzidos na forma de Fe_3O_4 , apontando uma possível rota de estudos para separação de terras raras por meio de uma redução magnetizante.

- A redução com carvão vegetal nas diferentes faixas granulométricas apresentou ajuste linear no modelo cinético de primeira ordem e a redução com coque de petróleo nas diferentes faixas granulométricas apresentou ajuste linear no modelo do núcleo não reagido com controle cinético por transporte de massa na camada de produto ou modelo Ginstling-Broushtein.

- A redução carbotérmica dos óxidos de ferro e fosforo no concentrado monazítico usando carvão vegetal apresentou energias de ativação aparentes entre 129,0 kJ/mol e 164,0 kJ/mol, e usado coque de petróleo entre 318,4 kJ/mol e 325,2 kJ/mol. Sendo assim nos dois casos é possível identificar um controle com tendência à reação química e são compatíveis às energias de ativação da reação de Boudouard.

7 BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Neumann and E. B. Medeiros, “Comprehensive mineralogical and technological characterisation of the Araxá (SE Brazil) complex REE (Nb-P) ore, and the fate of its processing,” *International Journal of Mineral Processing*, vol. 144, pp. 1–10, 2015.
- [2] A. Abrão and F. Engel, *Química e Tecnologia das Terras-Raras*. 1994.
- [3] A. Jordens, Y. P. Cheng, and K. E. Waters, “A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals,” *Minerals Engineering*, vol. 41, pp. 97–114, 2013.
- [4] A. N. Eelikman, O. E. Krein, G. V Samsonov, and G. V Samsonov, “Metallurgy of rare metals,” p. 485, 1964.
- [5] M. Firdaus *et al.*, “High temperature oxidation of rare earth permanent magnets. Part 1 - Microstructure evolution and general mechanism,” *Corrosion Science*, no. January, pp. 0–1, 2018.
- [6] F. C. R. Assunção *et al.*, *Usos e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030*. 2013.
- [7] F. Xie, T. A. Zhang, D. Dreisinger, and F. Doyle, “A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions,” *Minerals Engineering*, vol. 56, pp. 10–28, 2014.
- [8] F. Habashi, “Extractive metallurgy of rare earths,” *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 52, no. 3, pp. 224–233, 2013.
- [9] P. S. M. Soares, “Estudo preliminar do fracionamento de terras raras médias e pesadas em grupos com extração por solventes,” p. 225, 1994.
- [10] R. Earths and A. Release, “2015 Minerals Yearbook,” no. March, 2018.
- [11] T. E. B. Ramalho, A. B. Vital, A. L. L. Moriyama, and C. P. Souza, “Caracterização Do Mineral Proveniente Do Estado De Goiás Monazita / Alanita,” 2016.

- [12] T. E. Amer, W. M. Abdella, G. M. A. Wahab, and E. M. El-Sheikh, "A suggested alternative procedure for processing of monazite mineral concentrate," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 125, pp. 106–111, 2013.
- [13] X. Yang, J. V. Satur, K. Sanematsu, J. Laukkanen, and T. Saastamoinen, "Beneficiation studies of a complex REE ore," *Minerals Engineering*, vol. 71, pp. 55–64, 2015.
- [14] G. B. Braga, "A química das terras raras e suas potencialidades," p. 36, 2014.
- [15] A. Grand'Homme *et al.*, "Mass transport and fractionation during monazite alteration by anisotropic replacement," *Chemical Geology*, no. May, pp. 1–18, 2017.
- [16] C. K. K. Gupta and N. Krishnamurthy, *Extractive metallurgy of rare earths*, vol. 37, no. 1. 1992.
- [17] K. G. Shaw, "A process for separating thorium compounds from monazite sands," *Chemical Engineering*, 1953.
- [18] S. C. Chelgani, M. Rudolph, T. Leistner, J. Gutzmer, and U. A. Peuker, "A review of rare earth minerals flotation: Monazite and xenotime," *International Journal of Mining Science and Technology*, vol. 25, no. 6, pp. 877–883, 2015.
- [19] L. Jacques, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, and W. Davenport, *Rare Earths, Science, Technology, Production and Use*. New York: Elsevier B.V., 2015.
- [20] T. Blickwedel, "Decomposition of monazite: Effect of a number of variables on the decomposition of monazite sand with sulfuric acid," Iowa State University, 1949.
- [21] M. K. Jha, A. Kumari, R. Panda, J. Rajesh Kumar, K. Yoo, and J. Y. Lee, "Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals," *Hydrometallurgy*, vol. 165, pp. 2–26, 2016.
- [22] J. Zhang, B. Zhao, and B. Schreiner, *Separation hydrometallurgy of rare earth elements*. 2016.
- [23] N. Faris, R. Ram, J. Tardio, S. Bhargava, S. McMaster, and M. I. Pownceby,

- “Application of ferrous pyrometallurgy to the beneficiation of rare earth bearing iron ores – A review,” *Minerals Engineering*, vol. 110, no. February, pp. 20–30, 2017.
- [24] N. Faris, J. Tardio, R. Ram, S. Bhargava, and M. I. Pownceby, “Investigation into coal-based magnetizing roasting of an iron-rich rare earth ore and the associated mineralogical transformations,” *Minerals Engineering*, vol. 114, no. August, pp. 37–49, 2017.
- [25] X. Peng-fei, Z. Yan-xin, T. U. Gan-feng, and G. U. O. Jing, “High temperature dephosphorization behavior of monazite concentrate with charred coal,” vol. 6326, no. April, 2010.
- [26] P. Xing, F. Li, J. Guo, and G. Tu, “High temperature dephosphorus behavior of Baotou mixed rare earth concentrate with carbon,” *Journal of Rare Earths*, vol. 28, no. SUPPL. 1, pp. 194–197, 2010.
- [27] Q. ZHENG, W. WU, and X. BIAN, “Investigations on mineralogical characteristics of rare earth minerals in Bayan Obo tailings during the roasting process,” *Journal of Rare Earths*, vol. 35, no. 3, pp. 300–308, 2017.
- [28] S. Yuan, H. Yang, X.-X. Xue, and Y. Zhou, “Kinetics of Roasting Decomposition of the Rare Earth Elements by CaO and Coal,” *Metals*, vol. 7, no. 6, p. 213, 2017.
- [29] X. Bian *et al.*, “Kinetics of mixed rare earths minerals decomposed by CaO with NaCl-CaCl₂ melting salt,” *Journal of Rare Earths*, vol. 28, no. SUPPL. 1, pp. 86–90, 2010.
- [30] W. yuan WU, X. BIAN, Z. ying WU, S. chen SUN, and G. feng TU, “Reaction process of monazite and bastnaesite mixed rare earth minerals calcined by CaO-NaCl-CaCl₂,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, vol. 17, no. 4, pp. 864–868, 2007.
- [31] G. Li, M. Rao, C. Ouyang, S. Zhang, Z. Peng, and T. Jiang, “Distribution characteristics of phosphorus in the metallic iron during solid-state reductive roasting of oolitic hematite ore,” *ISIJ International*, vol. 55, no. 11, pp. 2304–2309, 2015.

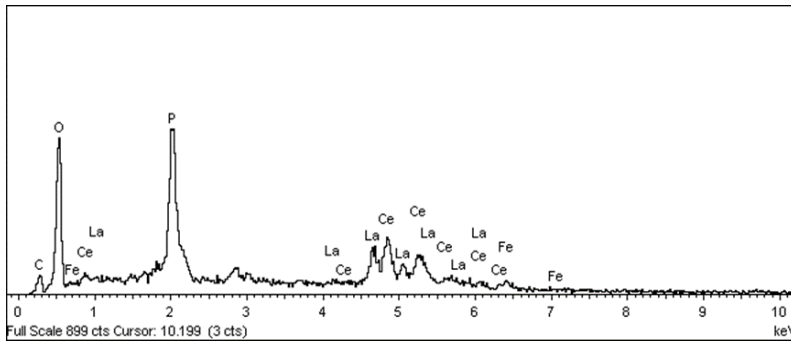
- [32] S. Trivedi, Y. Mehta, K. Chandra, and P. S. Mishra, "Effect of carbon on the mechanical properties of powder-processed Fe-0.45wt% P alloys," *Sadhana - Academy Proceedings in Engineering Sciences*, vol. 35, no. 4, pp. 481–492, 2010.
- [33] G. F. Rodrigues *et al.*, "Extractive metallurgy of rare earths," *Minerals Engineering*, vol. 41, no. 6, pp. 396–403, 2017.
- [34] M. C. Mantovani, *Comportamento a Frio e a Quente de Pelotas Auto-Redutoras de Resíduos de Aciaria Elétrica*. São Paulo: Escola Politécnica USP, 1996.
- [35] M. B. Mourão, *Análise do Processo de Redução de minério de Ferro por Carbono na forma de Pelotas Auto-Redutoras*. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1988.
- [36] R. J. FRUEHAN, "The Rate of Reduction of Iron oxides by Carbon," vol. 8, no. 7, 1977.
- [37] T. Rosenqvist, *Principles of Extractive Metallurgy*. Tokyo, Japan: McGRAW-HILL KOGAKUSHA, LTD., 1974.
- [38] *Iron Oxide Reduction Kinetics by Hydrogen*. Int. J. Hydrogen Energy, 1980.
- [39] H. S. Ray, *Kinetics of Metallurgical Reactions Hem*. New Delhi: PVT.LTD., OXFORD & IBH PUBLISHING CO., 1993.
- [40] Y. K. Rao, "The Kinetics of Reduction of Hematite by Carbon," vol. 2, no. May, 1971.
- [41] H. Chen, Z. Zheng, and W. Shi, "Investigation on the Kinetics of Iron Ore Fines Reduction by CO in a Micro-fluidized Bed," *Procedia Engineering*, vol. 102, pp. 1726–1735, 2015.
- [42] E. R. Monazam, R. W. Breault, and R. Siriwardane, "Reduction of hematite (Fe₂O₃) to wüstite (FeO) by carbon monoxide (CO) for chemical looping combustion," *Chemical Engineering Journal*, vol. 242, pp. 204–210, 2014.
- [43] M. H. Jeong *et al.*, "Reduction-oxidation kinetics of three different iron oxide

- phases for CO₂ activation to CO," *Fuel*, vol. 202, pp. 547–555, 2017.
- [44] Q. Hu *et al.*, "Study on intrinsic reaction behavior and kinetics during reduction of iron ore pellets by utilization of biochar," *Energy Conversion and Management*, vol. 158, no. October 2017, pp. 1–8, 2018.
- [45] Z. Wang, J. Zhang, K. Jiao, Z. Liu, and M. Barati, "Effect of pre-oxidation on the kinetics of reduction of iron sand," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 729, pp. 874–883, 2017.
- [46] S. K. Kuila, R. Chatterjee, and D. Ghosh, "Kinetics of hydrogen reduction of magnetite ore fines," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 22, pp. 9256–9266, 2016.
- [47] J. Zieliński, I. Zglinicka, L. Znak, and Z. Kaszkur, "Reduction of Fe₂O₃ with hydrogen," *Applied Catalysis A: General*, vol. 381, no. 1–2, pp. 191–196, 2010.
- [48] G. Y. Lee, J. Il Song, and J. S. Lee, "Reaction kinetics and phase transformation during hydrogen reduction of spherical Fe₂O₃ nanopowder agglomerates," *Powder Technology*, vol. 302, pp. 215–221, 2016.
- [49] F. Ajersch, "I I," vol. 26, no. 2, 1987.
- [50] A. A. Barde, J. F. Klausner, and R. Mei, "Solid state reaction kinetics of iron oxide reduction using hydrogen as a reducing agent," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 24, pp. 10103–10119, 2016.
- [51] Y. Sun, Y. Han, P. Gao, X. Wei, and G. Li, "PT," *International Journal of Mineral Processing*, 2015.
- [52] B. F. Neto, "Refino de concentrado de nióbio através de redução carbotérmica," 2002.
- [53] P. Kresten and J. Chyssler, "The thermal decomposition of gorceixite," *Gff*, vol. 100, no. 1, pp. 105–106, 1978.
- [54] P. Mohazzabi and A. W. Searcy, "Kinetics and thermodynamics of decomposition of barium sulphate," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 72, pp. 290–

295, 1976.

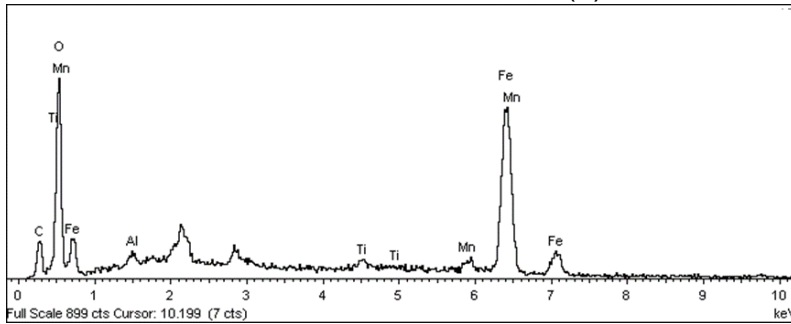
- [55] C. M. López-Badillo, J. López-Cuevas, C. A. Gutiérrez-Chavarría, J. L. Rodríguez-Galicia, and M. I. Pech-Canul, "Synthesis and characterization of BaAl₂Si₂O₈ using mechanically activated precursor mixtures containing coal fly ash," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 33, no. 15–16, pp. 3287–3300, 2013.
- [56] M. Su, J. Ma, X. Tian, and H. Zhao, "Reduction kinetics of hematite as oxygen carrier in chemical looping combustion," *Fuel Processing Technology*, vol. 155, pp. 160–167, 2017.

ANEXO A – ESPECTROS DE EDS



Elemento	Massa%	Atômico%
C K	1.05	3.12
O K	20.88	46.70
Al K	1.09	1.45
Si K	0.38	0.48
Ti K	2.21	1.65
Mn K	2.96	1.93
Fe K	68.98	44.19
W M	2.45	0.48

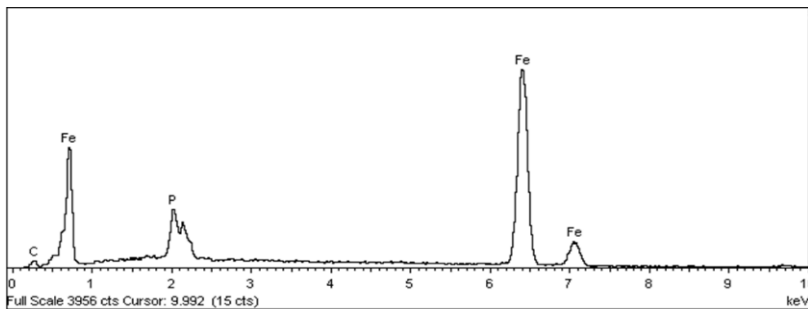
(a)



Elemento	Massa%	Atômico%
C K	8.79	22.45
O K	19.64	37.65
Al K	0.78	0.89
Ti K	1.19	0.77
Mn K	3.26	1.82
Fe K	66.33	36.43
Totals	100.00	

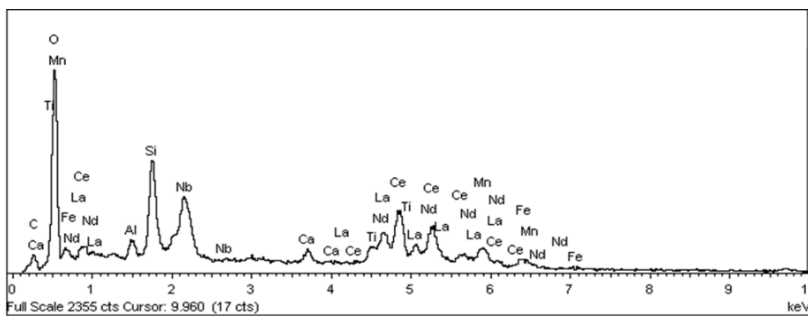
(b)

Anexo A1. Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia do concentrado calcinado da Figura 22. (a) Ponto 1. (b) Ponto 2.



Elemento	Massa%	Atômico%
C K	2.31	9.68
P K	3.30	5.36
Fe K	94.38	84.96

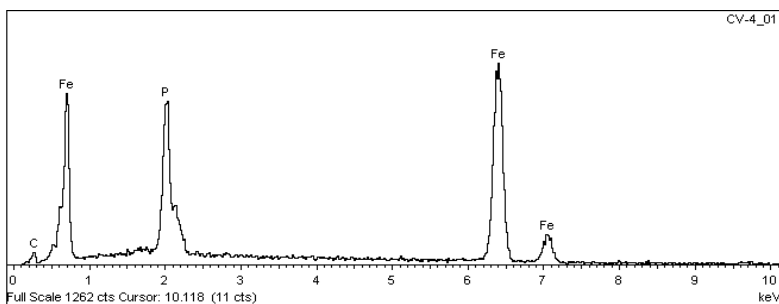
(a)



Elemento	Massa%	Atômico%
C K	2.62	8.55
O K	22.99	56.40
Al K	1.25	1.82
Si K	5.53	7.73
Ca K	1.23	1.20
Ti K	2.38	1.95
Mn K	5.43	3.88
Fe K	2.59	1.82
Nb L	7.02	2.96
La L	14.77	4.17
Ce L	26.72	7.48
Nd L	7.49	2.04

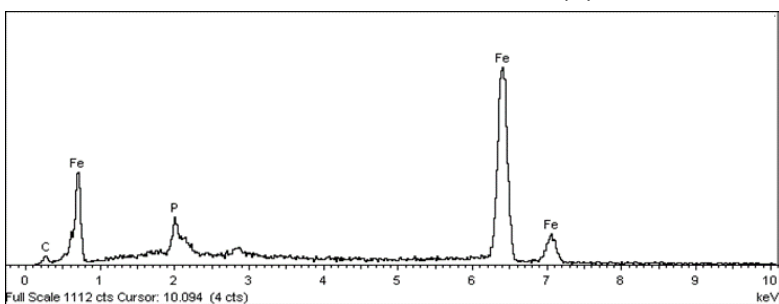
(b)

Anexo A2. Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia da Figura 33 do teste a 1100°C do concentrado monazítico usando carvão vegetal como redutor. (a) Ponto 1. (b) Ponto 2.



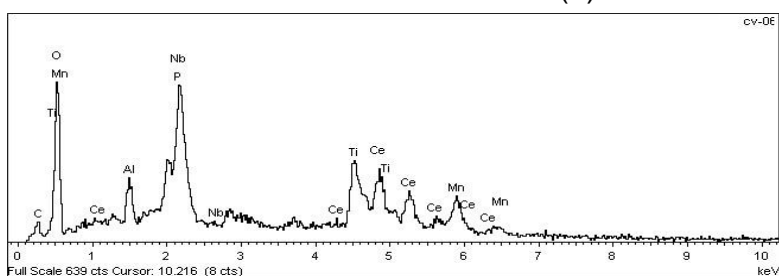
(a)

Elemento	Massa%	Atômico%
C K	2.90	11.33
P K	10.12	15.40
Fe K	86.98	73.26



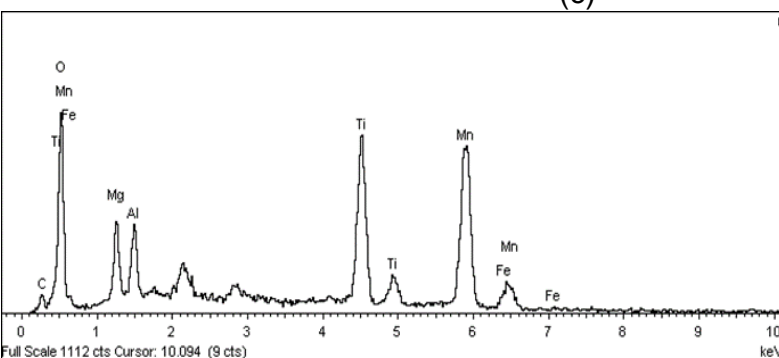
(b)

Elemento	Massa%	Atômico%
C K	3.01	12.39
P K	2.28	3.64
Fe K	94.71	83.96



(c)

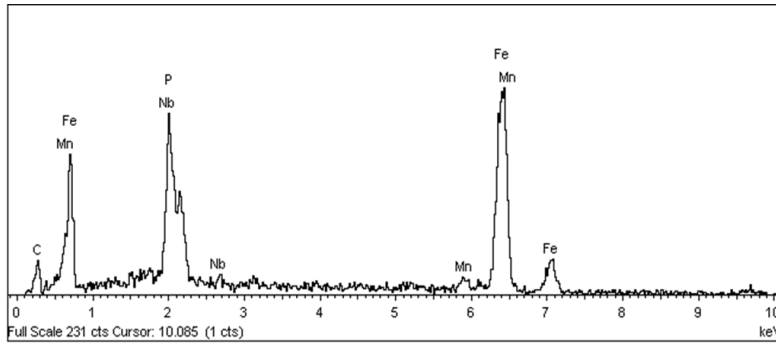
Elemento	Massa%	Atômico%
C K	4.31	11.73
O K	28.30	57.80
Al K	2.86	3.46
P K	3.14	3.31
Ti K	8.70	5.93
Mn K	8.45	5.02
Nb L	20.46	7.19
Ce L	23.79	5.55



(d)

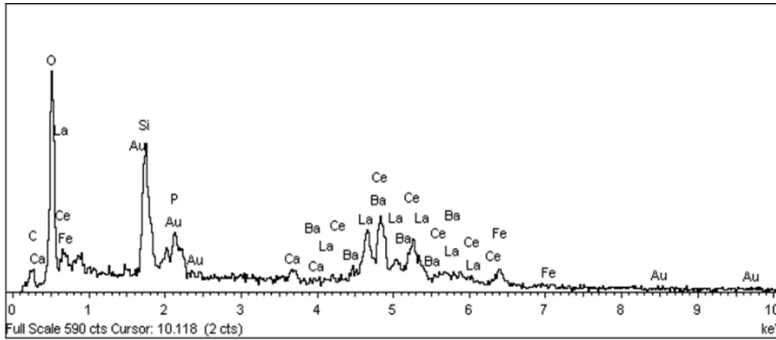
Elemento	Massa%	Atômico%
C K	2.85	7.16
O K	24.82	46.85
Mg K	3.95	4.91
Al K	3.25	3.63
Ti K	20.69	13.05
Mn K	41.12	22.61
Fe K	3.33	1.80

Anexo A3. Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia em pontos específicos da amostra polida da Figura 34 do concentrado monazítico no teste a 1100°C usando carvão vegetal como redutor. (a) Ponto 1. (b) Ponto 2. (c) Ponto 3. (d) Ponto 4.



(a)

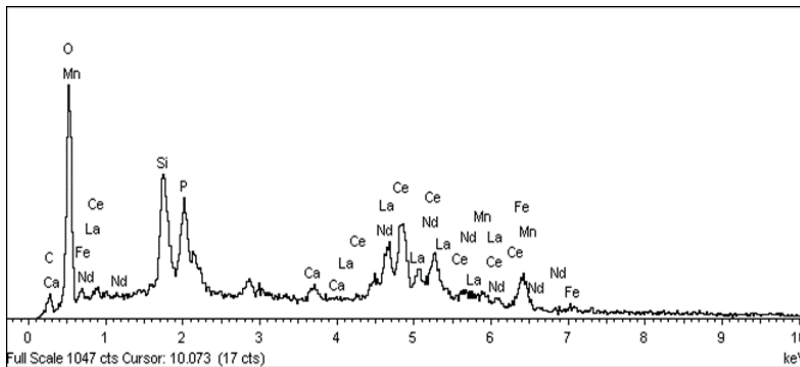
Elemento	Massa%	Atômico%
C K	9.15	31.19
P K	7.66	10.12
Mn K	3.76	2.80
Fe K	71.56	52.43
Nb L	7.86	3.46



(b)

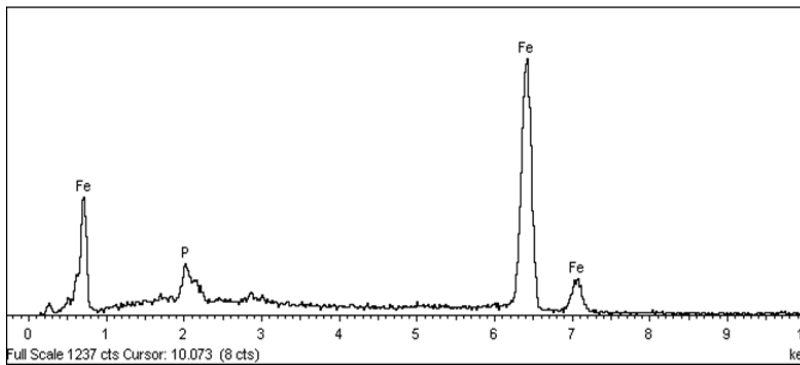
Elemento	Massa%	Atômico%
C K	2.38	8.31
O K	21.76	57.08
Si K	6.71	10.02
P K	1.71	2.32
Ca K	1.07	1.12
Fe K	4.56	3.43
Ba L	4.25	1.30
La L	19.20	5.80
Ce L	28.36	8.49

Anexo A4. Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia da Figura 38 do teste a 1100°C do concentrado monazítico usando coque de petróleo como redutor. (a) Ponto 1. (b) Ponto 2.



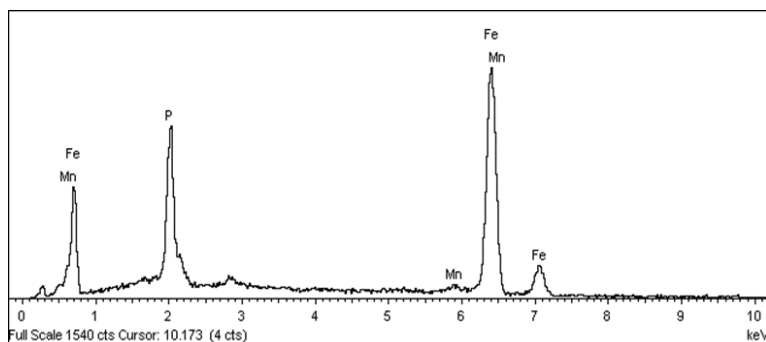
(a)

Elemento	Massa%	Atômico%
C K	3.33	11.32
O K	19.25	49.07
Si K	5.39	7.83
P K	4.56	6.00
Ca K	1.16	1.18
Mn K	2.81	2.09
Fe K	9.22	6.73
La L	16.88	4.96
Ce L	30.56	8.89
Nd L	6.83	1.93



(b)

Elemento	Massa%	Atômico%
P K	2.22	3.94
Fe K	97.78	96.06

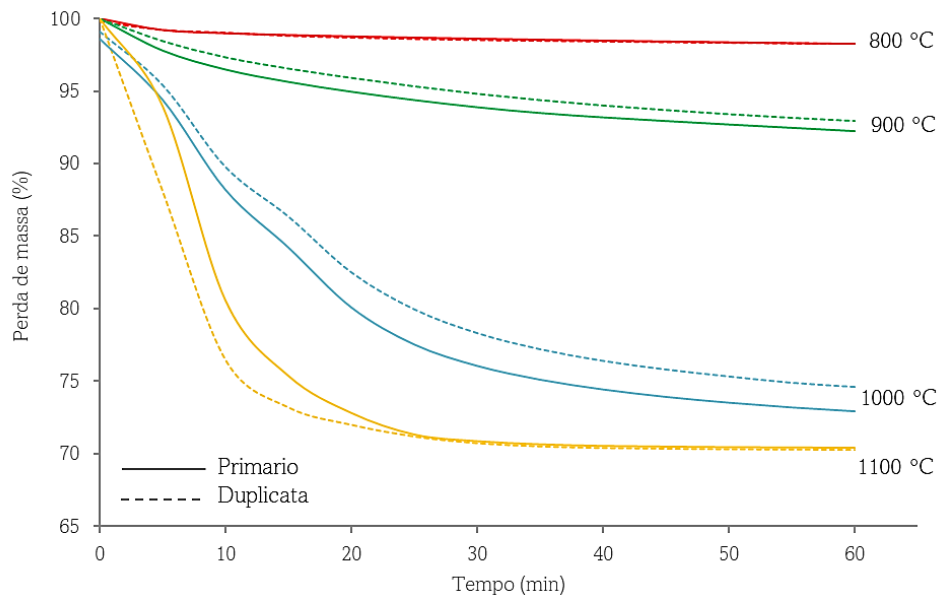


Elemento	Massa%	Atômico%
P K	10.98	18.20
Mn K	1.37	1.28
Fe K	87.65	80.53

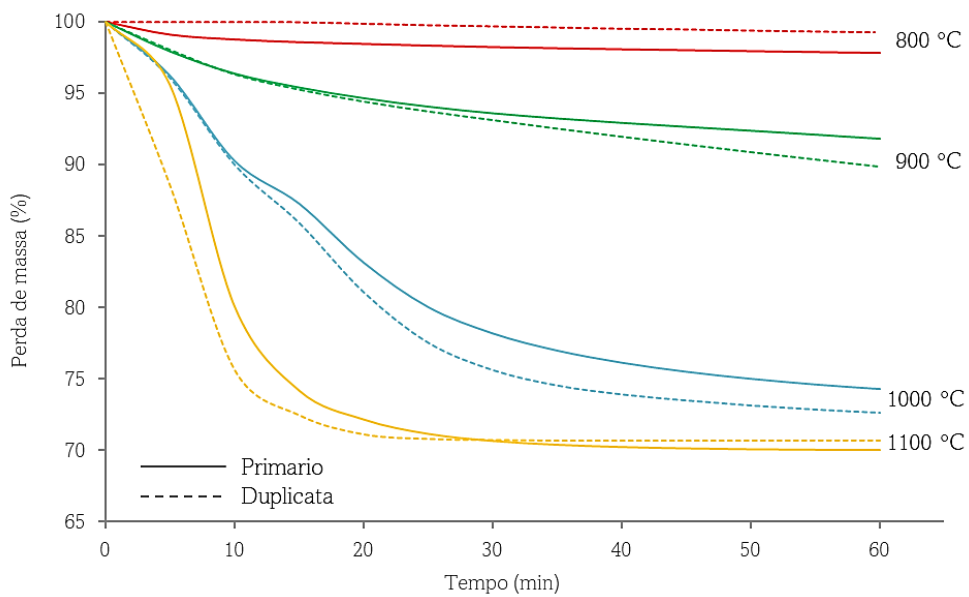
(c)

Anexo A5. Espectroscopia de raios-X por dispersão de energia em pontos específicos da amostra polida da Figura 39 do concentrado monazítico no teste a 1100°C usando coque de petróleo como redutor. (a) Ponto 1. (b) Ponto 2. (c) Ponto 3.

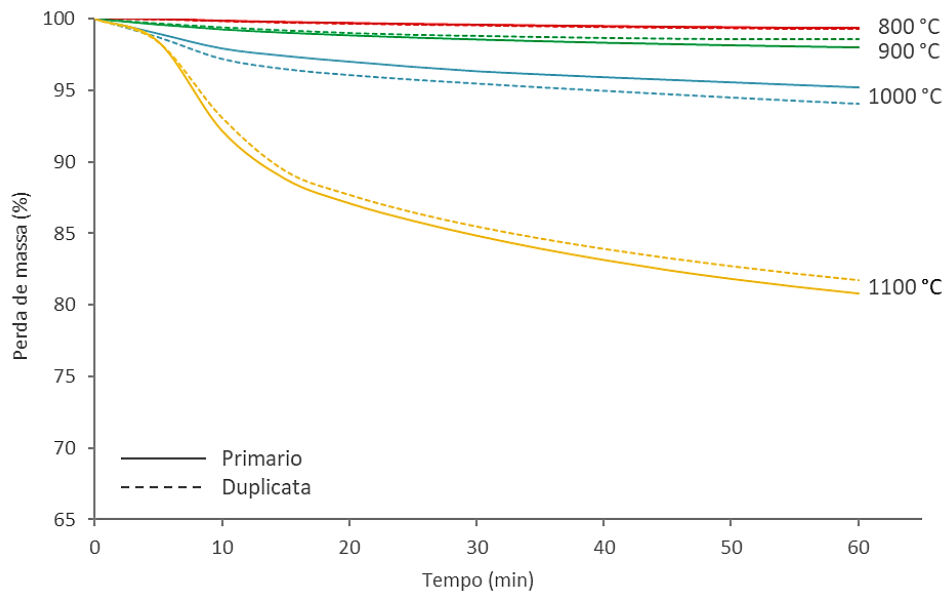
ANEXO B – ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS



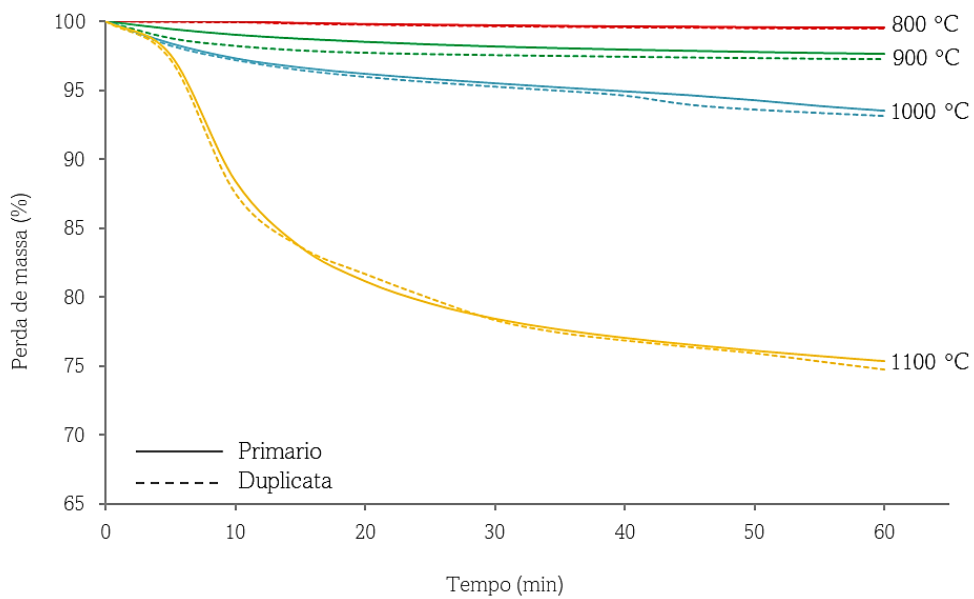
Anexo B1. Perda de massa da redução carbotérmica do concentrado monazítico usando carvão vegetal (entre 0,045 mm e 0,075 mm (325# e 200#)) como redutor.



Anexo B2. Curvas da perda de massa da redução carbotérmica do concentrado monazítico usando carvão vegetal (entre 0,075 mm e 0,150 mm (200# e 100#)) como redutor.

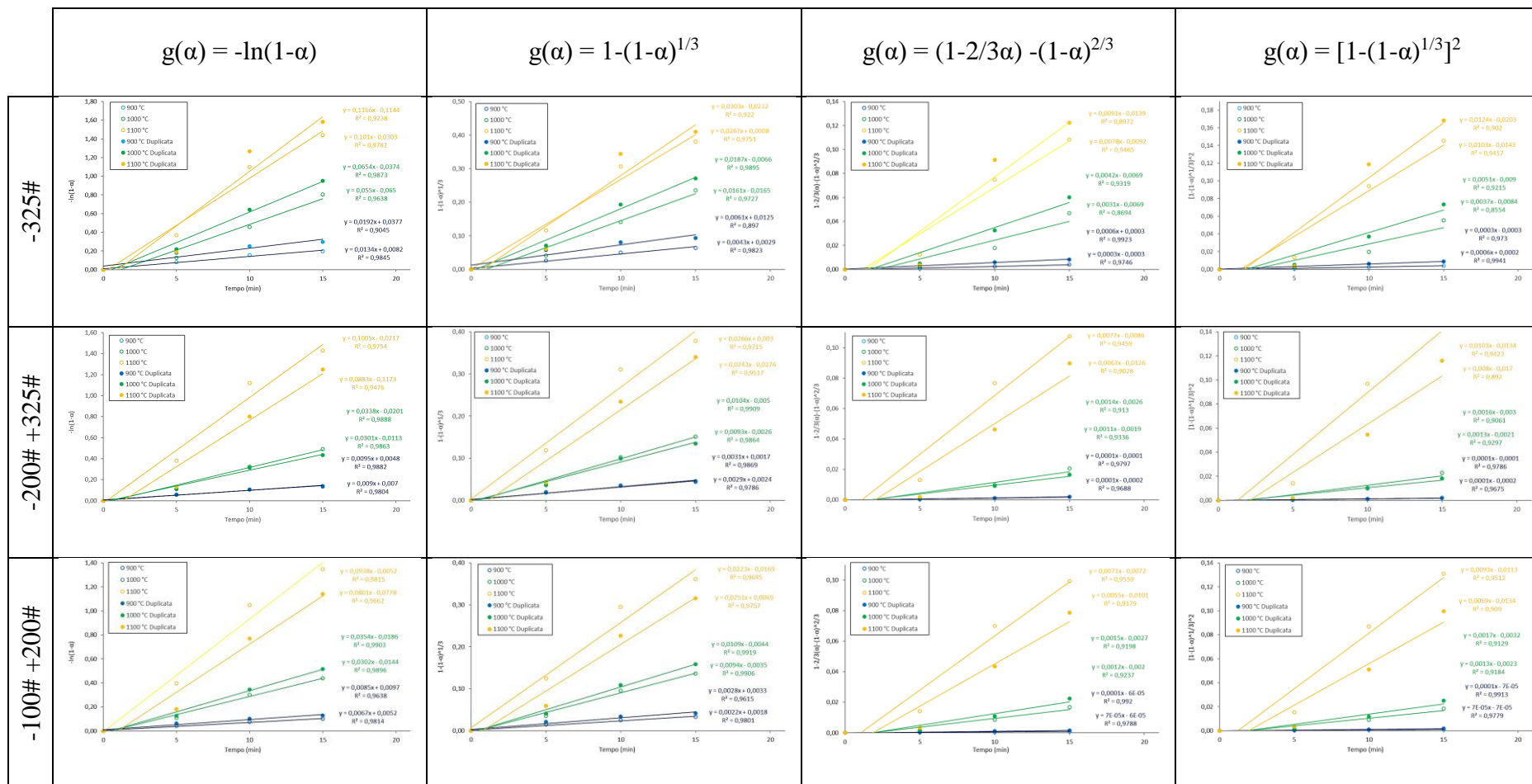


Anexo B3. Curvas da perda de massa da redução carbotérmica do concentrado monazítico usando coque de petróleo (entre 0,045 mm e 0,075 mm (325# e 200#)) como redutor.

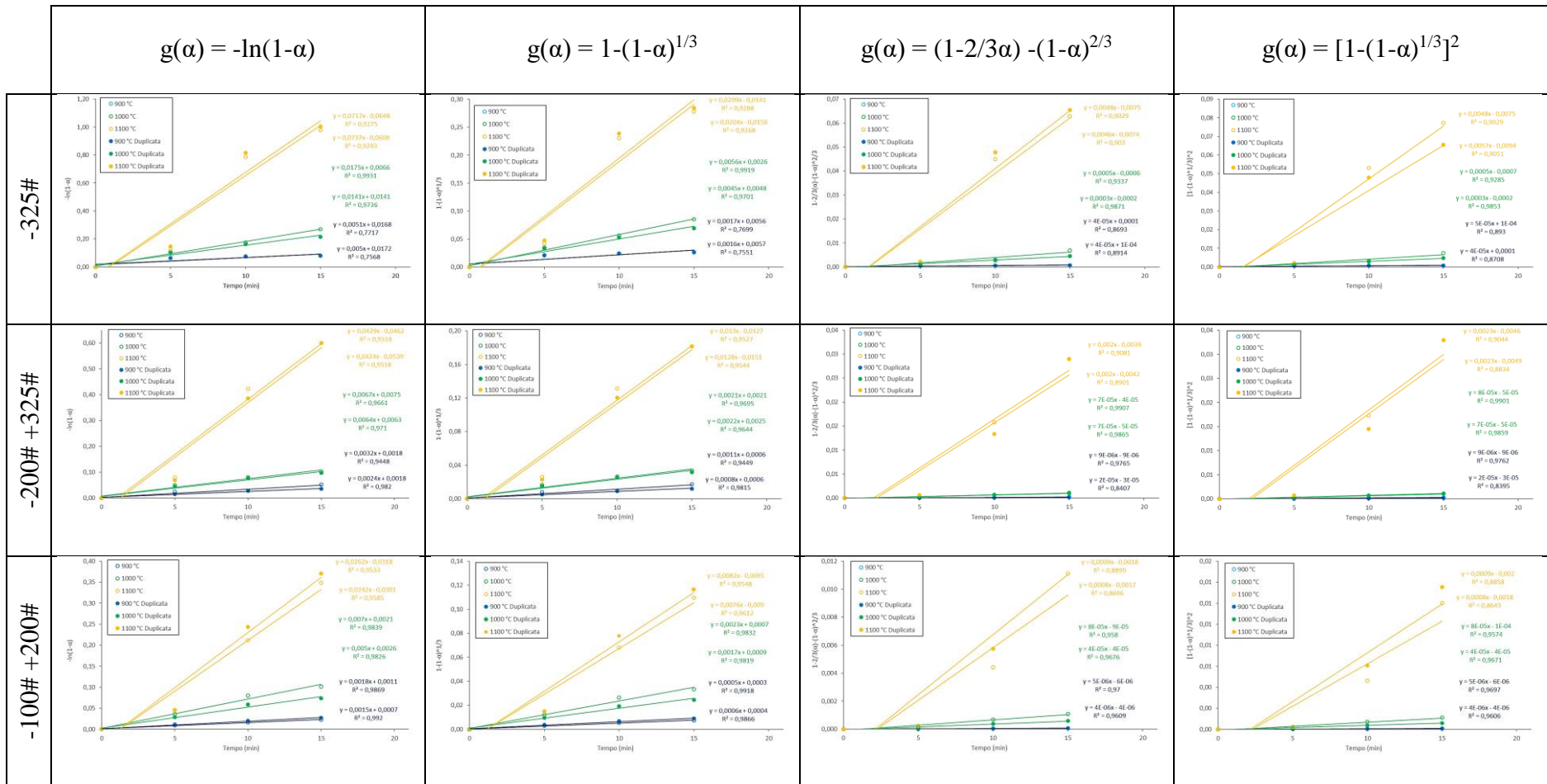


Anexo B4. Curvas da perda de massa da redução carbotérmica do concentrado monazítico usando coque de petróleo (entre 0,075 mm e 0,150 mm (200# e 100#)) como redutor.

ANEXO C – CÁLCULOS CINÉTICOS



Anexo C1. Ajuste linear nos diferentes modelos cinéticos dos dados experimentais usando carvão vegetal como agente redutor nas diferentes faixas granulométricas.



Anexo C2. Ajuste linear nos diferentes modelos cinéticos dos dados experimentais usando coque de petróleo como agente redutor nas diferentes faixas granulométricas.