

**VITOR HUGO BOARI**

**AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DOS ÓXIDOS DE FERRO  
CONTIDOS NO CONCENTRADO DE MONAZITA**

**São Paulo  
2021**

**VITOR HUGO BOARI**

**AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DOS ÓXIDOS DE FERRO  
CONTIDOS NO CONCENTRADO DE MONAZITA**

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

Área de concentração:  
Engenharia Metalúrgica

Orientador:  
Prof. Dr. Flávio Beneduce Neto

**São Paulo  
2021**

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.

São Paulo, \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_

Assinatura do autor: \_\_\_\_\_

Assinatura do orientador: \_\_\_\_\_

#### Catálogo-na-publicação

Boari, Vitor Hugo  
AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO CARBOTÉRMICA DOS ÓXIDOS DE FERRO  
CONTIDOS NO CONCENTRADO DE MONAZITA / V. H. Boari -- versão corr.  
- São Paulo, 2021.  
70 p.

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

1.FERRO (METALURGIA) 2.TERRAS RARAS 3.COQUE DE PETRÓLEO  
4.CARVÃO VEGETAL I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.  
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus. Ao meu pai Wladimir Boari e à minha mãe Luci Boari.

Ao André e Adilson. À Sônia e Gabriela.

Ao Prof. Dr. Flávio Beneduce Neto, pela oportunidade e aprendizado.

À CBMM, pelo concentrado de monazita.

À CAPES, pela concessão da bolsa de estudo.

Aos professores, em especial: Fernando José Gomes Landgraf, Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva, Eduardo Franco de Monlevade, Jorge Alberto Soares Tenório, Wagner Viana Bielefeldt e Marcelo Breda Mourão.

Aos pesquisadores do IPT: Iván Mauricio Daza Prada e Marcelo Ferreira Moreira.

Aos técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica da USP, em especial: Suellen, Daniel, Lívio, Rubens, Maria e Danilo.

Aos colegas da pós-graduação, em especial: César, André, Vitor, Danyela, Gustavo, Éder, Saul, David, Cleber, Antonio, Jhoan, Luiz, Mateus, Luara, Marcelli, Douglas, Lorena e Jefferson.

## RESUMO

### **Avaliação da redução carbotérmica dos óxidos de ferro contidos no concentrado de monazita.**

Os minérios de terras raras no Brasil contêm grandes quantidades de ferro que na abertura do minério ou concentrado consomem grandes quantidades de reagente, geralmente ácido sulfúrico. Além disso, os minérios geram uma grande quantidade de rejeitos que devem ser dispostos adequadamente, aumentando o custo de processamento. Desta maneira, a remoção do ferro eleva naturalmente a concentração das terras raras presentes e minimiza a quantidade de rejeitos produzida. Com o intuito de impulsionar a cadeia produtiva de terras raras focado na demanda de tecnologias emergentes ligadas aos ímãs permanentes e de diminuir a dependência das importações de ímãs pela indústria, o tema demonstra a sua importância no âmbito da pesquisa, desenvolvimento e inovação para uma economia competitiva.

Neste trabalho avaliou-se o concentrado de monazita, com o intuito de investigar as condições para a remoção de ferro por redução carbotérmica. Foram analisados o coque de petróleo e o carvão vegetal como potenciais redutores.

A monazita ( $\text{TRPO}_4$ ) não foi significativamente alterada no processo de redução nas condições dos ensaios e o processo de redução carbotérmica do concentrado de monazita segue o modelo do núcleo não reagido com controle cinético por transporte de massa na camada de produto (Ginstling-Brounshtein). As energias de ativação aparentes do coque de petróleo com uma quantidade estequiométrica de redutor ( $48,2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) ou com o dobro ( $66,6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) e do carvão vegetal com uma quantidade estequiométrica de redutor ( $47,7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) ou com o dobro ( $56,1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) são compatíveis com o controle cinético pela reação de Boudouard. O aumento das energias de ativação aparentes quando se aumenta a quantidade de redutor deve ser causado pela ocorrência de outras reações de redução, como por exemplo os óxidos de Nb e P.

Palavras-chave: Redução carbotérmica. Óxidos de ferro. Monazita. Terras raras. Coque de petróleo. Carvão vegetal.

## ABSTRACT

### **Study of carbothermic reduction of iron oxides contained in monazite concentrate.**

Rare earth ores in Brazil are large amounts of iron in the opening of the ore or concentrate of higher reactant component, usually sulfuric acid. In addition, ores generate a large amount of rejection that must be extended, increasing the cost of processing. In this way, iron removal is naturally a concentration of the rare earths present and minimizes the quantity of tailings produced. In order to boost the production chain of rare earths focused on the demand for emerging technologies linked to permanent magnets and to reduce the dependence on magnet imports by the industry, the theme demonstrates its importance in the scope of research, development and innovation for a competitive economy.

This study evaluated the monazite concentrate, aiming to investigate the conditions for the removal of iron by carbothermic reduction. Petroleum coke and charcoal were analyzed as reducers.

Monazite ( $\text{TRPO}_4$ ) was not significantly altered in the process of reduction under tests conditions and the process of carbothermic reduction of the monazite concentrate follows the Ginstling-Brounshtein kinetic model. The activation energies of petroleum coke with the stoichiometric reducer ( $48.2 \text{ kcal. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) or twice stoichiometric ( $66.6 \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) and charcoal with the stoichiometric reducer ( $47.7 \text{ kcal. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) or twice stoichiometric ( $56.1 \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) are compatible with the kinetic control by the Boudouard reaction. The increase in activation energies when the amount of reducer is increased might be caused by the occurrence of other reduction reactions such as the oxides of Nb and P.

Keywords: Carbothermic reduction. Iron oxides. Monazite. Rare earths. Petroleum coke. Charcoal.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.2 Objetivos .....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Aplicações das terras raras .....	5
2.2 Preços.....	6
2.3 Redução carbotérmica .....	7
2.4 Processos .....	10
2.5 Produção dos metais.....	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	17
3.2 Ensaios de redução carbotérmica .....	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	32
5. CONCLUSÕES.....	47
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	48

## 1. INTRODUÇÃO

As maiores reservas de terras raras (TR) estão localizadas na China, Brasil, Rússia, Índia, Austrália e Estados Unidos da América [1]. A produção mundial de TR é controlada pela China, com 85% dos óxidos de terras raras produzidos no ano de 2015 [2]. As TR vêm se acentuando nos setores de alta tecnologia, porém desde 2010 devido às restrições comerciais adotadas que limitaram as exportações de óxidos fizeram que governos e empresas procurassem alternativas [3].

Os elementos de terras raras (ETR) são no total 17: La (lantânio), Ce (cério), Pr (praseodímio), Nd (neodímio), Pm (promécio), Sm (samário), Eu (európio), Gd (gadolínio), Tb (térbio), Dy (disprósio), Ho (hólmio), Er (érbio), Tm (túlio), Yb (itérbio), Lu (lutécio), que são denominados lantanídeos; e também fazem parte Sc (escândio) e Y (ítrio). Os ETR são encontrados em minerais como a monazita ( $\text{TRPO}_4$ ), bastnaesita  $(\text{ETR})(\text{CO}_3)\text{F}$  e xenotima  $\text{YPO}_4$ , entre outros. O termo “terras raras” surgiu entre os séculos XVIII e XIX quando era definida uma relação entre óxidos metálicos e “terras”, deste modo, os óxidos de lantanídeos foram nomeados terras, enquanto “raras” referia-se a ocorrência prevista equivocadamente naquela época [4].

Os ETR são localizados na tabela periódica, apresentada na Figura 1, pelos elementos químicos que formam a série dos lantanídeos, e pelos elementos escândio e ítrio. Os lantanídeos são agrupados em ETR leves e ETR pesados, em que números atômicos superiores a 63 (número este correspondente ao európio) são os ETR classificados como pesados, juntamente com o ítrio que apesar do baixo peso atômico apresenta propriedades químicas semelhantes devido à dimensão do raio iônico. O promécio não ocorre de forma natural, mas pelo decaimento radioativo de outros elementos [3]. Os elementos La, Ce, Pr e Nd são sempre classificados como ETR leves.

**Figura 1:** Tabela periódica dos elementos.

H 1																	He 2																												
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10																												
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18																												
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36																												
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54																												
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86																												
Fr 87	Ra 88	Ac 89	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds 110	Rg 111	Cn 112	Nh 113	Fl 114	Mc 115	Lv 116	Ts 117	Og 118																												
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>Ce 58</td> <td>Pr 59</td> <td>Nd 60</td> <td>Pm 61</td> <td>Sm 62</td> <td>Eu 63</td> <td>Gd 64</td> <td>Tb 65</td> <td>Dy 66</td> <td>Ho 67</td> <td>Er 68</td> <td>Tm 69</td> <td>Yb 70</td> <td>Lu 71</td> </tr> <tr> <td>Th 90</td> <td>Pa 91</td> <td>U 92</td> <td>Np 93</td> <td>Pu 94</td> <td>Am 95</td> <td>Cm 96</td> <td>Bk 97</td> <td>Cf 98</td> <td>Es 99</td> <td>Fm 100</td> <td>Md 101</td> <td>No 102</td> <td>Lr 103</td> </tr> </tbody> </table>																		Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103
Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71																																
Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103																																

Fonte: [5].

A monazita é um mineral fosfato de TR fonte de óxido de terras raras (OTR), utilizada para a produção de TR tendo como subproduto o tório, em que nos ambientes geológicos este mineral está associado a rochas ácidas de origem ígnea, veios rochosos e sedimentos de origem fluvial ou marinha, sendo os depósitos aluvionares os mais importantes, composta por elementos radioativos como tório (Th) e urânio (U) [6]. Este mineral é classificado como um composto de baixa densidade (TR leve), um fosfato de elementos de terras raras que apresenta o Ce, La, Nd e Pr interagindo com o íon fosfato. Não apresenta teores elevados de ítrio e como constituinte do mineral tem-se o tório em torno de 0,1 a 20%, e urânio que dificilmente atinge valor de 1,5% [4]. Apresenta coloração geralmente marrom, podendo variar para um tom mais amarelado até a um avermelhado, porém eventualmente a monazita pode ser esverdeada ou quase branca [7]. Geralmente a monazita está associada a minerais como ilmenita, rutilo e zirconita [8]. A areia monazítica ou areia zircono-ilmenítica é uma concentração natural de minerais pesados que ocorre em depósitos de praia ou fluviais, sendo que nas praias do Brasil contém cerca de 60% de OTR e 5,5% de torianita (ThO<sub>2</sub>). Quantidades de ferro, magnésio, cálcio, alumínio, zircônio, manganês, estanho, berílio, tântalo e titânio podem estar presentes na monazita [6].

A bastnaesita é um composto de baixa densidade (TR leve), com elementos de TR ligados a fluorcarbonato, que apresenta maior interação com o Ce, La, Nd e Pr. Em geral, apresenta teores de Th e U de aproximadamente 0,05% e 0,1%, respectivamente [4].

A xenotima é composta por ETR de alta densidade (TR pesada), que apresenta um alto teor de Y interagindo com o íon fosfato. Em menores teores encontram-se Er, Dy, Yb e Gd [4].

Os métodos mais utilizados para processamento químico para o tratamento do concentrado que contém as terras raras são: a digestão ácida com o uso do ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), e a digestão básica com soda cáustica (NaOH). Estes métodos envolvem a decomposição do minério, separação de elementos como o tório, e recuperação das TR no estado puro. Os métodos industriais de separação dos elementos das TR são a troca iônica que foi desenvolvida na década de 1950 e a extração por solvente [6].

A Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), com sede no município de Araxá (MG), que tem como principais produtos o ferro-nióbio, óxidos de nióbio e nióbio metálico [9], é responsável por cerca de 80% do total da produção mundial de nióbio. Dos rejeitos da mineração do nióbio na usina de concentração do pirocloro são obtidos os sulfatos de terras raras. Em 2012, foi aprovada reservas lavráveis da CBMM de 14,2 Mt de óxidos de terras raras com teores de 3,02% [10]. A tecnologia para o processamento da monazita dos rejeitos foi desenvolvida pela empresa e na primeira etapa da separação obtém-se o sulfato duplo que possui as dezessete TR. A companhia consegue separar as TR inclusive produzindo o óxido de didímio (óxido de Nd e Pr) no lugar do óxido de neodímio que pode ser utilizado para uma produção de ímãs [11].

A indústria brasileira importa ímãs, mesmo o Brasil tendo a segunda maior reserva de terras raras do mundo, atrás da China que é líder em reservas de terras raras e da produção mundial de ímãs, detendo a tecnologia tanto de extração e purificação de terras raras como a da produção dos magnetos. Países da Europa, os Estados Unidos da América e o Japão que são grandes consumidores de ímãs, procuram alternativas de fornecimento para diminuir a dependência com o mercado chinês [11, 12].

Os minérios de terras raras a base de monazita ( $TRPO_4$ ) podem ser digeridos utilizando uma rota ácida com ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), tendo como produto final um

sulfato duplo de terras raras [13, 14]. O gasto com ácido sulfúrico como reagente aumenta com a presença de ferro (Fe) no concentrado. Adicionalmente, o perigo ambiental da manipulação de grandes quantidades de ácido e o próprio produto de reação, um sulfato de Fe tornam a remoção ou diminuição de Fe antes da digestão como uma alternativa interessante no processamento da monazita. Uma das maneiras da remoção de Fe da monazita é por redução carbotérmica seletiva e posterior separação do produto de redução, o Fe metálico.

## **1.2 Objetivos**

O presente trabalho visa investigar a redução dos óxidos de ferro do concentrado de monazita por redução carbotérmica. As variáveis a serem estudadas serão:

- Tipo de redutor: coque de petróleo e carvão vegetal.
- Temperatura de redução: 800°C, 900°C e 1000°C.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Aplicações das terras raras

As TR são aplicadas na indústria em imãs, catalisadores, baterias, laser, vidros ópticos e no polimento destes. A Figura 2, apresenta também outros usos.

**Figura 2:** Principais aplicações dos elementos de terras raras.

Ce	catalisadores, polimento e vidro
Dy	imãs e laser
Eu	fósforo vermelho e absorvedor de nêutrons
Gd	microondas e ressonância magnética
La	catalisadores, baterias Ni-MH e refino de petróleo
Nd	imãs, vidro e laser
Pr	imãs e vidro
Sm	imãs e catalisadores
Tb	imãs e células de combustível

Fonte: Adaptado de [15].

O Ce e o La são usados como catalisadores, geralmente na forma de óxidos. O Ce é utilizado principalmente para o tratamento de emissões gasosas provindas de automóveis e o La em processos de craqueamento de frações de petróleo. O La é também utilizado em baterias Ni-MH (Níquel-Hidreto Metálico). Estas baterias têm aproximadamente 9% de TR no hidreto, contendo 27% La, 52% Ce, 16% Nd e 5% Pr. Os imãs permanentes mais comercializados são NdFeB (neodímio-ferro-boro) e SmCo (samário-cobalto). Estes imãs são utilizados desde produtos de baixo valor agregado, como brinquedos; a produtos com alto valor agregado, como máquinas elétricas de alto rendimento. Os imãs de TR são divididos em aplicações consolidadas, em maturação e novas. Nas aplicações consolidadas estão produtos como motores industriais, drives de disco rígido, eletroeletrônicos, entre outros. Nas aplicações em maturação estão produtos como ressonância magnética por imagem, aparelhos da linha branca, ferramentas, entre outros. Nas aplicações novas estão produtos como motores para veículos elétricos, veículos híbridos e geradores eólicos. A demanda por TR vem aumentando principalmente em setores da alta tecnologia.

Para o ímã de TR, devido ao sistema de coleta pouco eficiente e falta de incentivos, uma pequena quantidade é reciclada. Os métodos tradicionais de reciclagem para ímãs de TR são quatro: processos hidrometalúrgicos, sais fundidos, extração com metais líquidos, e o método de moagem e re-sinterização [15].

No método de processos hidrometalúrgicos é utilizado  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HCl}$  em solução aquosa para a dissolução da sucata de ímãs de TR. A fração insolúvel é retirada por filtração, sendo que os ETR são precipitados por meio de soluções aquosas por acréscimo de ácido fluorídrico ou ácido oxálico para que se forme fluoreto ou óxido [15].

Pelo método de sais fundidos os ímãs de TR passam por um processo de cloração, transformando-se em cloretos de TR e posteriormente dissolvidos em uma célula de banho de sais contendo o cloreto de sódio ( $\text{NaCl}$ ) e cloreto de potássio ( $\text{KCl}$ ) fundidos, sendo os ETR separados dos cloretos [15].

O método de extração com metais líquidos consiste na dissolução das ligas de TR da sucata de ímãs por meio de um sistema contendo uma liga metálica em que a TR e outros metais de transição se distribuem entre fases líquidas imiscíveis. Um exemplo, é o processo para a recuperação do Nd de ligas NdFeB pela extração seletiva do Nd a partir de sucata com magnésio ( $\text{Mg}$ ) líquido a temperatura de  $800^\circ\text{C}$ , separando o ferro e o boro que são insolúveis. Em seguida, por destilação a vácuo o Nd e o Mg são separados [15].

O método de moagem e re-sinterização é adequado para separar o ímã do disco rígido de computadores, ímã este composto da liga de NdFeB. Inicialmente a sucata de discos rígidos é moída, para então os finos serem re-sinterizados [15].

## 2.2 Preços

A Figura 3 apresenta preços dos óxidos de terras raras importados majoritariamente da China para os Estados Unidos da América, com no mínimo 99,5% de pureza. Os preços dos óxidos de TR citados apresentaram queda de 2015 para 2019.

O óxido de neodímio e o óxido de európio foram os únicos dos compostos em que o preço diminuiu do ano de 2018 para 2019. O óxido de cério e o óxido lantânio apresentaram valores próximos de 2 US\$/kg no período compreendido de 2015 a 2019.

**Figura 3:** Preços dos óxidos de terras raras de 2015 a 2019, em US\$/kg.



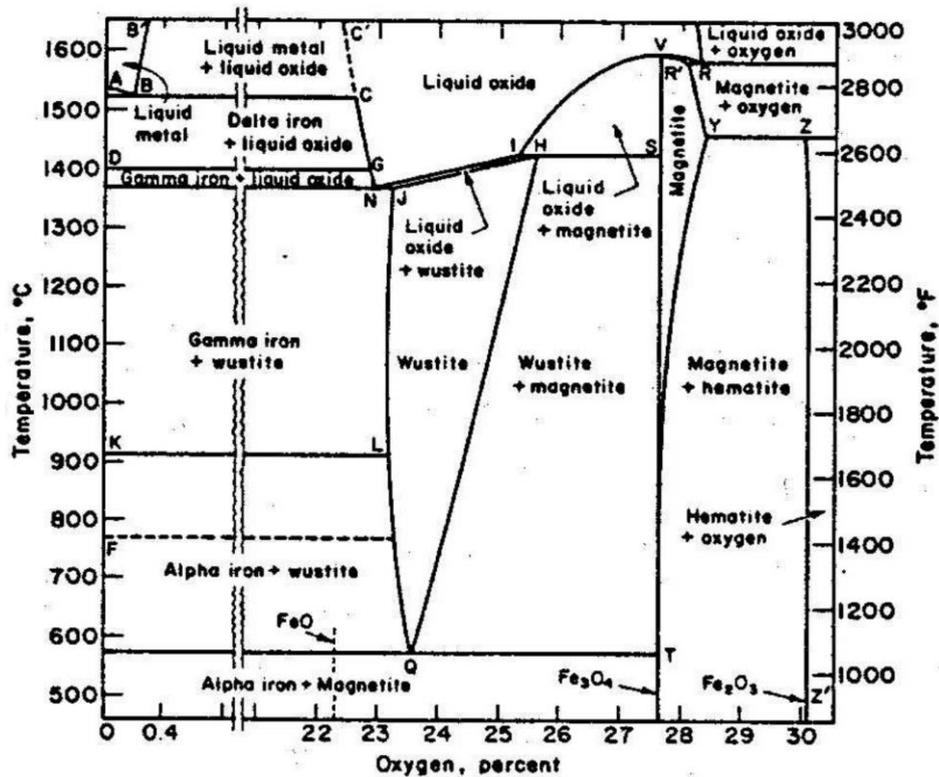
Fonte: Adaptado de [16].

### 2.3 Redução carbotérmica

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema ferro-oxigênio (Fe-O) exhibe na Figura 4 as fases condensadas: ferro metálico (alfa, gama e delta), wustita, magnetita, hematita, ferro líquido e óxido de ferro líquido [17].

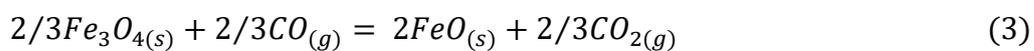
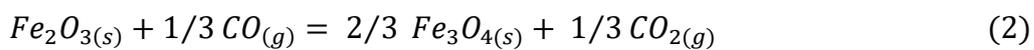
A hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) apresenta 30,06% de oxigênio quando pura, tem estrutura hexagonal compacta (HC) e pode ser obtida também pela oxidação da magnetita. A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) apresenta 27,64% de oxigênio quando pura, tem estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), sendo fortemente magnética. A wustita ("FeO") apresenta 23,1% a 25,6% de oxigênio, tem estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e na auto-redução é obtida por meio da magnetita ou reoxidação do ferro metálico. O ferro metálico ( $\text{Fe}^\circ$ ) apresenta forma alotrópica alfa até 912°C com reticulado cristalino cúbico de corpo centrado (CCC). À partir desta temperatura até 1394°C apresenta forma gama com reticulado cúbico de face centrada (CFC). E ao iniciar desta última temperatura até 1538°C o ferro apresenta forma delta com reticulado cúbico de corpo centrado (CCC) novamente [17].

Figura 4: Diagrama de equilíbrio Fe-O.



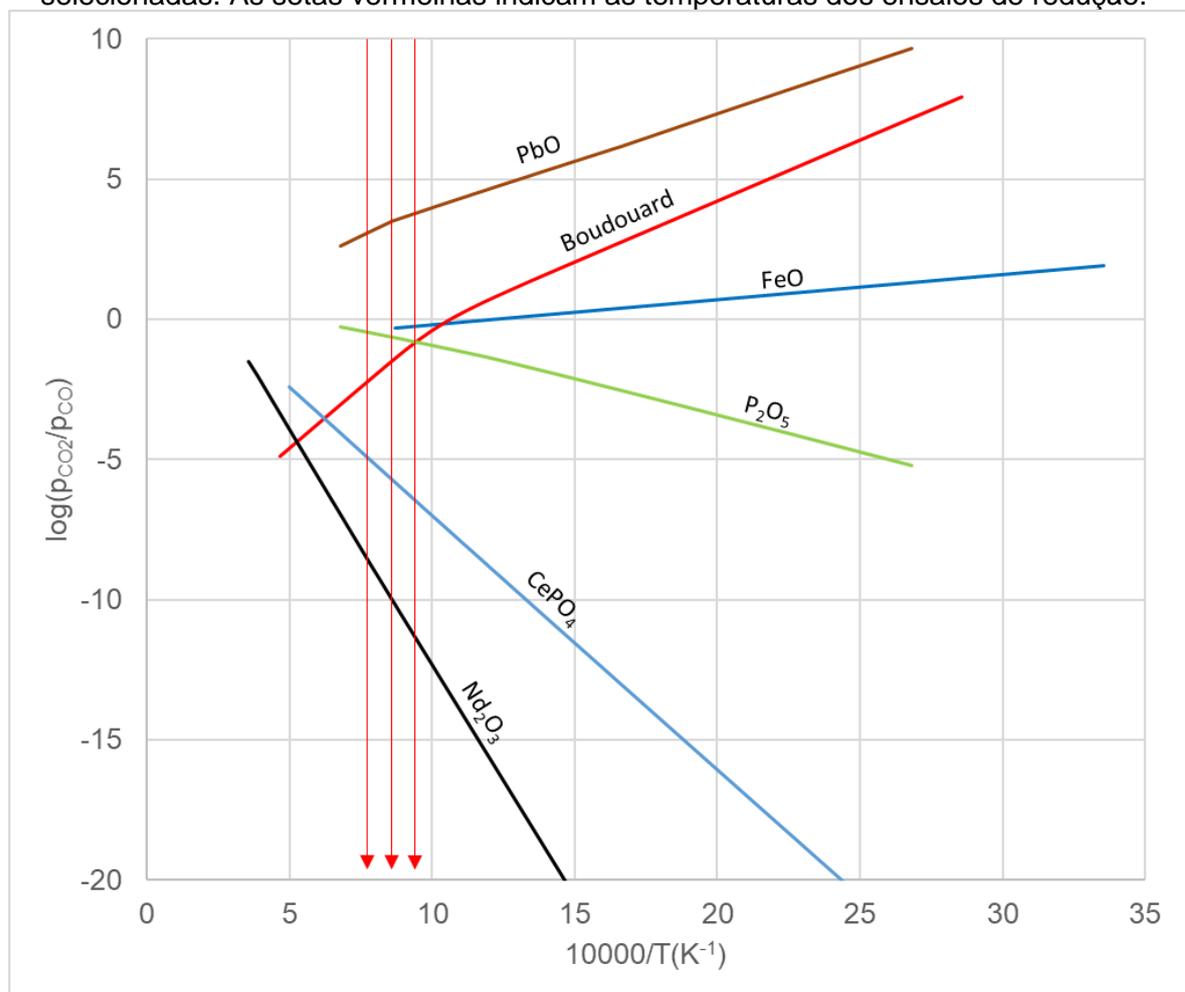
Fonte: [17].

A reação de um óxido de ferro com carbono sólido aquecida numa temperatura acima da mínima de redução pode ocorrer por meio de dois mecanismos: reação sólido-sólido (A) e reações gás-sólido simultâneas em que entre os reagentes sólidos atuam intermediários gasosos (B). Sendo que a Reação 1 é a soma das Reações de 2 a 5; e o mecanismo (B) composto pela reação de redução do óxido por monóxido de carbono, simultaneamente com a reação do carbono por dióxido de carbono (reação de Boudouard). Durante o processo de redução da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a ferro metálico ( $\text{Fe}^0$ ), passando pelas fases magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e wustita ( $\text{FeO}$ ) ocorrem transformações estruturais que estão relacionadas com inchamento e sinterização dos materiais [18].



Com o uso do carbono sólido como redutor a reação de Boudouard, Reação 5, regenera o  $\text{CO}_2$  formado realizando a continuação do processo definindo a relação  $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$  do sistema. Para calcular a temperatura mínima de redução de um sistema que contém carbono é utilizado as relações  $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$  das reações de redução e de Boudouard [19, 20]. A intersecção entre a reta de composição gasosa de equilíbrio da reação do óxido de ferro (FeO) e a curva de Boudouard determina a temperatura mínima termodinâmica necessária para que o ferro seja produzido [21], no caso a uma temperatura mínima de cerca  $690^\circ\text{C}$  como apresentado pela Figura 5. Na mesma Figura 5 estão mostradas também outros óxidos que podem estar presentes no concentrado de monazita.

**Figura 5:** Relações  $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$  em função da temperatura de reações de redução por CO selecionadas. As setas vermelhas indicam as temperaturas dos ensaios de redução.<sup>1</sup>



Fonte: Autor.

<sup>1</sup> Dados termodinâmicos obtidos do banco de dados SSUB6 do Thermo-Calc

Nota-se que a redução do  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  deve ocorrer a uma temperatura muito mais elevada (acima de  $1520^\circ\text{C}$ ) do que a redução do  $\text{FeO}$ . Os óxidos de terras raras são estáveis, conseqüentemente ocorre maior dificuldade de redução. O mesmo aconteceria com a monazita de Ce (fosfato de Ce) onde a sua redução acontece em temperaturas acima de  $1330^\circ\text{C}$  aproximadamente, considerando a  $p_{\text{P}_2}$  de 1 atm.<sup>2</sup>

A redução carbotérmica é o tratamento químico de redução de um mineral (óxido) com a utilização do gás monóxido de carbono [21].

A pirólise constitui uma reação de decomposição térmica eficiente na ausência de oxigênio originando dois ou mais produtos, podendo ser rápida (calcinação) ou lenta (carbonização) por causa de uma menor temperatura. O calor para a decomposição vem de uma fonte externa, porém para alguns processos de produção de carvão vegetal a fonte de calor ocorre por meio da combustão de parte da carga de madeira [22].

## 2.4 Processos

As etapas de processamento dos minérios de TR normalmente são compostas da lavra a céu aberto, cominuição, concentração, a abertura química do concentrado e a separação dos ETR pela extração por solventes ou troca iônica [3].

As principais fases do beneficiamento de nióbio em Araxá são as seguintes: britagem, moagem, separação magnética, deslame, flotação, filtragem, lixiviação e calcinação. No processo de flotação seletiva do pirocloro é realizado a concentração do nióbio com ácido clorídrico como controlador de pH, na faixa de 2,5 a 3,5 [23]. A última etapa da concentração do nióbio é realizada pela flotação [24]. A parte que flutua é a rica em nióbio e a que decanta é a ganga (rejeito) que contém o concentrado de monazita e outros compostos.

A monazita em alguns depósitos minerais pode estar associada a hematita. As fases minerais contendo Fe podem, por flotação, serem minimizadas. É preciso o controle das fases minerais que contém Fe para a extração de TR [25]. Cada projeto deve adequar a sequência da etapa química pelas características mineralógicas do minério [3, 26].

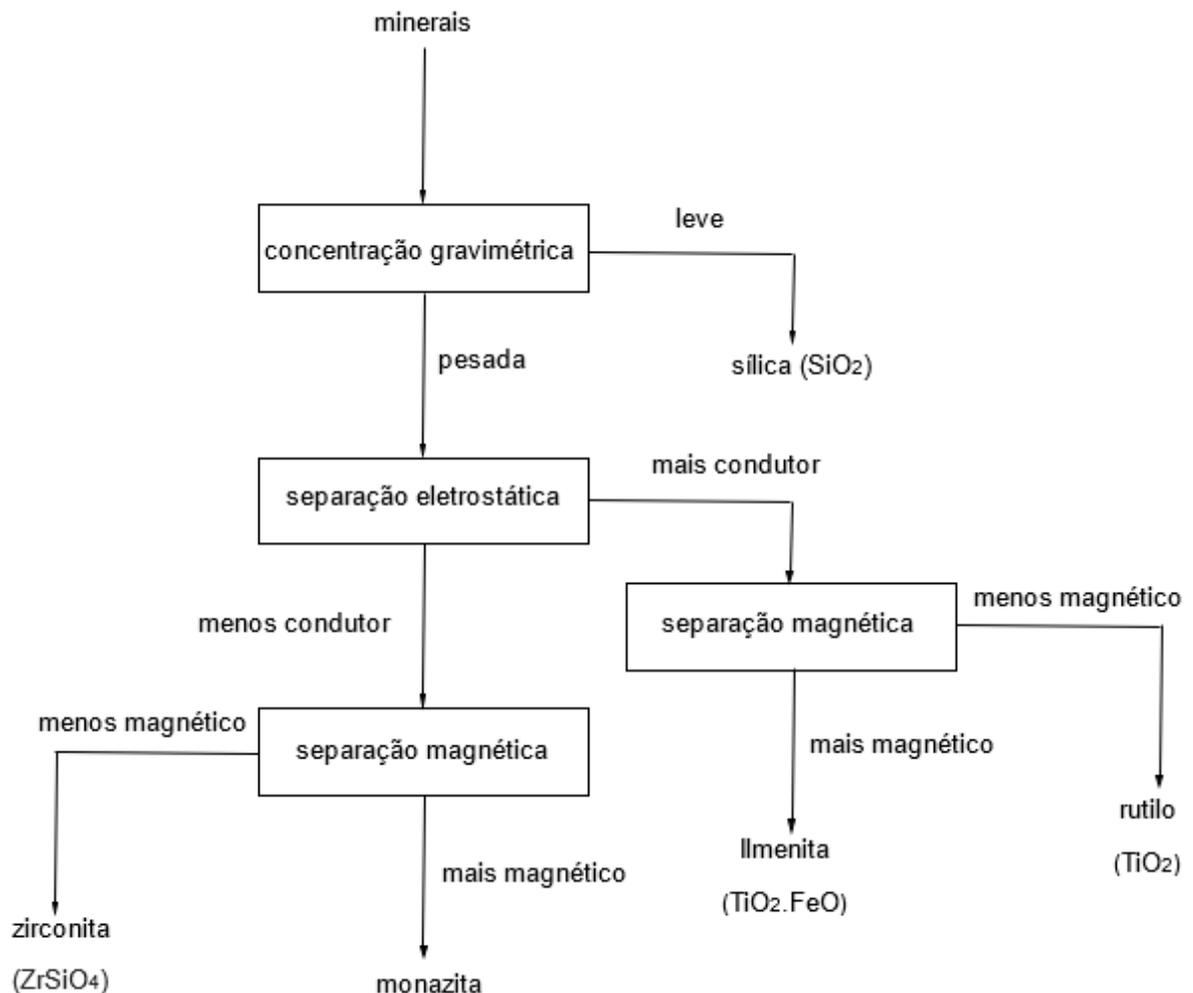
---

<sup>2</sup>  $2/5 \text{ CePO}_4 + \text{CO} = 1/5 \text{ Ce}_2\text{O}_3 + 1/5 \text{ P}_2 + \text{CO}_2$

O objetivo das operações de concentração é separar a ganga dos compostos úteis, resultando um produto denominado concentrado [27]. A concentração física da monazita é ilustrada esquematicamente, pela Figura 6.

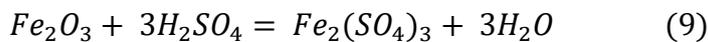
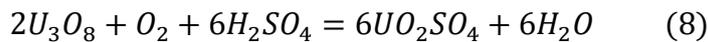
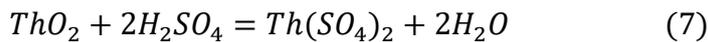
Os minerais silicatados são separados por concentração gravimétrica (hidrogravimétrica) utilizando um sistema de espirais (Humphrey). Em seguida, o concentrado é levado ao forno rotativo para a secagem e são separadas as partes mais condutoras (ilmenita e rutilo) das menos condutoras (monazita e zirconita) do concentrado por separação eletrostática. Finalmente, cada porção das mais condutoras e menos condutoras passam por separação magnética, cujas propriedades mais magnéticas (monazita e ilmenita) são diferenciadas das menos magnéticas (rutilo e zirconita) [6, 27].

**Figura 6:** Concentração física da monazita.



Fonte: Adaptado de [14].

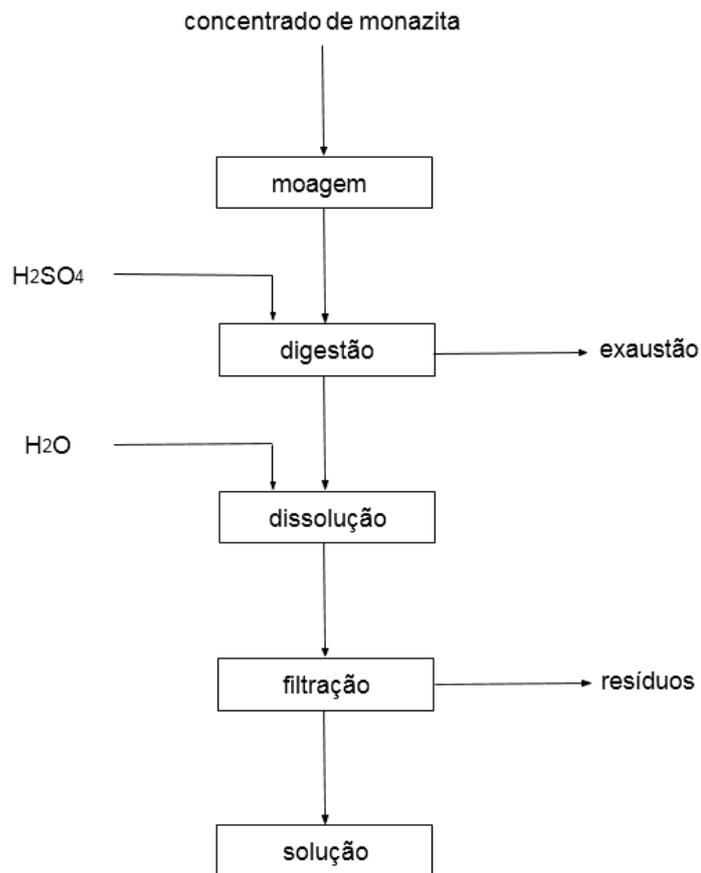
O concentrado a base de monazita ( $TRPO_4$ ) é então digerido quimicamente utilizando fundamentalmente duas rotas [13, 14, 28]: uma ácida com  $H_2SO_4$  e uma básica com  $NaOH$  ou  $Na_2CO_3$  (carbonato de sódio). As principais reações do processo de digestão realizado com  $H_2SO_4$  concentrado estão apresentadas pelas Equações a seguir [28]:



Na rota ácida, conforme a Figura 7, o concentrado de monazita é moído abaixo de 100 micrômetros para deixar apto ao processo de digestão que é realizada num forno rotativo [28]. Neste processo é recomendado o uso de ácido sulfúrico de 93 a 98% de concentração, uma relação ácido/minério de até 2:1, a uma temperatura de 200 a 220°C com duração entre 2 a 4 horas [13, 14]. A digestão ácida dependendo da temperatura forma gases de exaustão tais como dióxido de enxofre ( $SO_2$ ) e trióxido de enxofre ( $SO_3$ ) [28]. A rota ácida depende do controle da relação ácido/minério, temperatura e da concentração em que as TR e o Th podem ser solubilizados totalmente ou de maneira seletiva [13, 29]. O sulfato duplo de TR é lixiviado com água (dissolução), de acordo com a Equação 10.

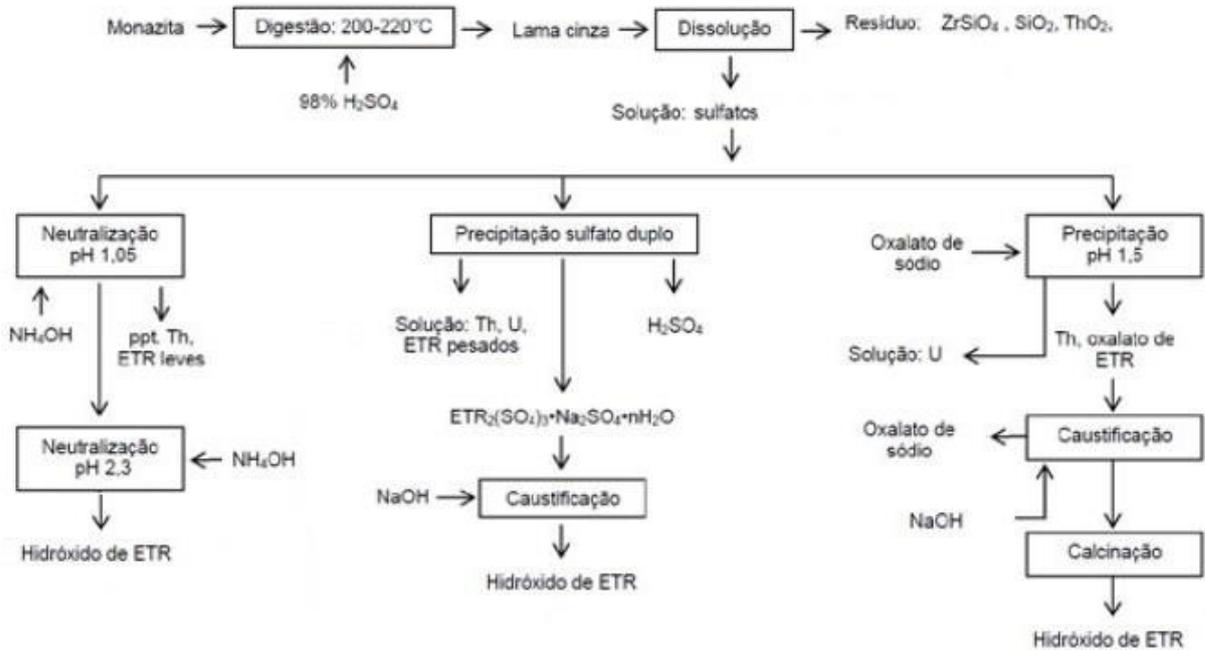


Então, ocorre a solubilização do sulfato duplo e a separação de resíduos insolúveis (sílica, zirconita e demais minerais) por filtração. A solução resultante é um licor que contém também o sulfato duplo de TR [29].

**Figura 7:** Digestão ácida da monazita.

Fonte: Adaptado de [14].

O produto da rota com ácido sulfúrico é um sulfato duplo de terras raras que é transformado em hidróxido de TR, dependendo da rota subsequente, que pode ser com hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ), outra com hidróxido de sódio ( $NaOH$ ) e uma com oxalato de sódio ( $Na_2C_2O_4$ ) [13, 14, 28], conforme o fluxograma da Figura 8.

**Figura 8:** Fluxograma de processo do método ácido.

Fonte: Adaptado [13, 30].

Na rota com hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) é recuperado Th e os ETR leves. Obtém-se o hidróxido de ETR depois da segunda neutralização, com pH 2,3 [30].

Na rota com hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ) ocorre a formação do sulfato duplo de TR [30]. O sulfato duplo de TR usualmente é precipitado pela adição de sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) no licor da solução de TR. Os ETR leves La, Ce, Pr e Nd formam sulfatos duplos pouco solúveis, sendo que ETR pesadas como o Y se configura solúvel [13]. Então, os sulfatos duplos de TR prosseguem para a caustificação transformando os  $\text{TR}_2(\text{SO}_4)_3$  em hidróxido de TR [30].

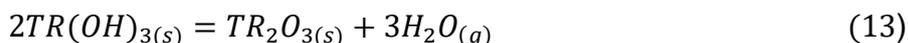
Na rota com oxalato de sódio ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) precipita-se o oxalato de TR e o Th com pH 1,5 separando da solução o U por meio da solução resultante da abertura do minério [30]. O ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) poderá ser adicionado para precipitar o oxalato de TR, Equação 11, iniciando as etapas de reações [29]:



Então, ocorre a caustificação do oxalato precipitado para a recuperação das TR na forma de hidróxido, Equação 12, chamada de reação de metátase (dupla troca).



Enfim, o óxido de TR é formado pela calcinação do hidróxido, reação representada pela Equação 13.



O processo de separação dos ETR é efetuado de preferência por métodos de extração com solvente ou troca iônica, sendo este processo difícil por causa da semelhança da propriedade química destes elementos [3].

## 2.5 Produção dos metais

Os metais de terras raras são produzidos a partir dos óxidos, cloretos ou fluoretos, por meio da redução por processo de eletrólise ou metalotermia [31].

No processo de eletrólise de TR, o uso de tensões de corrente contínua da ordem de 4V são teoricamente suficientes para reduzir um OTR. Este processo utiliza óxidos ou cloretos [31].

A eletrólise do óxido de terra rara ocorre num eletrólito à base de fluoreto de terra rara, lítio e bário, que apresenta uma solubilidade de óxido entre 2 e 5%. O processo é realizado numa célula de grafite, com ânodos de grafite e cátodos de molibdênio (Mo) ou tungstênio (W). Para diminuir a contaminação do metal produzido, este é recolhido sólido ou sobre um revestimento de W ou Mo. A vantagem deste processo é que o eletrólito, ao contrário do eletrólito da eletrólise de cloretos, não tem problemas de volatilidade, o que permite a obtenção de TR com elevado ponto de fusão. Como desvantagem deste processo está a necessidade de matérias primas de elevada pureza para uma operação contínua, devido ao acúmulo de impurezas no eletrólito [31].

A eletrólise do cloreto de terra rara ocorre num eletrólito composto pelo cloreto de terra rara (continuamente adicionado) e também por cloreto de sódio, potássio, bário ou cálcio. Geralmente, a eletrólise de cloretos é realizada em células de tijolos refratários, cimento refratário, grafite ou ferro, utilizando um ânodo de grafite e um cátodo de ferro. A temperatura de operação da célula eletrolítica é restringida pela

volatilização do eletrólito e seu ataque ao material refratário. Durante a redução, a célula opera abaixo do ponto de fusão dos metais produzidos [31].

No processo de metalotermia de TR, se faz o uso de redução com metais que formem compostos mais estáveis. Considerando que as atividades dos reagentes e produtos são unitárias, o cálcio (Ca) é o único elemento (com exceção das TR) que é capaz de reduzir tanto os óxidos quanto os fluoretos de TR. Também é utilizado sal fundido ( $\text{CaCl}_2$ ) para a redução. Em relação aos cloretos, além do Ca, pode-se utilizar potássio, sódio e lítio para a produção de TR metálicas pela redução de cloretos. Este processo utiliza a metalotermia de óxidos, cloretos ou fluoretos [31].

A metalotermia de óxidos obtém metais pela redução metalotérmica de seus óxidos, sendo que neste processo o metal escolhido como redutor precisa formar um óxido com menor energia livre de formação e seja capaz de eliminar o oxigênio dissolvido no metal sólido. Como desvantagem, tem-se que a produção é feita em batelada, limitando a capacidade produtiva [31].

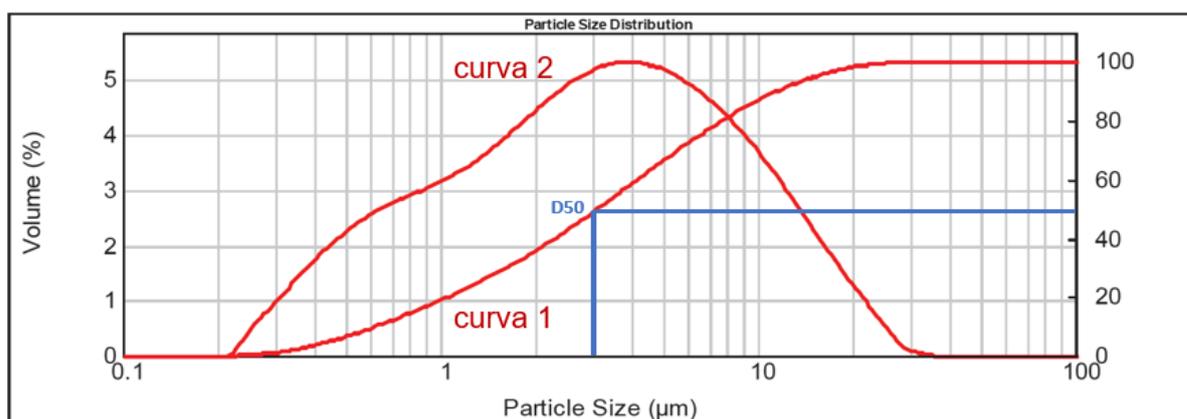
A metalotermia de cloretos realiza a redução de um cloreto de terra rara por um metal, ocorrendo em um reator de titânio colocado em uma retorta de aço inoxidável, em que o tricloreto de terra rara ( $\text{TRCl}_3$ ) é reduzido pelo cálcio, magnésio, sódio, ou vapor de lítio, metálicos [31].

A metalotermia de fluoretos apresenta como distinção da metalotermia de cloretos características de que os fluoretos de TR possuem uma pressão de vapor inferior à dos cloretos de TR e uma menor afinidade com a umidade, e também que os fluoretos só podem ser reduzidos por cálcio ou lítio, ao contrário dos cloretos que podem ser reduzidos por mais redutores [31].

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O concentrado de monazita foi quarteado e peneirado, sendo classificado na malha 100 ASTM de abertura 150 $\mu\text{m}$ . Então, a fração passante do concentrado monazítico foi calcinada num forno de mufla ao ar atmosférico na temperatura de 1000°C por 1 hora dentro de um crisol de alumina, com a intenção de transformar a goetita em óxido de ferro para que a perda de massa de água não interferisse na redução carbotérmica. Verificou-se que ocorreu uma sinterização no concentrado após a calcinação obrigando a realização de uma desagregação manual e uma nova classificação na peneira de malha 100 ASTM e utilizada para os ensaios a fração passante. A análise granulométrica do concentrado como recebido foi feita por difração a laser. O resultado está apresentado na Figura 9. O tamanho de partículas do concentrado de monazita de uma amostra encontra-se na faixa de 35,566  $\mu\text{m}$  até 0,252  $\mu\text{m}$  com um pico em aproximadamente 4  $\mu\text{m}$ , curva 2. Pela curva 1 observa-se que a fração acumulada de 50% ( $D_{50}$ ) é 3,12  $\mu\text{m}$ . No mesmo ensaio é avaliada a área específica. O valor obtido foi de 3,66  $\text{m}^2/\text{g}$ .

**Figura 9:** Granulometria do concentrado de monazita como recebido.



A análise química do concentrado de monazita foi feita por fluorescência de raios X (FRX). Utilizou-se uma amostra prensada, analisando elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio. A perda de fogo (PF) foi realizada a 1200°C por 2h ao ar atmosférico. Os resultados da análise foram normalizados a 100%. As

fases presentes foram analisadas por difração de raios X (DRX). Os resultados destas análises estão apresentados na Tabela 1 e na Figura 10.

**Tabela 1:** Composição química do concentrado de monazita como recebido por FRX.

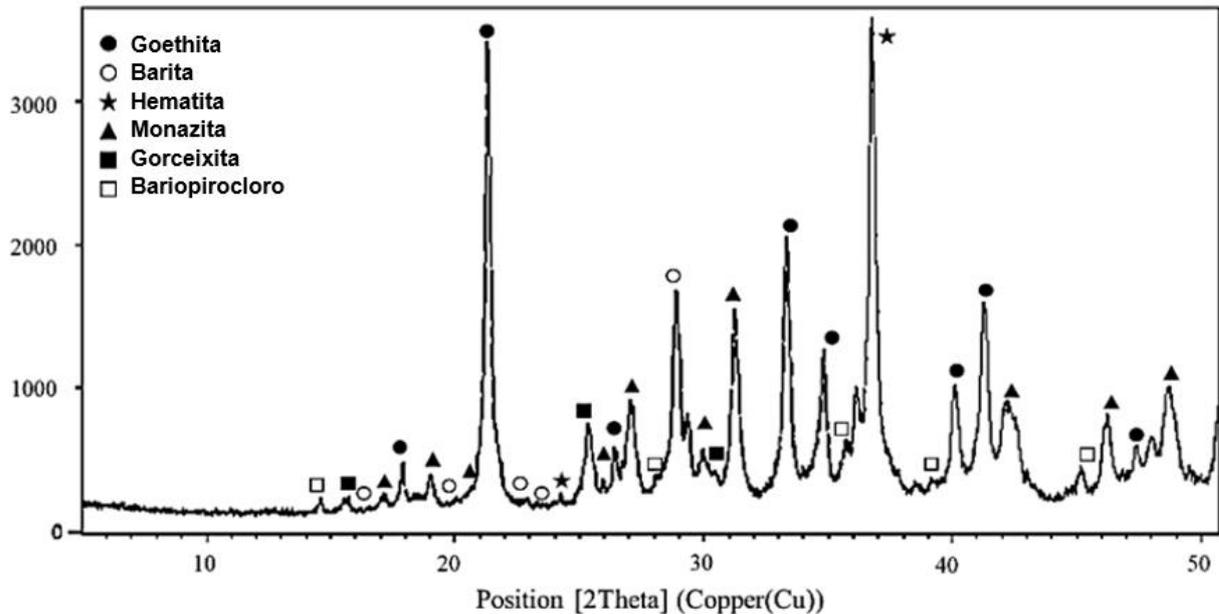
Monazita	Porcentagem (%)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50,60
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	12,20
CeO <sub>2</sub>	4,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,33
SiO <sub>2</sub>	3,05
TiO <sub>2</sub>	2,98
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,77
MnO	2,56
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,48
BaO	1,32
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,08
MgO	0,79
SO <sub>3</sub>	0,66
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,56
SrO	0,38
CaO	0,31
ThO <sub>2</sub>	0,16
PbO	0,12
ZnO	0,12
Cl	0,09
K <sub>2</sub> O	0,08
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07
ZrO <sub>2</sub>	0,06
MoO <sub>3</sub>	0,04
Perda ao fogo	10,00

As quantidades de TR somam 10,09%, e estão destacadas na Tabela 2. Os óxidos de terras raras com ETR leves presentes, representados pelo CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, somam 10,02%.

**Tabela 2:** Concentração de ETR do concentrado de monazita como recebido por FRX.

TR	Porcentagem (%)
CeO <sub>2</sub>	4,21
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,77
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,48
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,56
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07
Total	10,09

**Figura 10:** DRX do concentrado de monazita como recebido.



As fases em maiores concentrações são, em ordem: goethita, monazita, gorceixita, hematita, bariopirocloro, barita e quartzo, sendo que estas duas últimas foram classificadas como possível presença. Consequentemente, a fase contendo Fe da Tabela 1 não é  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e sim, principalmente, goethita e uma pequena quantidade de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Os redutores, coque de petróleo e carvão vegetal de eucalipto, foram peneirados e classificados na malha 60 ASTM de abertura 250  $\mu\text{m}$  e a fração passante foi utilizada nos ensaios.

As análises imediatas, para a determinação dos teores de umidade, cinzas e material volátil dos redutores (carvão vegetal e coque de petróleo), foram realizados com adaptações às normas ASTM D3173 [32], ASTM D3174 [33] e ASTM D3175 [34], respectivamente.

As principais adaptações às normas foram feitas no ensaio do teor de cinzas, no qual houve um aumento da temperatura do ensaio de  $750^\circ\text{C} \pm 15^\circ\text{C}$  para  $950^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ , e no ensaio do teor de material volátil, no qual foi utilizado o tempo de 20min ao invés de 7min durante o aquecimento e não foi subtraído o valor da umidade no resultado. O teor de carbono fixo ( $\%C_{\text{fixo}}$ ) foi calculado pela Equação 14, a seguir:

$$\%C_{\text{fixo}} = 100 - (\%Umidade + \%Cinzas + \%Material\ volátil) \quad (14)$$

Nos ensaios de teor de umidade um cadinho cerâmico com aproximadamente 1,0g de amostra foi colocado numa estufa a uma temperatura de 110°C ao ar tampando-o com papel alumínio e fazendo um pequeno furo neste. As amostras foram retiradas depois de 1h ou até quando a massa permanecer constante. A porcentagem de umidade foi calculada pela Equação 15. Foram utilizados 7 cadinhos por amostra.

$$\% \text{ Umidade} = \left( \frac{m1 - (mc1 - mc)}{m1} \right) \cdot 100 \quad (15)$$

Onde:

mc = massa cadinho

m1 = massa de 1g da amostra

mc1 = massa (cadinho + 1g da amostra) após estufa

Para a medição do teor de cinzas, colocou-se um cadinho cerâmico com aproximadamente 1,0g de uma amostra seca num forno mufla, apresentado na Figura 11, a uma temperatura de 950°C±20°C por 2h ao ar. Após o resfriamento, a porcentagem de cinzas foi calculada pela Equação 16. Foram utilizados 7 cadinhos por amostra.

$$\% \text{ Cinzas} = \left( \frac{mc1 - mc}{m1} \right) \cdot 100 \quad (16)$$

Onde:

mc = massa cadinho

m1 = massa da amostra

mc1 = massa (cadinho + cinzas) após ensaio

**Figura 11:** Forno mufla utilizado na medição do teor de cinzas do redutor.



Para os ensaios de teor de material volátil colocou-se um cadinho cerâmico com aproximadamente 1,0g de amostra seca a uma temperatura de  $950^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$  por 20 min no forno tubular vertical apresentado na Figura 12, com gás nitrogênio a uma vazão de  $0,08 \text{ m}^3/\text{h}$ . Ao final desse tempo o cadinho é posicionado por 20min na zona fria do forno com uma vazão de nitrogênio para  $0,40 \text{ m}^3/\text{h}$ . A porcentagem de material volátil foi calculada pela Equação 17. Foram utilizados 7 cadinhos por amostra.

$$\% \text{ Material volátil} = \left( \frac{mc1a - mc1}{mc1a - mc} \right) \cdot 100 \quad (17)$$

Onde:

mc = massa cadinho

mc1a = massa (cadinho + 1g da amostra) antes do ensaio

mc1 = massa (cadinho + amostra) após ensaio

**Figura 12:** Forno tubular vertical utilizado para a medição do teor de voláteis dos redutores e para os ensaios de redução.



Os resultados das análises imediatas dos redutores, coque de petróleo (CP) e carvão vegetal (CV), estão apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3:** Análises imediatas dos redutores utilizados.

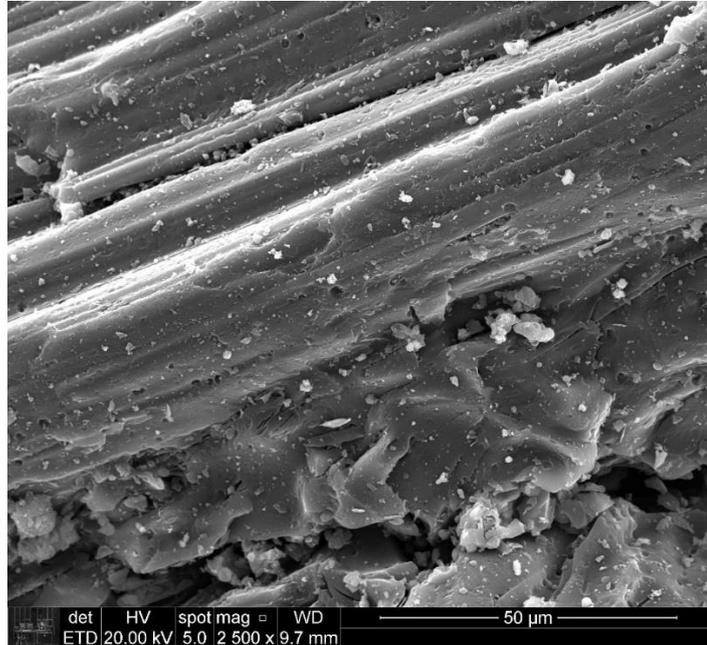
Redutor	Umidade		Cinzas		Volátil		C fixo	
	$\bar{x}$ (%)	$\sigma$ (%)						
CP	1,458	0,284	11,207	0,510	6,170	0,206	81,165	0,619
CV	5,285	0,849	2,022	0,099	19,226	0,407	73,467	0,947

Após a calcinação, as áreas específicas dos redutores foram avaliadas pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller method). Foi realizado um pré-tratamento nas amostras que consistiu num aquecimento a uma temperatura de 250°C por aproximadamente 15h sob vácuo. Os resultados obtidos foram 2,78 m<sup>2</sup>/g para o coque de petróleo e de 176,77 m<sup>2</sup>/g para o carvão vegetal, valores considerados típicos pelas diferenças de morfologia das partículas.

A morfologia do coque de petróleo é apresentada na Figura 13. Verifica-se a predominância de partículas densas com pouca ou nenhuma porosidade justificando

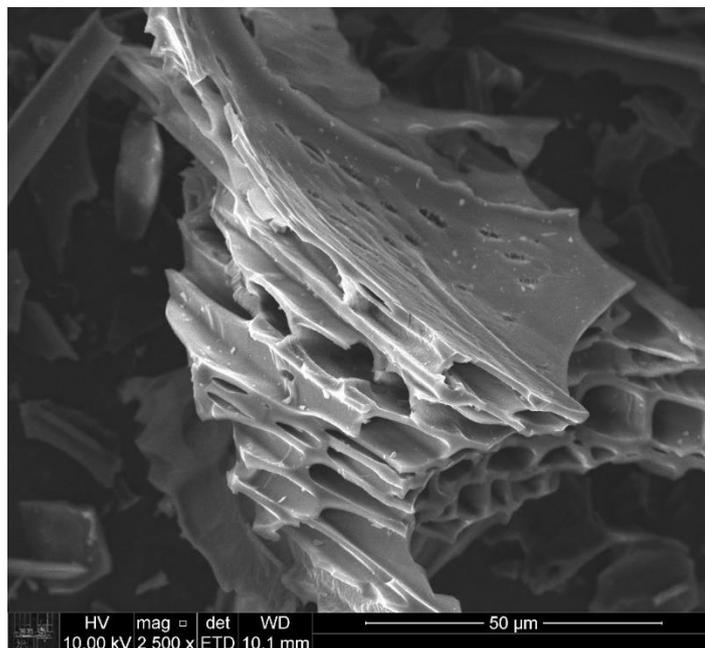
o pequeno valor de área específica. O carbono é o principal elemento presente, sendo também encontrado o enxofre na composição.

**Figura 13:** Imagem de elétrons secundários do coque de petróleo.



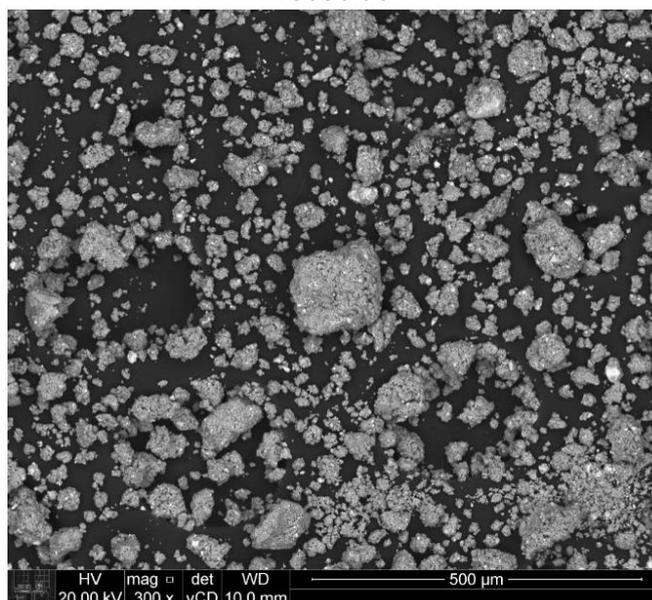
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) do carvão vegetal é apresentada na Figura 14. Verifica-se a predominância de uma estrutura porosa. O carbono é o principal elemento presente.

**Figura 14:** Imagem de elétrons secundários do carvão vegetal.

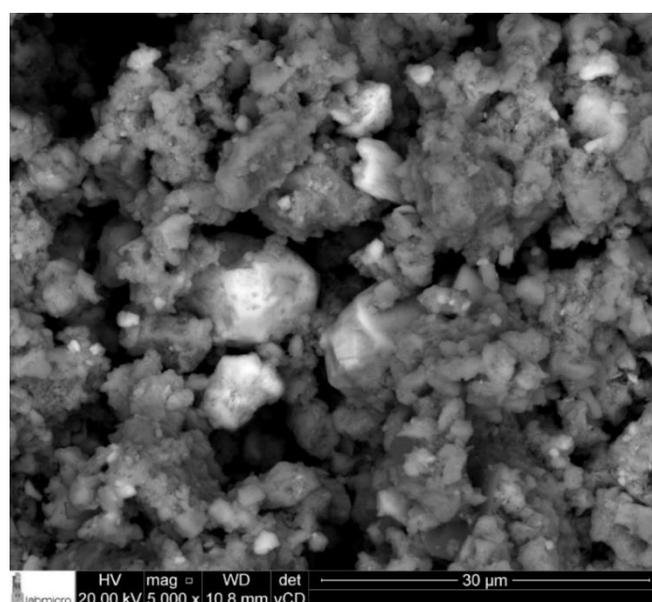


As morfologias do concentrado estão apresentadas nas Figuras 15(a) e 15(b). Nota-se que ocorre aglomeração das partículas menores. Além disso, há regiões claras e escuras (maioria) indicando uma diferença de composição entre elas.

**Figura 15:** Imagem de elétrons retroespalhados do concentrado de monazita como recebido.



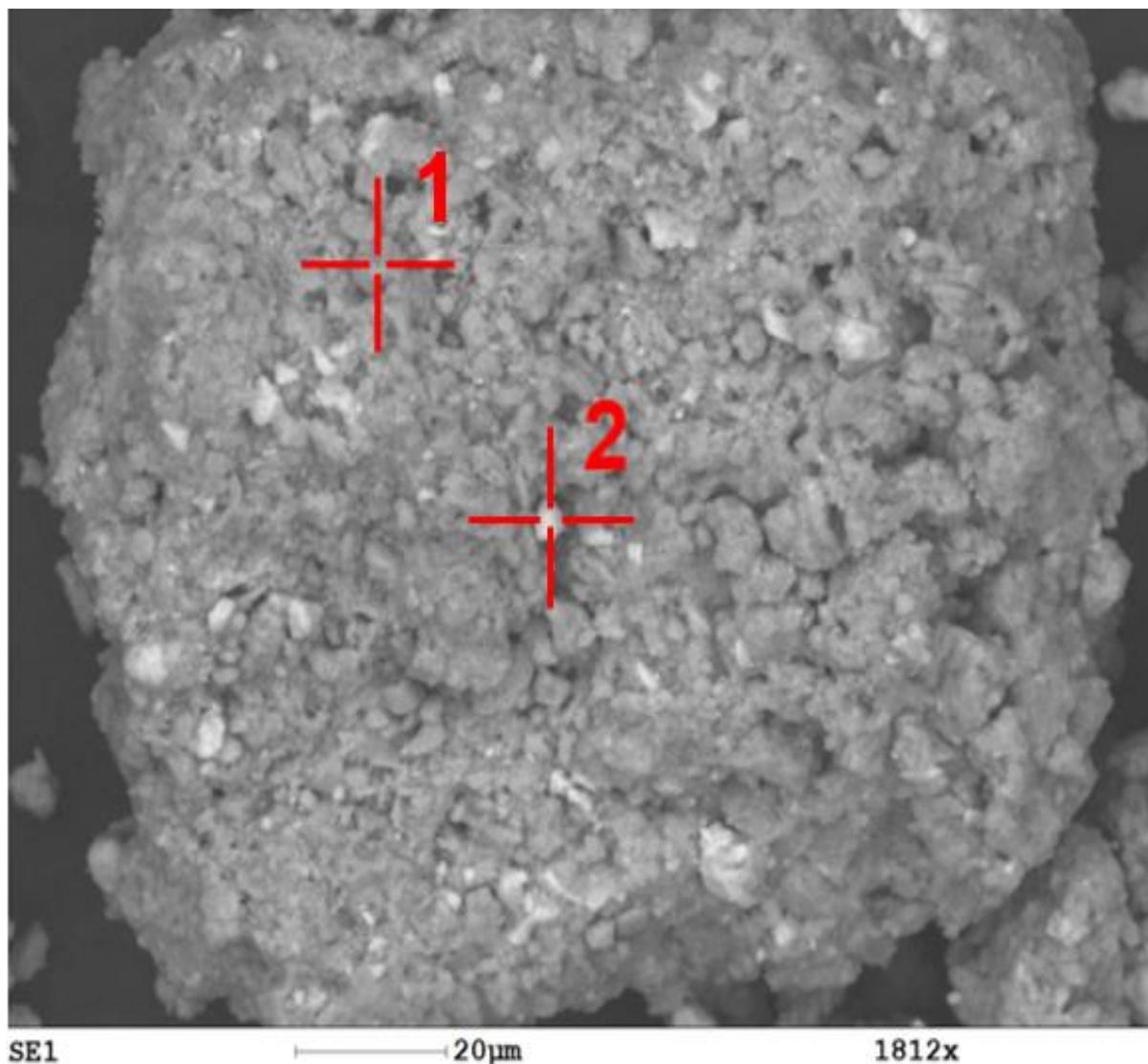
(a)



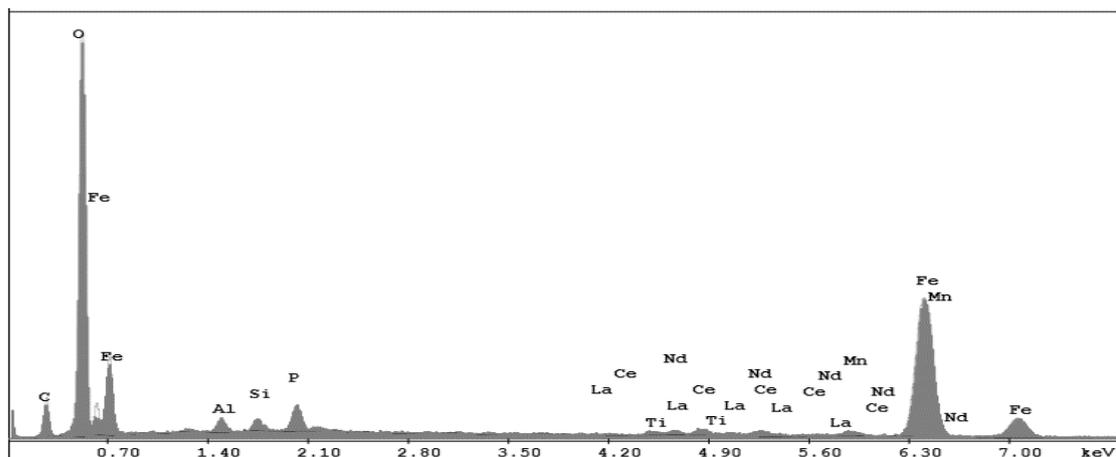
(b)

Algumas partículas do concentrado foram analisadas semiquantitativamente pela análise química por espectroscopia por dispersão de energia (EDS). Um dos resultados é apresentado nas Figuras 16-18 e nas Tabelas 4 e 5 onde foram analisadas duas regiões, uma clara e outra escura.

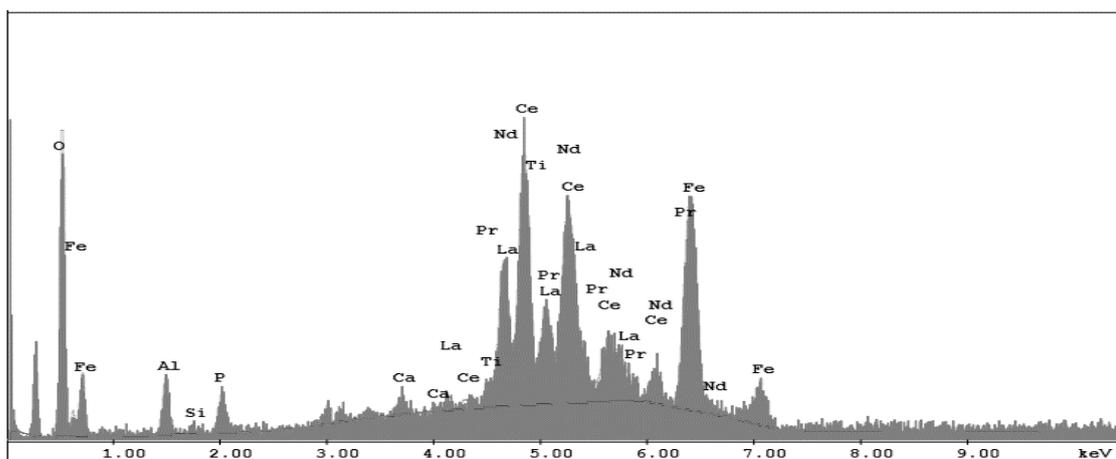
**Figura 16:** Imagem por elétrons secundários do concentrado de monazita. Os pontos 1 (escura) e 2 (clara) indicam as regiões que foram analisadas quimicamente por EDS.



A Figura 17 mostra claramente que a região escura é rica em ferro. Já na Figura 18, correspondente à análise química da região clara da partícula da Figura 16, a preponderância é de elementos de terras raras característicos da monazita como La, Ce, Nd e Pr. A presença de Fe pode ser um resultado de uma interferência da matriz já que as partículas de monazita têm dimensões muito pequenas.

**Figura 17:** Análise química por EDS da parte escura do concentrado de monazita.**Tabela 4:** Composição química por EDS da parte escura do concentrado de monazita.

Elemento	O	Al	Si	P	Ca	Ti	La	Ce	Pr	Nd	Mn	Fe
%at	69,96	1,50	1,01	1,90		0,35	0,42	0,58		0,22	0,73	23,33

**Figura 18:** Análise química por EDS da parte clara do EDS no concentrado de monazita.**Tabela 5:** Composição química por EDS da parte clara do concentrado de monazita.

Elemento	O	Al	Si	P	Ca	Ti	La	Ce	Pr	Nd	Mn	Fe
%at	36,8	5,7	0,7	2,5	0,8	1	8,1	14,8	1,7	5,9		22

A morfologia das partículas do concentrado de monazita calcinado a 1000°C por 1h é apresentada na Figura 19. Aparentemente não houve grandes alterações na morfologia após a calcinação.

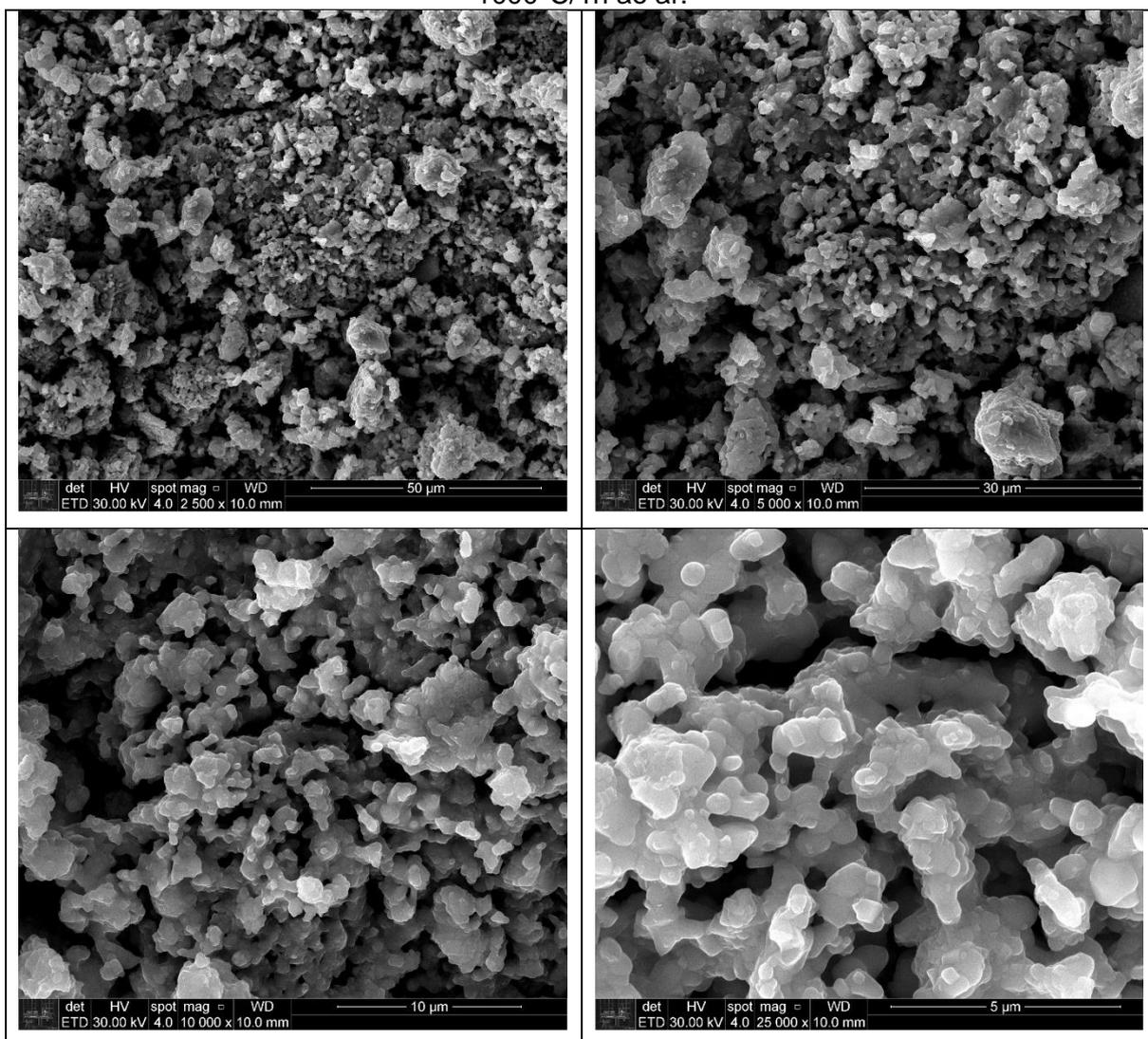
As análises imediatas dos redutores e redução carbotérmica foram realizados no Laboratório de Auto Redução e Fusão Redução (LABRED) e no Hall Tecnológico, a microscopia eletrônica de varredura e a análise química por espectroscopia por

dispersão de energia no Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (LabMicro). Ensaios realizados no departamento PMT da USP.

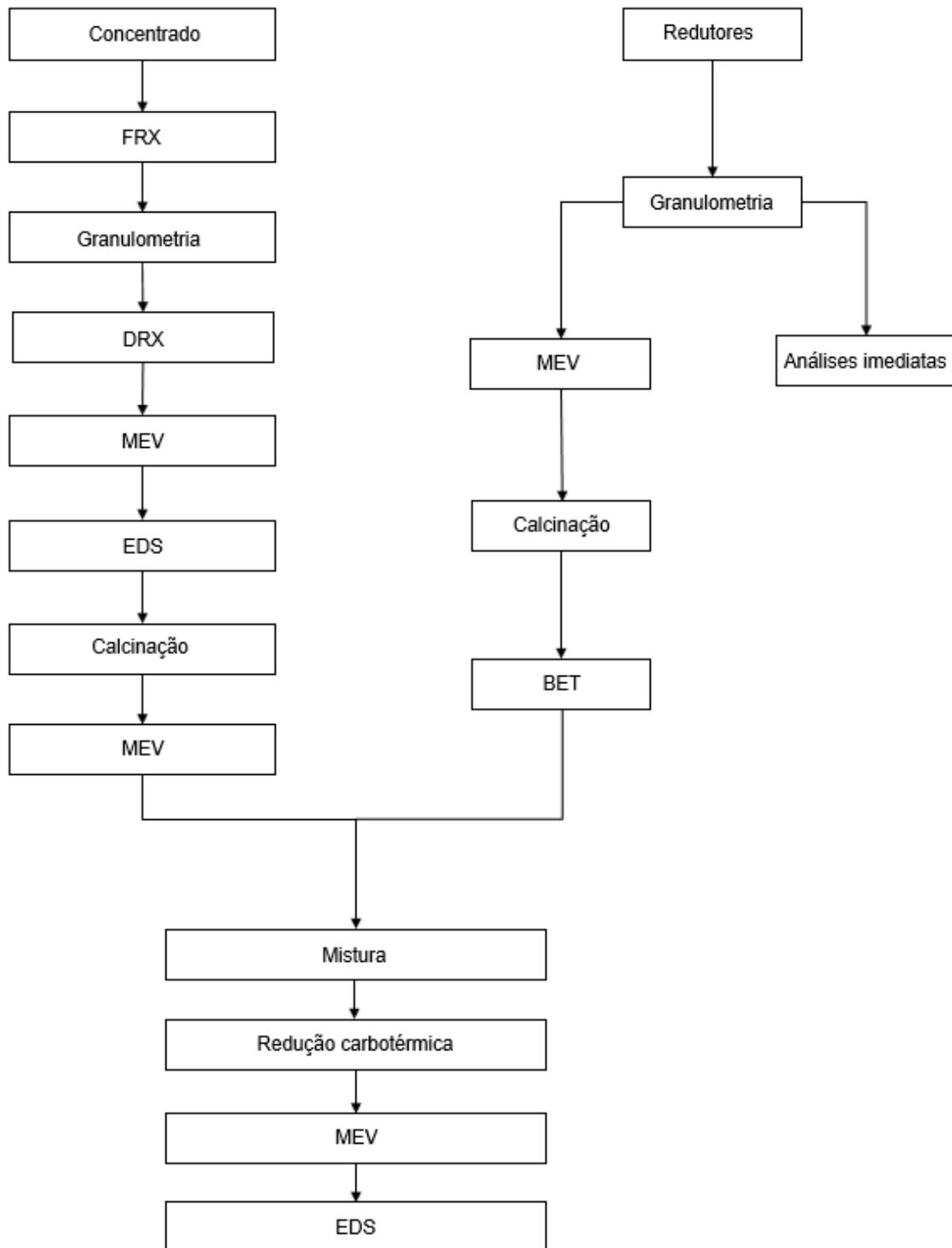
A análise granulométrica, o difratograma de raios X e a análise química por espectrômetro de fluorescência de raios X do concentrado foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). O ensaio de adsorção multimolecular (BET) foi realizado no Laboratório de Processos Cerâmicos (LPC) da EPUSP-PMT.

A Figura 20 indica a sequência dos principais métodos que foram usados neste trabalho.

**Figura 19:** Imagem de elétrons secundários do concentrado de monazita calcinado a 1000°C/1h ao ar.



**Figura 20:** Fluxograma de métodos utilizados.

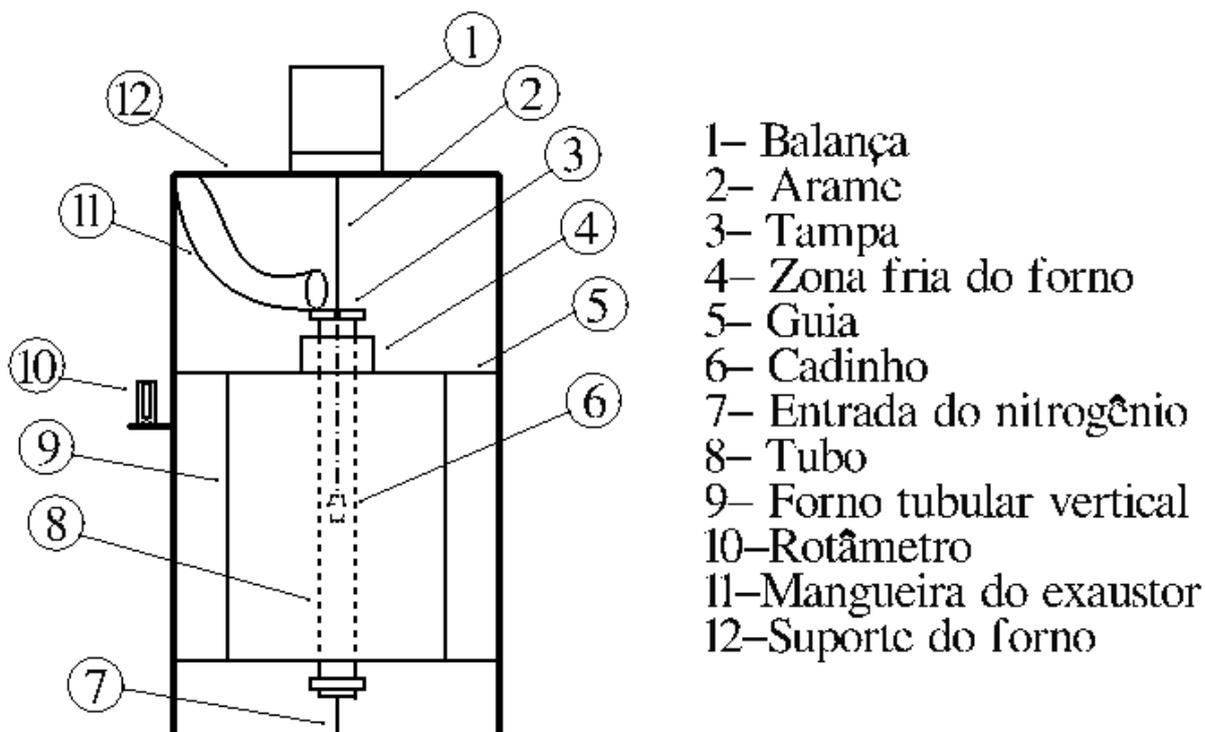


### 3.2 Ensaios de redução carbotérmica

Os ensaios de redução carbotérmica utilizaram o forno tubular vertical já apresentado na Figura 12 e detalhado esquematicamente na Figura 21. O procedimento dos ensaios contemplou as seguintes etapas:

- 1) Aquecimento do forno sem gás até a temperatura de redução desejada.
- 2) Injeção do gás de proteção (nitrogênio), na vazão de 0,08 m<sup>3</sup>/h medida por um rotâmetro mecânico.
- 3) Espera de 10 minutos para o equilíbrio térmico e confirmar a temperatura por meio de um termopar do tipo K.
- 4) Colocação do arame na balança localizada acima do forno e verificação da sua estabilidade.
- 5) Pesagem do cadinho e da mistura separadamente.
- 6) Colocação do cadinho com tampa (para evitar a diluição dos gases do sistema) no arame que está na zona fria.
- 7) Posicionamento do forno para que o cadinho com a amostra fique na zona quente.
- 8) Medição da evolução da massa durante 1h de patamar.
- 9) Aumento da vazão de nitrogênio para 0,16 m<sup>3</sup>/h.
- 10) Posicionamento do forno até o cadinho estar na zona fria.
- 11) Espera por 20 minutos para o resfriamento do cadinho.
- 12) Retirada da amostra e armazenamento com identificação.

**Figura 21:** Representação esquemática do forno de ensaio de redução carbotérmica.



Para cada ensaio de redução carbotérmica foi utilizado uma massa de 5,00g da mistura total num cadinho de alumina, nas temperaturas de 800°C, 900°C e 1000°C. Cada ensaio foi realizado em duplicata, num total de 24 ensaios.

O cálculo da fração de reação, corresponde respectivamente a Equação 18.

$$\alpha = \frac{\Delta m}{\%Perda_{max} \times m_i} = \frac{m_i - m_t}{\%Perda_{max} \times m_i} \quad (18)$$

Onde:

$m_i$  = massa inicial

$m_t$  = massa no tempo t

$\%Perda_{max}$  = perda de massa máxima possível no ensaio

O cálculo da perda de massa máxima é representado pela Equação 19:

$$\%Perda_{max} = \left( \frac{\frac{m_{CO} \times \%Fe_2O_3}{M_{Fe_2O_3}} + Q_{vol}}{m_c + m_r} \right) \times 100 \quad (19)$$

Onde:

$m_{CO}$  = massa de monóxido de carbono estequiométrico

$\%Fe_2O_3$  = percentagem em massa da FRX deste óxido

$M_{Fe_2O_3}$  = massa molecular deste óxido

$m_c$  = massa do concentrado

$m_r$  = massa do redutor

Sendo a quantidade de material volátil do redutor dada pela Equação 20:

$$Q_{vol} = m_r - m_r \times \frac{(cz + C_f)}{100} \quad (20)$$

Onde:

$C_f$  = percentagem de carbono fixo do redutor

$cz$  = percentagem de cinzas do redutor

Para a análise cinética foram testados os modelos da reação de 1ª ordem, do núcleo não reagido com controle cinético por reação química, e do núcleo não reagido

com controle cinético por transporte de massa na camada de produto (Ginstling-Brounshtein), Equações 21, 22 e 23 respectivamente.

$$g(\alpha) = kt = -\ln(1 - \alpha) \quad 1^{\text{a}} \text{ ordem} \quad (21)$$

$$g(\alpha) = kt = 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \quad \text{reação química} \quad (22)$$

$$g(\alpha) = kt = 1 - 3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - \alpha) \quad \text{Ginstling - Brounshtein} \quad (23)$$

Onde:

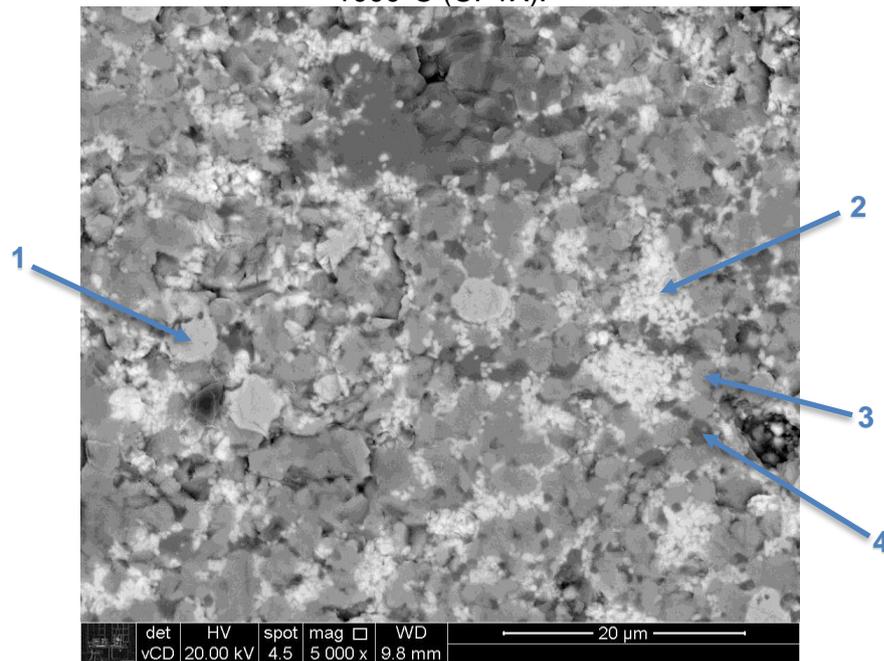
$k$  = constante cinética

$\alpha$  = fração reagida

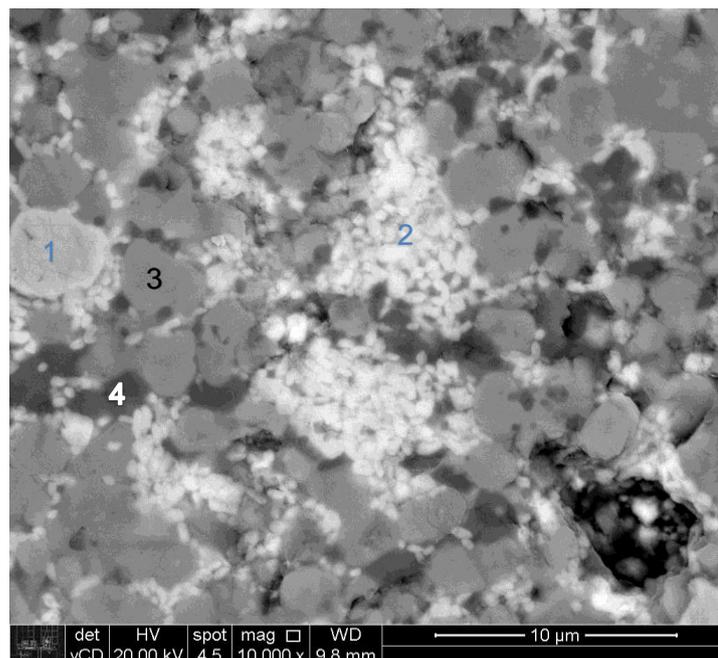
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As morfologias dos produtos de redução do concentrado de monazita reduzido a 1000°C com coque de petróleo com quantidade estequiométrica (CP1X) estão apresentadas nas Figuras 22(a) e 22(b).

**Figura 21:** Imagem de elétrons retroespalhados do concentrado de monazita reduzido a 1000°C (CP1X).



(a)



(b)

Pode-se observar nestas figuras que há claramente 4 fases presentes indicadas como 1 a 4. As composições químicas dessas fases estão apresentadas nas Tabelas 6 a 9.

**Tabela 6:** Composição química por EDS da fase 1 apresentada nas figuras 22(a) e 22(b) do concentrado de monazita reduzido a 1000°C (CP1X).

Elemento	%at			
Ti				0,60
Nd				0,33
Mn				0,52
La		0,30		
Ce	0,26	0,24	0,19	0,62
Fe	99,74	99,47	99,81	97,94

**Tabela 7:** Composição química por EDS da fase 2 apresentada nas figuras 22(a) e 22(b) do concentrado de monazita reduzido a 1000°C (CP1X).

Elemento	%at			
O	63,21	65,24	57,42	61,40
Si	2,16	1,60		2,39
P	18,61	16,46	21,01	19,15
Nb	1,96	1,91	2,72	
Ca	0,40	0,25	0,50	0,28
La	3,91	3,37	5,82	4,12
Ce	6,91	5,86	8,61	6,27
Fe	2,86	5,32	3,91	6,38

**Tabela 8:** Composição química por EDS da fase 3 apresentada nas figuras 22(a) e 22(b) do concentrado de monazita reduzido a 1000°C (CP1X).

Elemento	%at			
O	42,20	40,36	41,36	42,92
Mg	0,92	1,87		
Al	0,54	0,82	1,47	1,71
Si	0,31	1,04	0,95	0,59
P				1,22
Ti		0,13	0,39	0,64
La	0,28	0,07	0,15	0,22
Ce	0,27	0,08	0,21	0,33
Mn	2,36	2,37	2,43	2,49
Fe	53,12	53,27	53,03	49,89

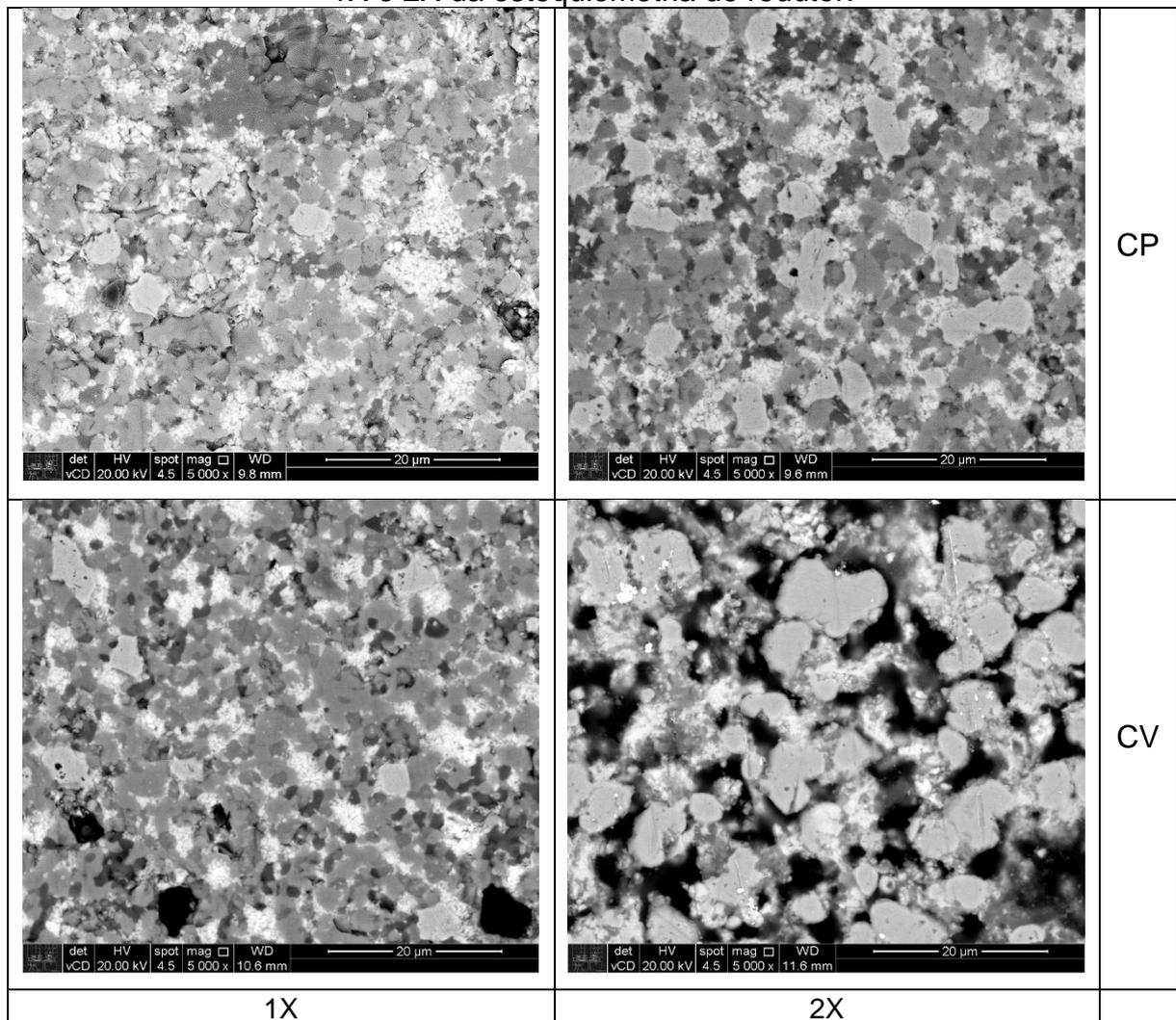
**Tabela 9:** Composição química por EDS da fase 4 apresentada nas figuras 22(a) e 22(b) do concentrado de monazita reduzido a 1000°C (CP1X).

Elemento	%at			
	<b>O</b>	45,60	49,63	46,66
<b>Mg</b>	4,89	3,26	3,21	2,01
<b>Al</b>		1,22	0,79	21,43
<b>Si</b>	16,58	8,88	12,33	
<b>P</b>	1,73	1,26	2,98	2,23
<b>Nb</b>		3,01	2,27	
<b>Ti</b>		1,79		1,31
<b>La</b>	0,26		1,10	
<b>Ce</b>	0,35	0,29	1,36	
<b>Mn</b>	5,35	3,57	4,78	1,81
<b>Fe</b>	25,23	27,09	24,52	22,03

A Tabela 6 mostra que a fase 1, isenta de oxigênio, é ferro metálico com alguma contaminação. A Tabela 7 mostra que a fase 2, composta de várias partículas de aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$ , é a monazita ( $\text{TRPO}_4$ ), indicando que ela não foi significativamente alterada no processo de redução nas condições do ensaio. Essa conclusão concorda com a avaliação termodinâmica apresentada através da Figura 5. Na Tabela 8 mostra que a fase 3 é um óxido de ferro com uma composição química próxima a do  $\text{FeO}$  indicando que a redução do óxido não foi completa por razões cinéticas. Finalmente, a Tabela 9 mostra que a fase 4 é provavelmente um silicato/aluminato.

As mesmas fases aparecem nos outros ensaios (CP2X, CV1X e CV2X), mas as quantidades das fases variam dependendo das condições dos ensaios, principalmente a quantidade de Fe metálico (todas as análises químicas estão apresentadas no Anexo 1). As composições químicas do Fe metálico mostram uma tendência do aumento do teor de Nb e P quando se aumenta a quantidade de redutor sugerindo que os óxidos desses elementos também estão sendo parcialmente reduzidos. A Figura 23 apresenta as morfologias dos produtos de redução dos ensaios realizados a 1000°C com o mesmo aumento.

**Figura 23:** Imagem de elétrons retroespalhados do concentrado de monazita reduzido a 1000°C com redutores diferentes (CP e CV) e com uma quantidade de 1X e 2X da estequiometria de redutor.



A Figura 23 mostra que aparentemente a quantidade de Fe metálico aumenta com a quantidade de redutor. Aparentemente houve um coalescimento das partículas de Fe metálico no ensaio CV2X e praticamente não sobrou óxido de Fe. A mesma coisa acontece com o tipo de redutor, ou seja, essa quantidade é maior quando o redutor é o carvão vegetal (CV). Esses efeitos sugerem que aumentando a quantidade de redutor, aumenta a velocidade de redução assim como quando se usa o CV como redutor.

De qualquer forma, a observação das morfologias dos produtos de redução mostrou que se pode considerar somente a redução do óxido de Fe na análise cinética dos ensaios.

As massas antes e depois de cada ensaio são apresentadas na Tabela 10.

**Tabela 10:** Dados gerais dos ensaios.

	Carga	T = 800°C		T = 900°C		T = 1000°C	
		CP	CV	CP	CV	CP	CV
1X	concentrado TR(g)	4,15	4,08	4,15	4,08	4,15	4,08
	reductor(g)	0,85	0,92	0,85	0,92	0,85	0,92
	antes ensaio(g)	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
	depois ensaio(g)	4,85	4,55	4,66	4,07	4,15	4,30
	%perda	<b>3,05</b>	<b>8,92</b>	<b>6,87</b>	<b>18,59</b>	<b>16,91</b>	<b>13,91</b>
	concentrado TR(g)	4,15	4,08	4,15	4,08	4,15	4,08
	reductor(g)	0,85	0,92	0,85	0,92	0,85	0,92
	antes ensaio(g)	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
	depois ensaio(g)	4,83	4,54	4,63	4,05	4,20	4,36
	%perda	<b>3,43</b>	<b>9,18</b>	<b>7,37</b>	<b>19,01</b>	<b>15,94</b>	<b>12,86</b>
2X	concentrado TR(g)	3,31	3,16	3,31	3,16	3,31	3,16
	reductor(g)	1,69	1,84	1,69	1,84	1,69	1,84
	antes ensaio(g)	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
	depois ensaio(g)	4,92	4,67	4,55	4,03	4,16	3,83
	%perda	<b>1,68</b>	<b>6,52</b>	<b>9,05</b>	<b>19,40</b>	<b>16,71</b>	<b>23,48</b>
	concentrado TR(g)	3,31	3,16	3,31	3,16	3,31	3,16
	reductor(g)	1,69	1,84	1,69	1,84	1,69	1,84
	antes ensaio(g)	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
	depois ensaio(g)	4,90	4,61	4,50	3,97	4,06	3,75
	%perda	<b>2,01</b>	<b>7,89</b>	<b>9,94</b>	<b>20,69</b>	<b>18,81</b>	<b>24,93</b>

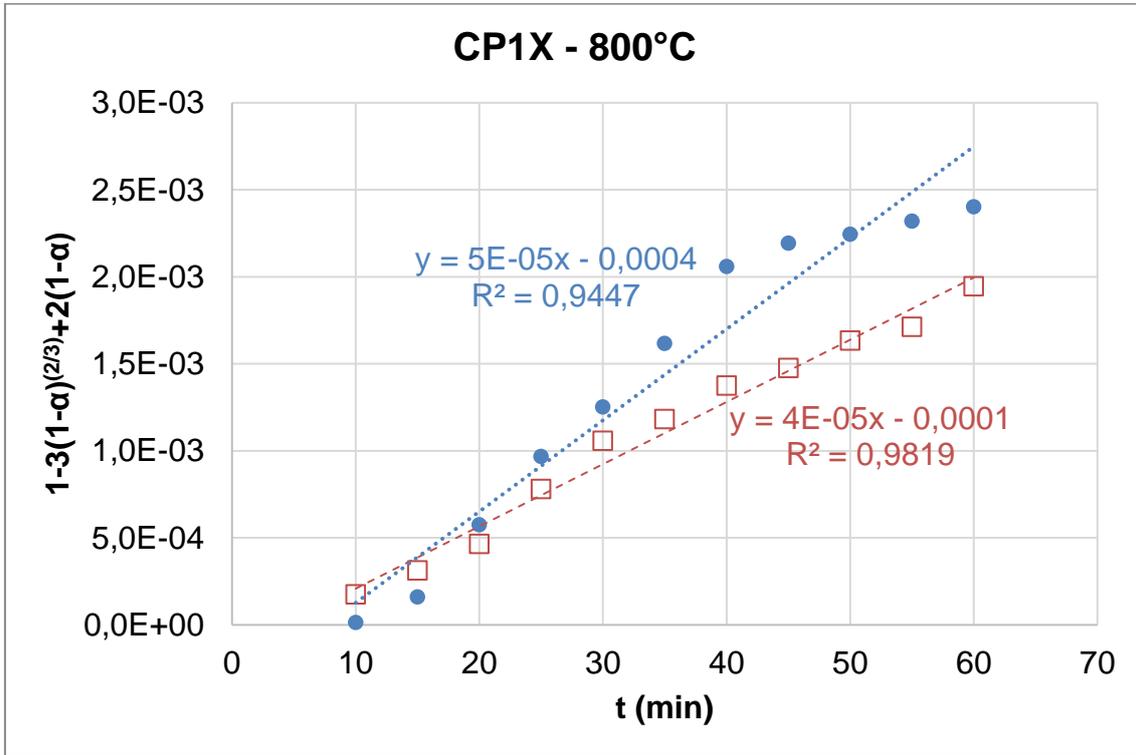
A Tabela 10 mostra que, comparando as perdas dos ensaios, a redução com carvão vegetal (CV) é mais veloz que com coque de petróleo (CP) nas mesmas condições corroborando as observações dos produtos de redução. Há, aparentemente, um resultado anômalo que são os resultados a 1000°C com 1X onde a perda do ensaio com CP foi maior do que com CV. O mesmo raciocínio vale para a quantidade de reductor, ou seja, quanto maior a quantidade de reductor, maior a perda de massa no ensaio com destaque do ensaio CV2X a 1000°C.

As reações que envolvem os óxidos de chumbo, enxofre, potássio e zinco que são reduzidos até a temperatura de 1000°C não foram consideradas devido à baixa influência de massa de carbono reductor necessário para a redução. Não foi também considerada a reação de redução do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> porque a composição química por EDS da fase 1 resultou majoritariamente em ferro metálico. Foi considerada para a redução a Reação 1, do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

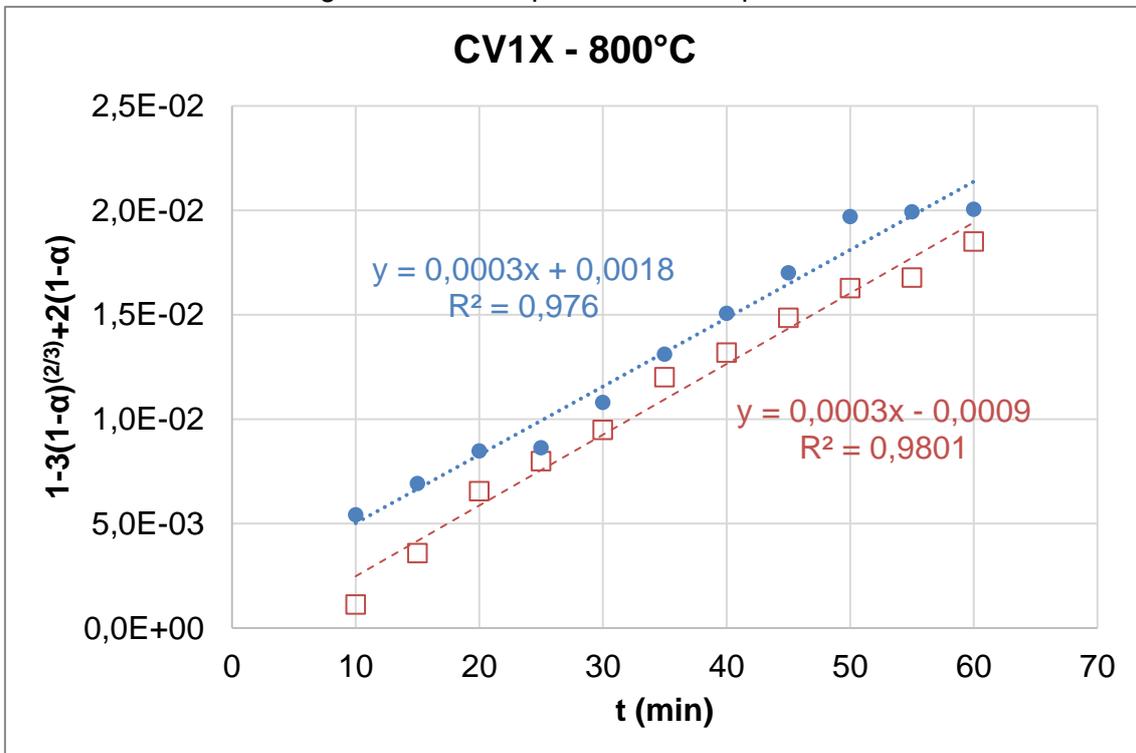
Dos modelos cinéticos utilizados para a avaliação da redução carbotérmica dos óxidos de ferro contidos na monazita, o que obteve, na sua maioria, um melhor ajuste de pontos do ensaio foi o modelo do núcleo não reagido com controle cinético por transporte de massa na camada de produto (Ginstling-Brounshtein) dado pela Equação 23. Os dados estão apresentados no Anexo 2.

As curvas cinéticas estão apresentadas nas Figuras 24 a 35. Nelas estão incluídas as regressões lineares dos dados experimentais assim como os coeficientes de correlação lineares ao quadrado ( $R^2$ ). Os dados dos tempos inicial e de 5 minutos não foram computados para garantir o equilíbrio térmico. No ensaio a 1000°C usando carvão vegetal com o dobro da estequiometria de carbono, somente foram considerados 3 pontos do ensaio.

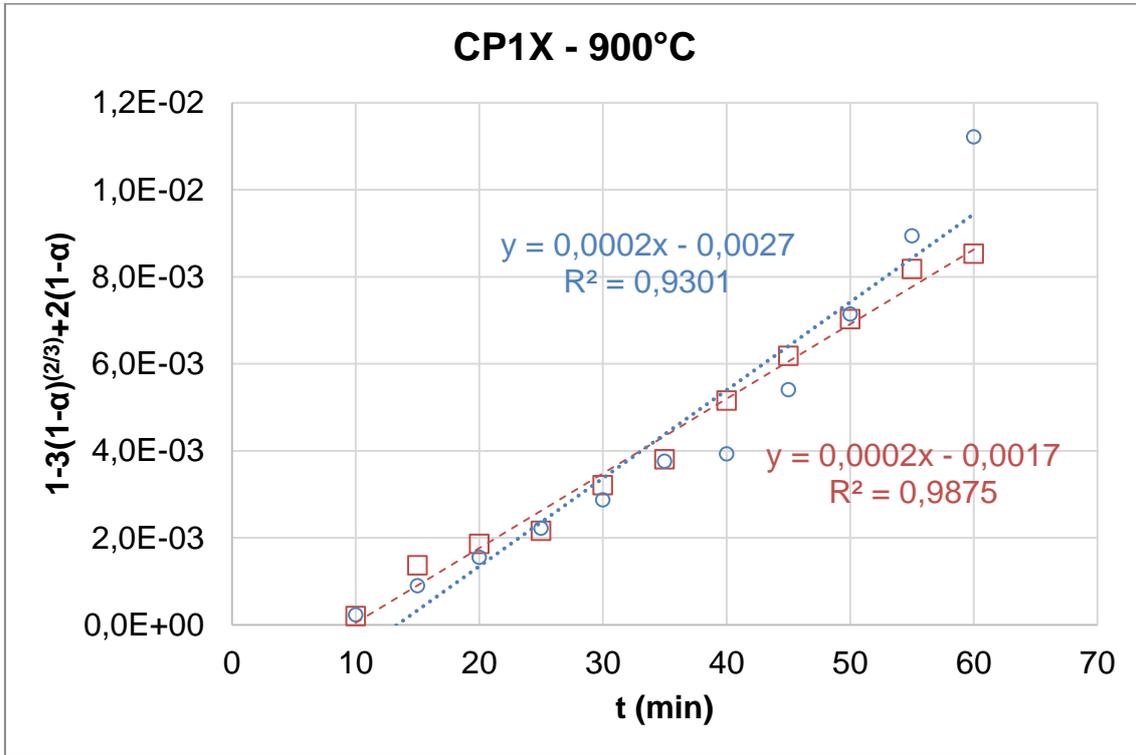
**Figura 24:** Comportamento cinético do concentrado monazítico reduzido a 800°C com coque de petróleo com uma quantidade estequiométrica de redutor.



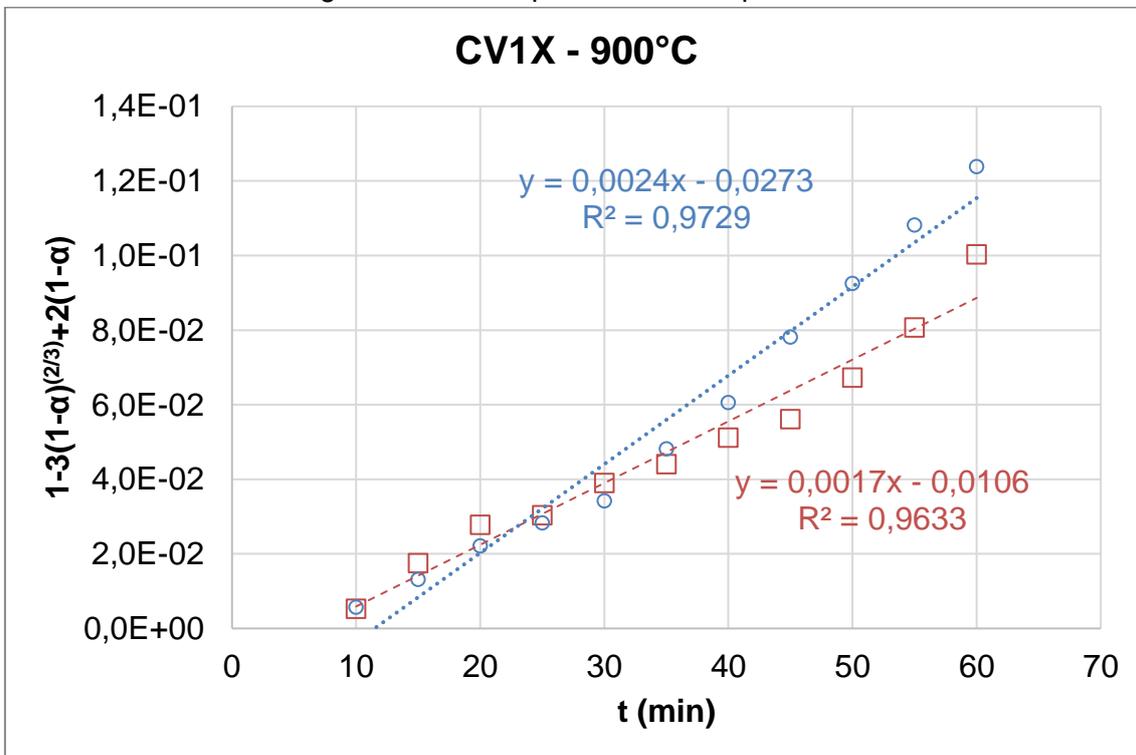
**Figura 25:** Comportamento cinético do concentrado monazítico reduzido a 800°C com carvão vegetal com uma quantidade estequiométrica de redutor.



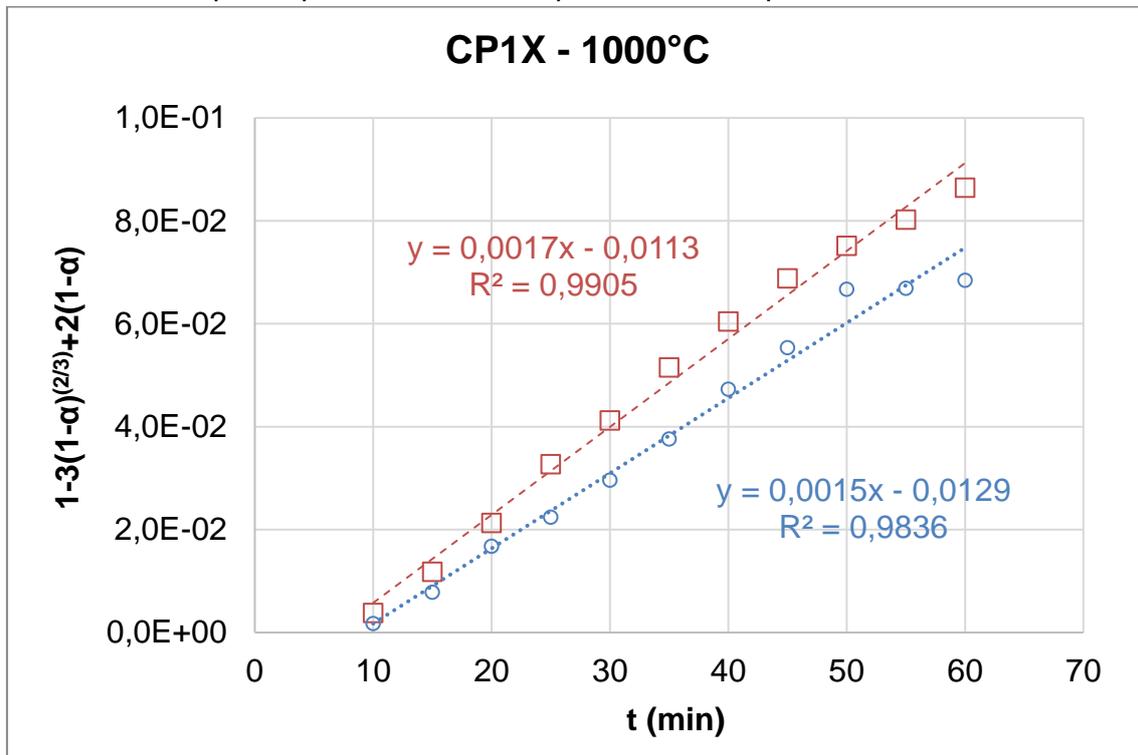
**Figura 26:** Comportamento cinético do concentrado monazítico reduzido a 900°C com coque de petróleo com uma quantidade estequiométrica de redutor.



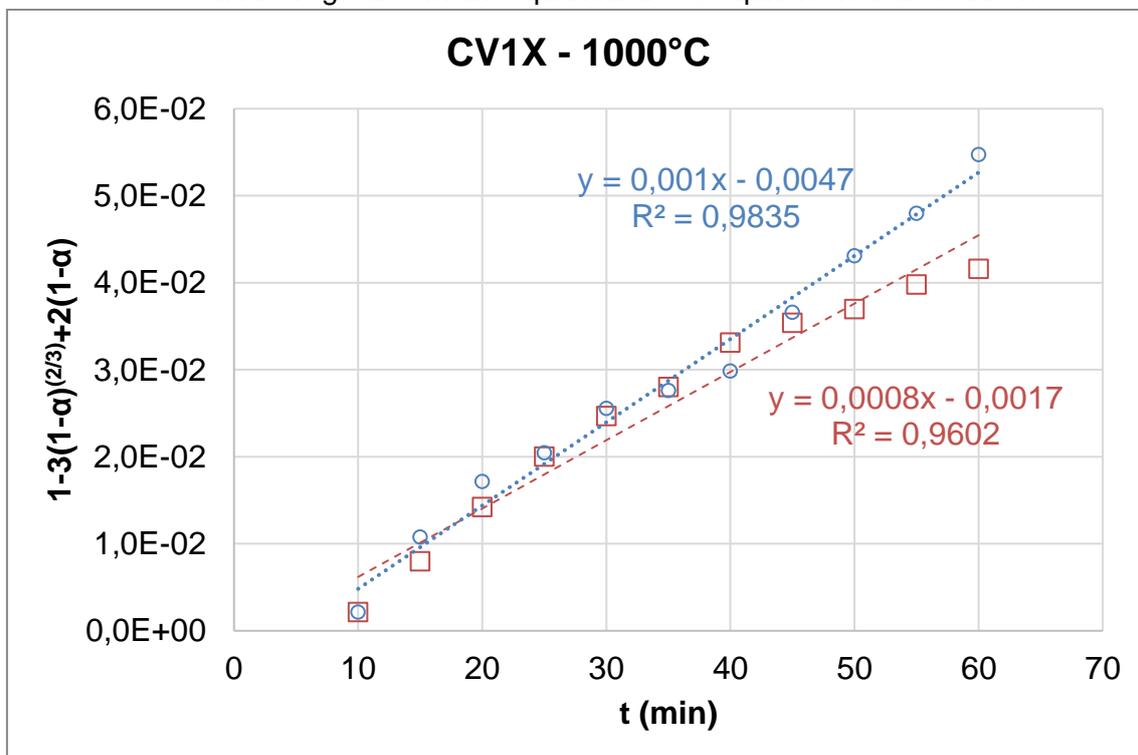
**Figura 27:** Comportamento cinético do concentrado monazítico reduzido a 900°C com carvão vegetal com uma quantidade estequiométrica de redutor.



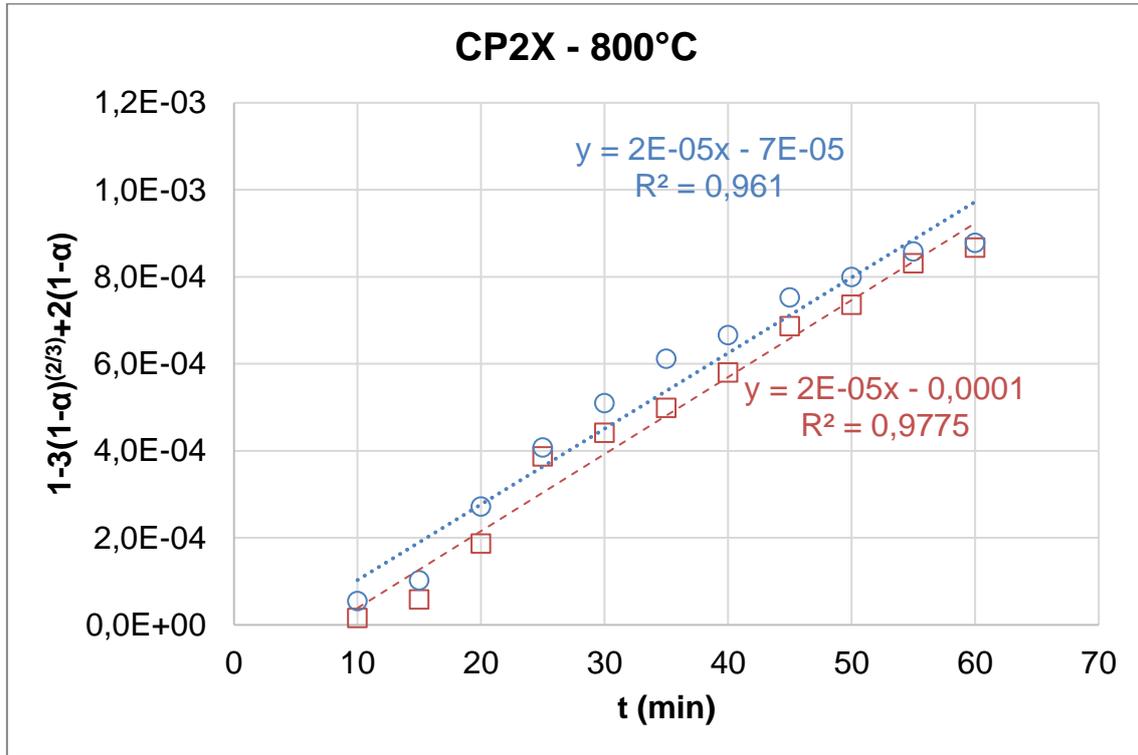
**Figura 28:** Comportamento cinético do concentrado monazítico reduzido a 1000°C com coque de petróleo com uma quantidade estequiométrica de redutor.



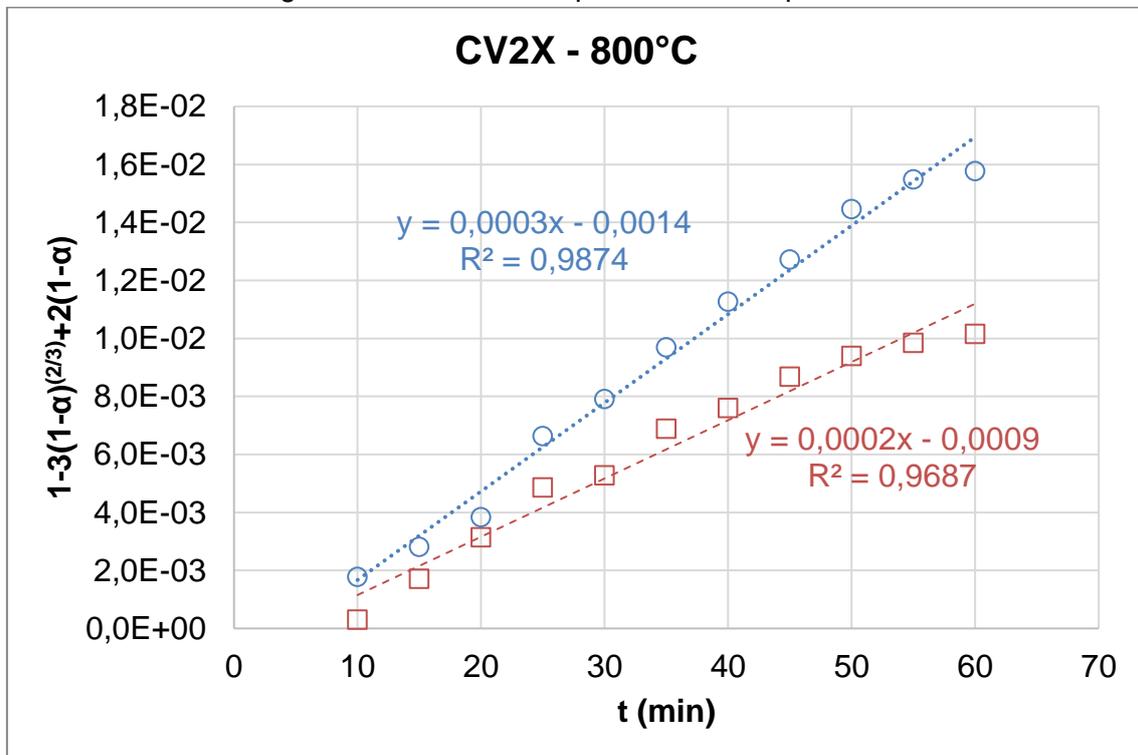
**Figura 29:** Comportamento cinético do concentrado monazítico reduzido a 1000°C com carvão vegetal com uma quantidade estequiométrica de redutor.



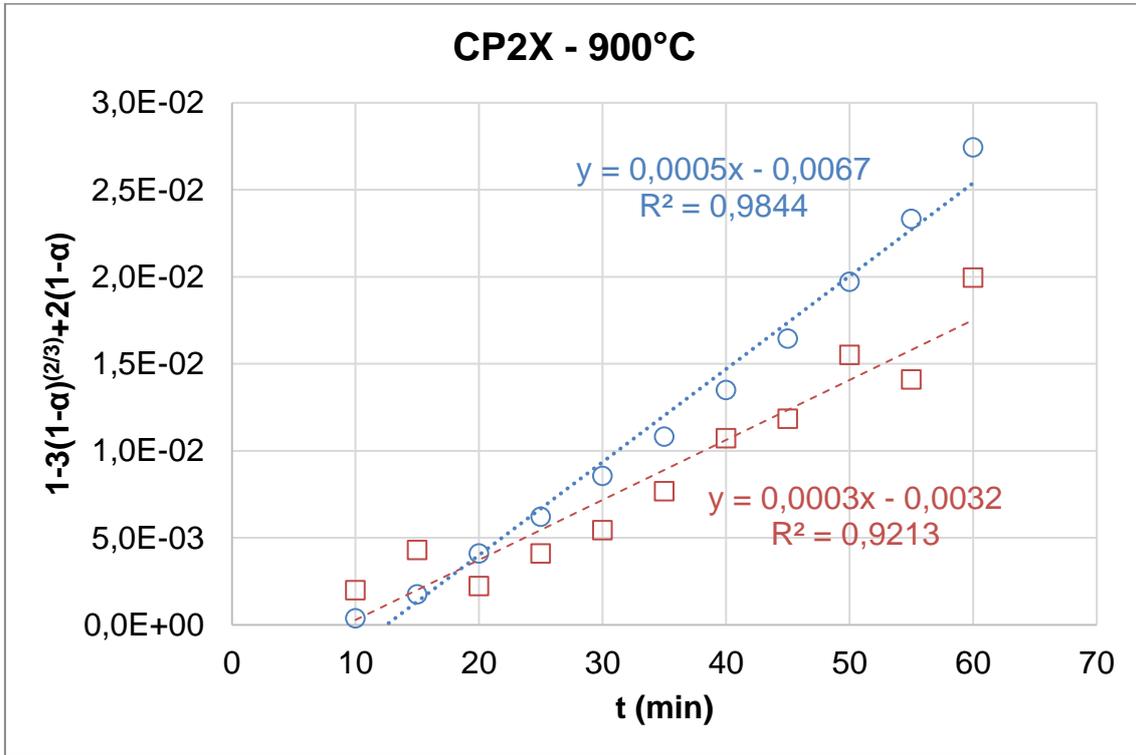
**Figura 30:** Comportamento cinético do concentrado monazítico reduzido a 800°C com coque de petróleo com o dobro da quantidade estequiométrica de redutor.



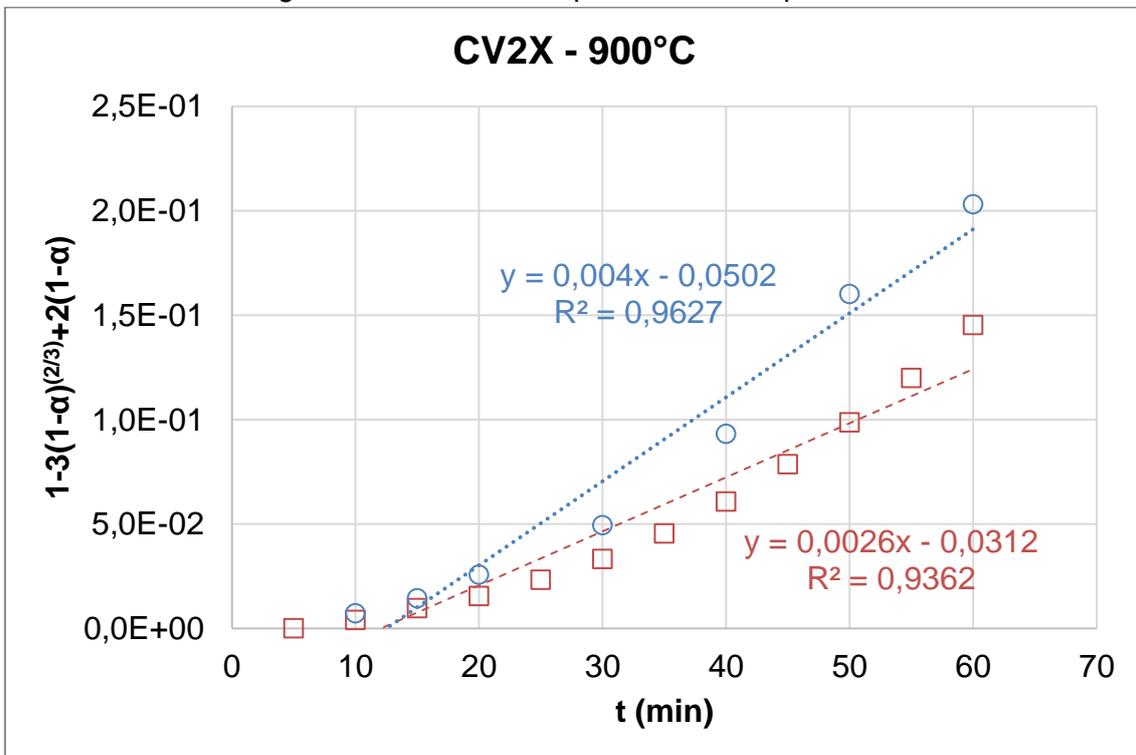
**Figura 31:** Comportamento cinético do concentrado monazítico reduzido a 800°C com carvão vegetal com o dobro da quantidade estequiométrica de redutor.



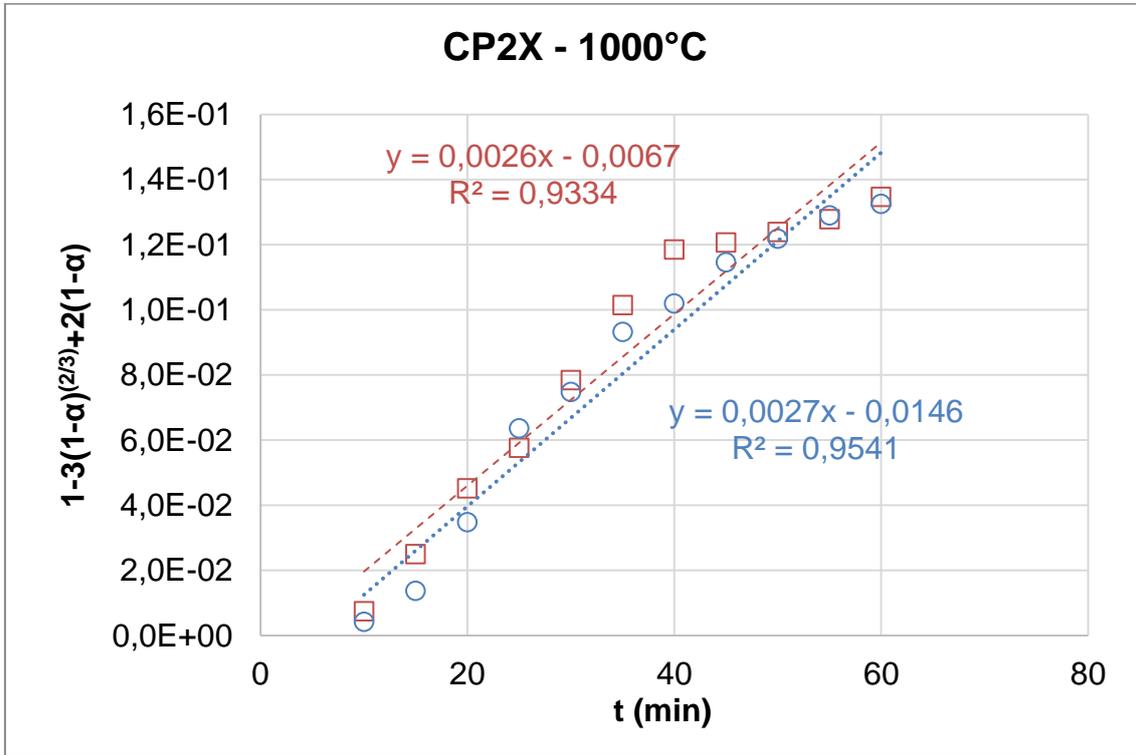
**Figura 32:** Comportamento cinético do concentrado monazítico reduzido a 900°C com coque de petróleo com o dobro da quantidade estequiométrica de redutor.



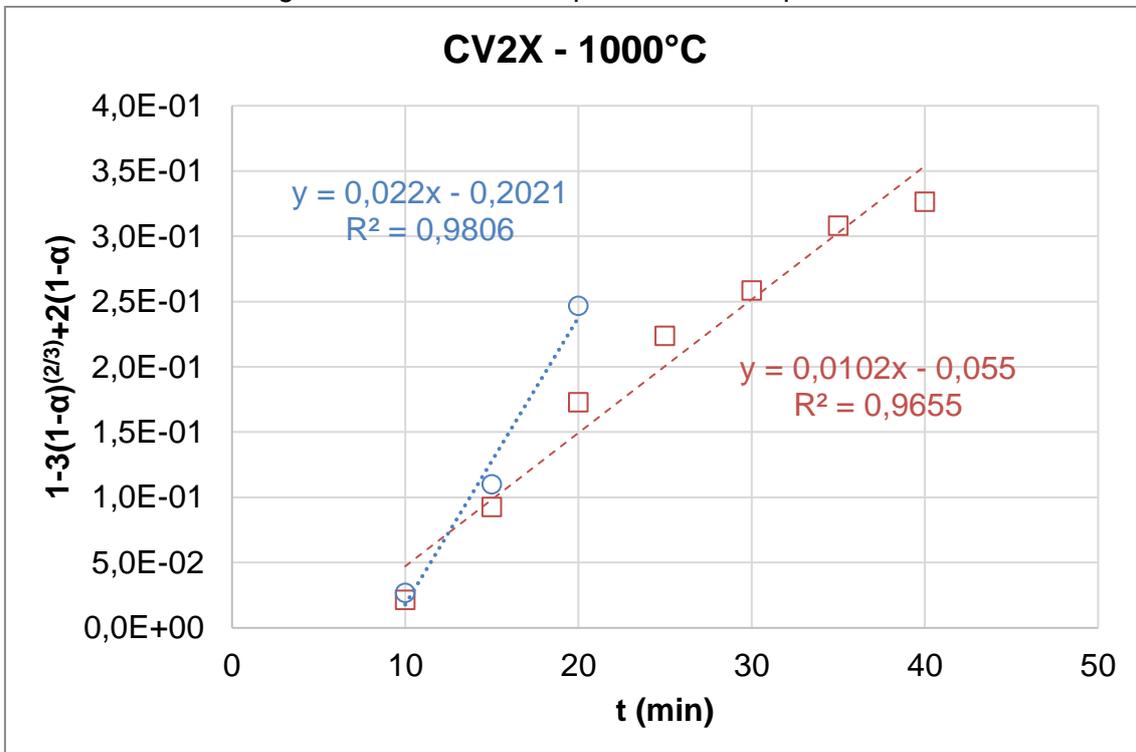
**Figura 33:** Comportamento cinético do concentrado monazítico reduzido a 900°C com carvão vegetal com o dobro da quantidade estequiométrica de redutor.



**Figura 34:** Comportamento cinético do concentrado monazítico reduzido a 1000°C com coque de petróleo com o dobro da quantidade estequiométrica de redutor.



**Figura 35:** Comportamento cinético do concentrado monazítico reduzido a 1000°C com carvão vegetal com o dobro da quantidade estequiométrica de redutor.



Observa-se nestas figuras que os ajustes estatísticos das regressões lineares ( $R^2$ ) sempre foram superiores a 0,9. Os resultados das constantes cinéticas estão apresentados na Tabela 11.

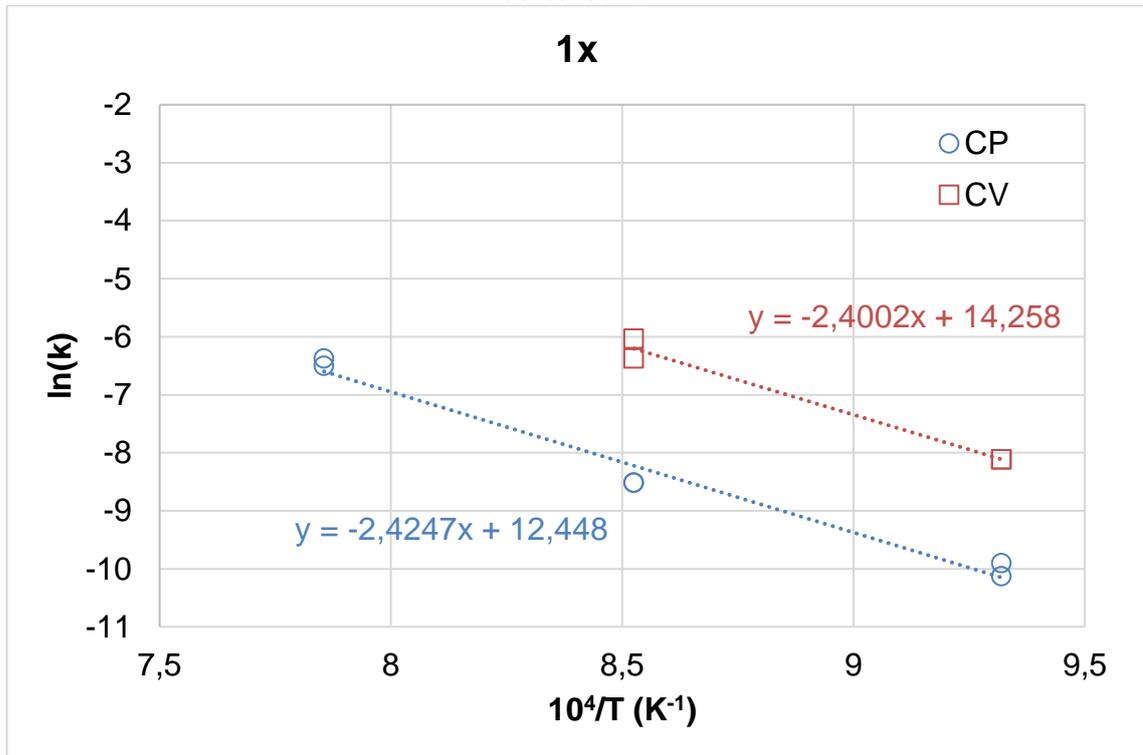
**Tabela 11:** Constantes cinéticas dos ensaios realizados.

°C	k(min <sup>-1</sup> )			
	CP1X	CV1X	CP2X	CV2X
800	4,00E-05	3,00E-04	2,00E-05	2,00E-04
	5,00E-05	3,00E-04	2,00E-05	3,00E-04
900	2,00E-04	1,70E-03	3,00E-04	2,60E-03
	2,00E-04	2,40E-03	5,00E-04	4,00E-03
1000	1,70E-03	8,00E-04	2,60E-03	1,02E-02
	1,50E-03	1,00E-03	2,70E-03	2,20E-02

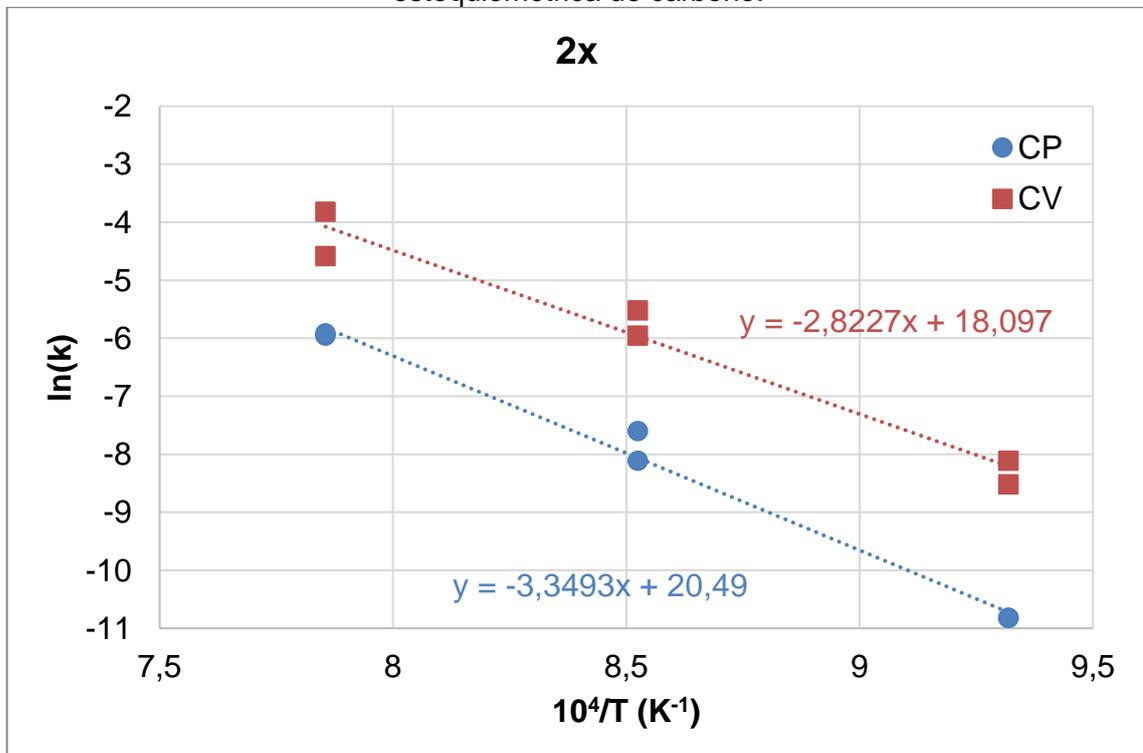
Os resultados da Tabela 11 mostram que a velocidade de redução com carvão vegetal é uma ordem de grandeza superior ao do coque de petróleo. Este resultado já era esperado já que a maior reatividade do CV é proporcionada pela sua maior área específica, mais de 60X maior. Assim como constatado nos resultados da Tabela 11, o resultado do ensaio CV1X a 1000°C foi irregular, necessitando uma repetição que não foi realizada. Nestes dois ensaios devem ter tido uma contaminação externa que prejudicou o resultado.

Os gráficos de Arrhenius estão apresentados nas Figuras 36 e 37 junto com as regressões lineares dos dados experimentais. A Tabela 12 apresenta as energias de ativação aparentes dos ensaios. Foram retirados os dados do ensaio CV1X pela constatada anormalidade dos resultados.

**Figura 36:** Gráfico de Arrhenius dos ensaios realizados com a quantidade estequiométrica de carbono.



**Figura 37:** Gráfico de Arrhenius dos ensaios realizados com o dobro da quantidade estequiométrica de carbono.



**Tabela 12:** Energias de ativação aparentes dos ensaios realizados.

<b>Ea (kcal.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>			
<b>CP1X</b>	48,2	<b>CP2X</b>	66,6
<b>CV1X</b>	47,7	<b>CV2X</b>	56,1

Os resultados apresentados na Tabela 12 mostraram que as energias de ativação aparentes são semelhantes às da reação de Boudouard [35-37], principalmente para uma quantidade estequiométrica de carbono. O aumento da energia de ativação aparente quando se aumenta a quantidade de redutor sugere que outras reações químicas estão acontecendo. De fato, como já mencionado, os teores de P e Nb aumentam quando se aumenta a quantidade de carbono no processo corroborando com o aumento da energia de ativação.

## 5. CONCLUSÕES

Pode-se concluir pelos resultados do presente trabalho que:

- A monazita ( $\text{TRPO}_4$ ) não foi significativamente alterada no processo de redução nas condições do ensaio;
- O processo de redução carbotérmica do concentrado de monazita segue o modelo do núcleo não reagido com controle cinético por transporte de massa na camada de produto (Ginstling-Brounshtein);
- A redução carbotérmica dos óxidos de ferro contidos no concentrado de monazita com o carvão vegetal apresentou uma velocidade de reação de uma ordem de grandeza maior do que com o coque de petróleo na maioria das temperaturas e estequiometrias ensaiadas;
- As energias de ativação aparentes do coque de petróleo com uma quantidade estequiométrica de redutor ( $48,2 \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ou com o dobro ( $66,6 \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) e do carvão vegetal com uma quantidade estequiométrica de redutor ( $47,7 \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ou com o dobro ( $56,1 \text{ kcal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) são compatíveis com o controle cinético pela reação de Boudouard;
- O aumento das energias de ativação aparentes quando se aumenta a quantidade de redutor deve ser causado pela ocorrência de outras reações de redução, como por exemplo os óxidos de Nb e P.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. YAMAZAKI, M. **Estudo da adsorção do perfluorcarbono tetrafluormetano e ácido fluorídrico em leito de óxido de neodímio**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2020.
2. LIMA, T. M. Terras Raras. **Sumário Mineral**. Brasília: DNPM. v. 36, p. 100–101, 2016.
3. ANTONIASSI, J. L. **Caracterização tecnológica de recursos minerais de terras raras em complexos alcalinos e alcalino-carbonatíticos do Brasil**. **Caracterização tecnológica de recursos minerais de terras raras em complexos alcalinos e alcalino-carbonatíticos do Brasil**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2017.
4. BRAGA, G. B. **A química das terras raras e suas potencialidades**. Universidade Federal de São João del-Rei, 2014.
5. ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. **Periodic table**. Disponível em: <<https://www.rsc.org/periodic-table/>>. Acesso em: 12 ago. 2020.
6. MACIEL, A. C.; CRUZ, P. R. **Perfil analítico do tório e terras raras**. Departamento Nacional de Produção Mineral, v. 28, 1973.
7. ABRÃO, A.; ENGEL, F. **Química e Tecnologia das Terras-Raras**. Tecnologia Mineral, 1994.
8. LAZAR, D. R. R. **Avaliação da influência de elementos de terras raras pesadas na microestrutura e nas propriedades mecânicas e elétricas de cerâmicas de zirconia-íttria**, 2002.
9. CBMM. **Produtos**. Disponível em: <<https://www.cbmm.com/pt/Partner-with-CBMM/Products>>. Acesso em: 12 nov. 2018.
10. GONZAGA, L. M. Desenvolvimento de processos tecnológicos de beneficiamento mineral de minérios de terras raras. **Jornada do Programa de Capacitação Interna**, 2015.
11. OLIVERIA, M. **A primeira etapa do superímã**. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/2016/03/21/a-primeira-etapa-do-superima/>>. Acesso em: 7 nov. 2018.
12. IPT. **Cadeia de superímãs**. Disponível em: <[http://www.ipt.br/noticia/1143-cadeia\\_de\\_superimas.htm](http://www.ipt.br/noticia/1143-cadeia_de_superimas.htm)>. Acesso em: 7 nov. 2018.
13. GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive metallurgy of rare earths**. CRC

Press, 2005.

14. HABASHI, F. Extractive metallurgy of rare earths. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 52, p. 224–233, 2013.
15. NASCIMENTO, M.; AMARAL, J. V.; DE JANEIRO, R. **Diagnóstico Das Tendências Para O Acesso a Fontes Alternativas De Terras Raras a Partir De Produtos Acabados: Reciclagem De Ímãs Permanentes**. 2014.
16. GAMBOGI, J. **Mineral Commodity Summaries (USGS)**. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-rare-earth.pdf>>. Acesso em: 17 dez. 2020.
17. NOLDIN JÚNIOR, J. H. **Modelo termoquímico da auto-redução em fornos de cuba**, 2007.
18. MOURÃO, M. B. **Análise do processo de redução de minério de ferro por carbono na forma de pelotas auto-redutoras**, 1988.
19. BENEDUCE NETO, F. **Cinética da redução carbotérmica de cromita brasileira (Concentrado Jacurici)**. Tese de Doutorado, EPUSP, 2002.
20. ROSENQVIST, T. **Principles of extractive metallurgy**. New York: McGraw-Hill Kogakusha, Ltd., 1974.
21. HECK, N. C. Redução carbotérmica (reductor sólido). **Metalurgia extrativa dos metais não ferrosos**. p. 25–30. Disponível em: <<http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06632/Redcarb.pdf>>. Acesso em: 14 jun. 2021.
22. NARITA, C. Y. **Efeito das condições de carbonização da madeira nas características redutoras do carvão vegetal**. Universidade de São Paulo, 2010.
23. PENA, F. E. **Perfil analítico do pirocloro**. Departamento Nacional de Produção Mineral, v. 18, 1989.
24. JUNIOR, M. A. L. **Estudos para avaliação da capacidade de reservatório de rejeitos de nióbio**. p. 118, 2012.
25. MARTINS, M. et al. **Estudo da extração de terras-raras a partir de uma monazita brasileira**. p. 1–6, 2017.
26. LONG, K. R. et al. **The principal Rare Earth elements deposits of the United States: a summary of domestic deposits and a global perspective**. USGS, 2010.
27. CAMPOS FILHO, M. P. **Introdução à metalurgia extrativa e siderurgia**. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1981.
28. ZHANG, J.; ZHAO, B.; BRYAN, S. **Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements**. Springer International Publishing, 2016.

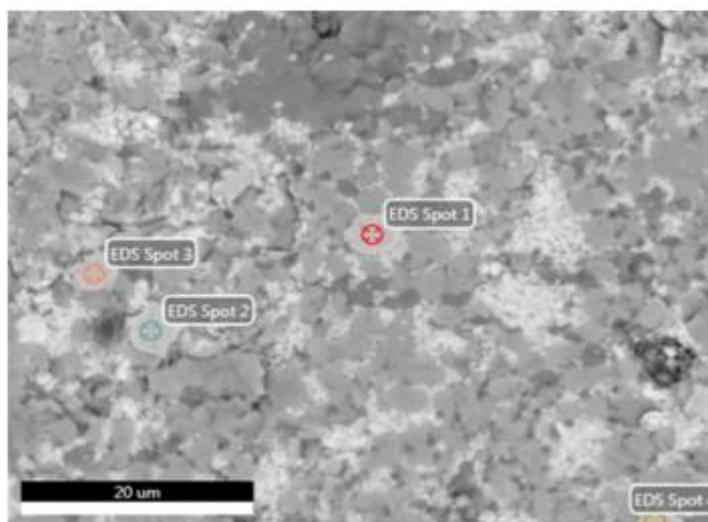
29. POMBO, F. R.; SANTOS, R. L. C. **Análise termodinâmica da solubilização de lantânio, neodímio e tório na lixiviação da monazita.** STM-95 ed, 2016.
30. RIBEIRO, V. M. **Breve revisão bibliográfica dos processos de lixiviação de minérios e concentrados de terras-raras.** SED-84 ed, 2014.
31. NOGUEIRA, P. DE F.; BENEDUCE NETO, F. **Processos de produção de terras raras,** 1998.
32. ASTM D3173– 17A. **Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke,** 2012.
33. ASTM D3174 – 12. **Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal,** 2012.
34. ASTM D3175 – 17. **Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke,** 2012.
35. ZAMOALLOA, M. et al. **Oxidation rates of industrial cokes with CO<sub>2</sub> and air,** ISIJ Intl. v. 35, p. 458, 1995.
36. TURKDOGAN, E.T. et al. **Effect of carbon monoxide on the rate of oxidation of charcoal, graphite and coke in carbon dioxide.** Carbon, v. 8, p. 39, 1970.
37. MOURAO, M.B. et al. **Rate of reduction of iron oxide in carbon-bearing pellets.** Trans.Institution of Mining and Metallurgy, sect. C, 105, p. 190, 1996.

## ANEXO 1

### ANÁLISE QUÍMICA POR EDS DAS AMOSTRAS

#### 1. CP1X.

-fase 1.



Spot 1

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
P L	0.00	0.00	0.00	10.67	0.0000	1.1118	0.2472	1.0000
CeL	0.65	0.26	8.79	57.46	0.0060	0.8110	1.0867	1.0367
FeK	99.35	99.74	2078.07	1.91	0.9934	1.0013	0.9985	1.0001

Spot 2

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
P L	0.00	0.00	0.00	10.66	0.0000	1.1132	0.2489	1.0000
LaL	0.73	0.30	10.24	56.99	0.0066	0.8079	1.0866	1.0342
CeL	0.59	0.24	7.94	58.45	0.0054	0.8121	1.0861	1.0360
FeK	98.68	99.47	2071.48	1.92	0.9865	1.0027	0.9968	1.0002

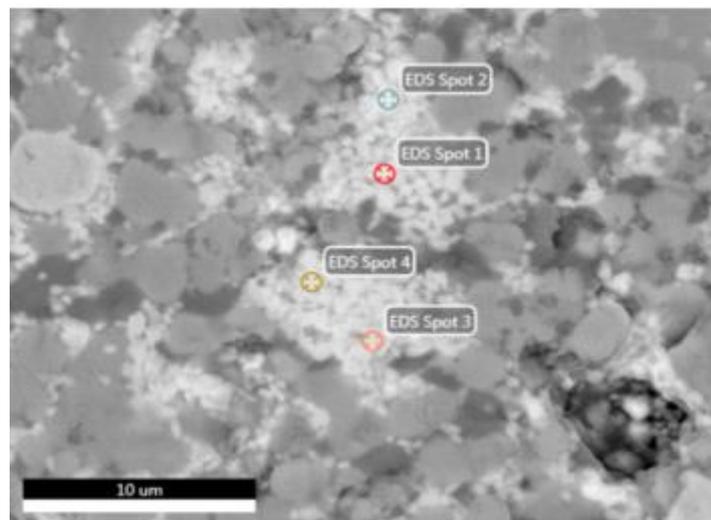
## Spot 3

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
P L	0.00	0.00	0.00	10.62	0.0000	1.1115	0.2468	1.0000
CeL	0.47	0.19	6.24	58.52	0.0043	0.8107	1.0869	1.0369
FeK	99.53	99.81	2064.42	1.90	0.9952	1.0010	0.9989	1.0001

## Spot 4

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
P L	0.00	0.00	0.00	10.65	0.0000	1.1152	0.2517	1.0000
TiK	0.50	0.60	19.10	37.47	0.0054	1.0149	0.9632	1.0868
CeL	1.53	0.62	19.83	43.62	0.0140	0.8138	1.0847	1.0349
NdL	0.83	0.33	9.80	56.89	0.0076	0.8119	1.0824	1.0366
MnK	0.50	0.52	12.64	58.44	0.0054	0.9877	0.9907	1.1062
FeK	96.63	97.94	1951.58	1.97	0.9657	1.0049	0.9941	1.0003

-fase 2.



## Spot 1

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	28.76	63.21	484.68	8.74	0.1144	1.2397	0.3208	1.0000
SiK	1.73	2.16	72.40	11.26	0.0094	1.1413	0.4757	1.0062
P K	16.39	18.61	671.00	6.15	0.1050	1.0981	0.5788	1.0079
NbL	5.17	1.96	105.69	14.91	0.0321	0.8853	0.6999	1.0020
CaK	0.45	0.40	17.63	41.12	0.0044	1.0881	0.8521	1.0575
LaL	15.44	3.91	192.62	7.60	0.1274	0.7896	1.0402	1.0046
CeL	27.52	6.91	328.21	5.39	0.2276	0.7938	1.0407	1.0009
FeK	4.54	2.86	83.12	12.97	0.0405	0.9807	0.8991	1.0130

## Spot 2

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	30.96	65.24	554.53	8.56	0.1268	1.2253	0.3342	1.0000
SiK	1.34	1.60	58.17	12.18	0.0073	1.1275	0.4847	1.0061
P K	15.13	16.46	644.50	6.10	0.0977	1.0848	0.5908	1.0077
NbL	5.25	1.91	112.58	13.78	0.0331	0.8745	0.7194	1.0019
CaK	0.29	0.25	11.69	63.08	0.0028	1.0744	0.8608	1.0556
LaL	13.88	3.37	177.82	7.68	0.1139	0.7793	1.0469	1.0061
CeL	24.35	5.86	298.17	6.17	0.2002	0.7834	1.0471	1.0026
FeK	8.81	5.32	166.42	8.75	0.0786	0.9676	0.9105	1.0128

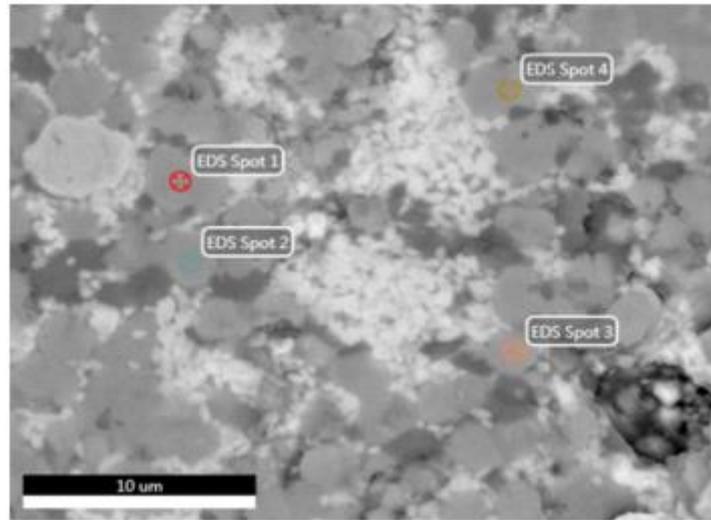
## Spot 3

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	22.54	57.42	327.58	9.10	0.0883	1.2817	0.3058	1.0000
P K	15.97	21.01	571.00	6.48	0.1021	1.1363	0.5582	1.0083
NbL	6.20	2.72	111.74	10.43	0.0388	0.9162	0.6817	1.0022
CaK	0.49	0.50	17.21	38.69	0.0049	1.1269	0.8389	1.0599
LaL	19.85	5.82	222.54	6.69	0.1682	0.8186	1.0304	1.0045
CeL	29.60	8.61	317.35	5.35	0.2514	0.8231	1.0309	1.0011
FeK	5.36	3.91	87.43	11.89	0.0487	1.0177	0.8825	1.0120

## Spot 4

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	28.37	61.40	499.49	8.25	0.1291	1.2321	0.3693	1.0000
SiK	1.94	2.39	72.68	10.78	0.0104	1.1339	0.4703	1.0062
P K	17.13	19.15	629.72	6.13	0.1079	1.0909	0.5731	1.0078
CaK	0.33	0.28	11.86	62.41	0.0033	1.0805	0.8688	1.0672
LaL	16.55	4.12	189.47	7.73	0.1372	0.7838	1.0511	1.0065
CeL	25.39	6.27	277.55	6.23	0.2108	0.7880	1.0503	1.0030
FeK	10.29	6.38	171.73	8.11	0.0917	0.9733	0.9051	1.0113

-fase 3.



Spot 1

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	16.54	41.80	363.81	7.43	0.0938	1.2285	0.4614	1.0000
MgK	0.55	0.91	10.68	38.27	0.0015	1.1435	0.2400	1.0008
AlK	0.36	0.53	9.86	50.57	0.0014	1.1029	0.3492	1.0016
SiK	0.22	0.31	8.14	64.95	0.0012	1.1288	0.4731	1.0028
LaL	0.97	0.28	11.55	56.38	0.0083	0.7780	1.0814	1.0270
CeL	0.93	0.27	10.64	57.20	0.0081	0.7820	1.0813	1.0282
MnK	3.18	2.34	70.59	11.30	0.0327	0.9489	0.9883	1.0942
FeK	72.69	52.62	1316.59	2.17	0.7010	0.9651	0.9925	1.0068
AuL	4.58	0.94	10.82	56.85	0.0299	0.6582	1.0077	0.9854

Spot 2

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	16.66	40.36	360.86	7.18	0.0983	1.2107	0.4872	1.0000
MgK	1.17	1.87	21.26	20.94	0.0031	1.1264	0.2381	1.0009
AlK	0.57	0.82	14.57	32.15	0.0021	1.0862	0.3463	1.0018
SiK	0.75	1.04	26.13	25.28	0.0039	1.1115	0.4703	1.0030
TiK	0.16	0.13	5.13	66.16	0.0016	0.9596	0.9738	1.0853
LaL	0.26	0.07	2.93	62.23	0.0022	0.7650	1.0957	1.0334
CeL	0.30	0.08	3.28	61.03	0.0026	0.7689	1.0943	1.0352
MnK	3.35	2.37	70.67	12.24	0.0346	0.9327	0.9986	1.1064
FeK	76.77	53.27	1298.52	2.08	0.7306	0.9485	1.0017	1.0018

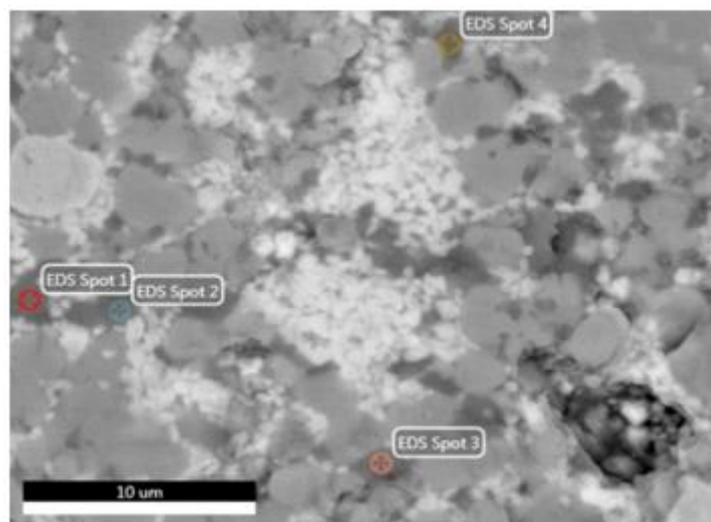
## Spot 3

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	17.00	41.36	348.81	7.28	0.0990	1.2129	0.4802	1.0000
AlK	1.02	1.47	25.32	21.89	0.0039	1.0883	0.3483	1.0018
SiK	0.69	0.95	23.02	29.96	0.0036	1.1137	0.4702	1.0031
TiK	0.48	0.39	14.61	45.60	0.0049	0.9615	0.9736	1.0856
LaL	0.53	0.15	5.82	60.91	0.0046	0.7666	1.0948	1.0327
CeL	0.77	0.21	8.03	59.43	0.0067	0.7705	1.0935	1.0341
MnK	3.43	2.43	68.74	13.64	0.0350	0.9347	0.9965	1.0974
FeK	76.08	53.03	1235.08	2.13	0.7242	0.9505	0.9995	1.0019

## Spot 4

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	17.99	42.92	380.06	7.35	0.1019	1.2100	0.4684	1.0000
AlK	1.21	1.71	31.86	18.69	0.0046	1.0856	0.3520	1.0018
SiK	0.44	0.59	15.47	32.87	0.0023	1.1109	0.4732	1.0032
P K	0.99	1.22	35.37	7.93	0.0063	1.0684	0.5934	1.0053
TiK	0.81	0.64	25.93	24.03	0.0081	0.9591	0.9729	1.0849
LaL	0.80	0.22	9.18	57.61	0.0069	0.7646	1.0936	1.0315
CeL	1.21	0.33	13.30	53.63	0.0105	0.7685	1.0923	1.0326
MnK	3.58	2.49	75.08	11.03	0.0361	0.9323	0.9943	1.0884
FeK	72.99	49.89	1248.22	2.11	0.6916	0.9480	0.9973	1.0022

-fase 4.



## Spot 1

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	23.11	45.60	393.74	7.75	0.1148	1.1645	0.4265	1.0000
MgK	3.77	4.89	77.03	12.08	0.0122	1.0823	0.2992	1.0013
SiK	14.75	16.58	526.84	6.69	0.0849	1.0675	0.5376	1.0028
P K	1.70	1.73	51.16	8.37	0.0099	1.0263	0.5649	1.0046
LaL	1.16	0.26	11.67	53.57	0.0095	0.7329	1.0885	1.0268
CeL	1.55	0.35	14.91	45.42	0.0128	0.7365	1.0878	1.0273
MnK	9.32	5.35	166.22	5.21	0.0870	0.8931	0.9916	1.0541
FeK	44.63	25.23	672.75	2.59	0.4052	0.9079	0.9938	1.0063

## Spot 2

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	23.99	49.63	340.30	8.92	0.0907	1.1809	0.3203	1.0000
MgK	2.39	3.26	53.58	13.58	0.0078	1.0981	0.2952	1.0014
AlK	1.00	1.22	30.00	17.94	0.0043	1.0589	0.4088	1.0025
SiK	7.53	8.88	296.98	7.51	0.0438	1.0834	0.5345	1.0035
P K	1.18	1.26	42.18	17.36	0.0075	1.0418	0.6051	1.0057
NbL	8.46	3.01	171.56	8.16	0.0589	0.8395	0.8283	1.0008
TiK	2.58	1.79	77.96	13.44	0.0244	0.9345	0.9537	1.0582
CeL	1.24	0.29	13.07	57.99	0.0102	0.7486	1.0746	1.0246
MnK	5.93	3.57	117.13	7.98	0.0560	0.9079	0.9834	1.0592
FeK	45.71	27.09	763.75	2.61	0.4206	0.9231	0.9888	1.0082

## Spot 3

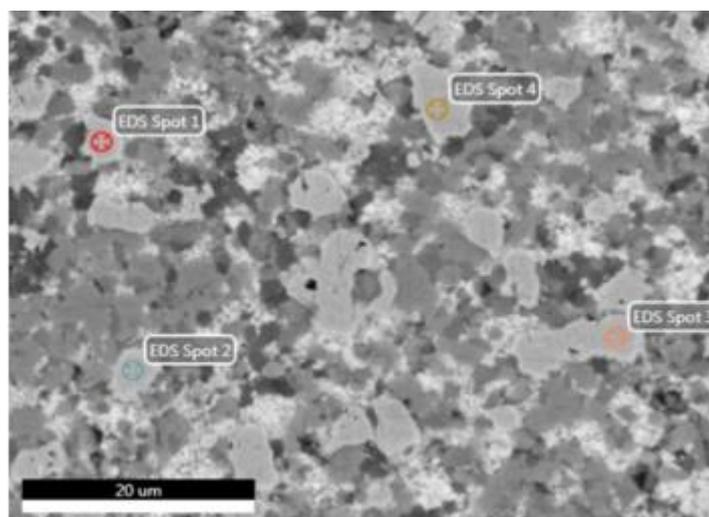
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	21.51	46.66	322.07	8.56	0.0921	1.1977	0.3576	1.0000
MgK	2.25	3.21	45.98	13.88	0.0072	1.1145	0.2849	1.0015
AlK	0.61	0.79	16.68	27.78	0.0026	1.0748	0.3912	1.0028
SiK	9.98	12.33	359.22	7.34	0.0568	1.0999	0.5156	1.0037
P K	2.66	2.98	85.54	14.66	0.0162	1.0578	0.5731	1.0059
NbL	6.08	2.27	109.95	9.47	0.0405	0.8525	0.7798	1.0011
LaL	4.41	1.10	45.50	22.72	0.0365	0.7573	1.0706	1.0208
CeL	5.49	1.36	54.29	19.44	0.0456	0.7611	1.0710	1.0200
MnK	7.57	4.78	136.80	6.09	0.0702	0.9233	0.9694	1.0369
FeK	39.45	24.52	614.49	2.96	0.3631	0.9389	0.9720	1.0083

## Spot 4

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	27.37	49.18	456.17	8.00	0.1248	1.1461	0.3980	1.0000
MgK	1.70	2.01	39.79	14.64	0.0059	1.0641	0.3275	1.0015
AlK	20.10	21.43	631.46	7.49	0.0933	1.0257	0.4519	1.0015
P K	2.41	2.23	79.28	7.63	0.0144	1.0085	0.5901	1.0042
TiK	2.19	1.31	63.83	7.85	0.0205	0.9026	0.9724	1.0665
MnK	3.46	1.81	66.60	12.89	0.0327	0.8760	0.9959	1.0839
FeK	42.78	22.03	679.33	2.57	0.3840	0.8902	1.0001	1.0081

## 2. CP2X.

## -fase 1.



## Spot 1

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
P K	0.18	0.32	5.76	66.18	0.0011	1.1287	0.5678	1.0055
NbL	4.98	3.05	93.86	12.80	0.0360	0.9098	0.7942	1.0012
FeK	94.84	96.62	1543.42	2.05	0.9502	1.0053	0.9954	1.0012

## Spot 2

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
P K	0.28	0.50	8.91	63.63	0.0018	1.1282	0.5675	1.0055
NbL	4.65	2.84	86.92	12.45	0.0336	0.9093	0.7933	1.0012
FeK	95.08	96.66	1538.90	2.00	0.9523	1.0048	0.9957	1.0012

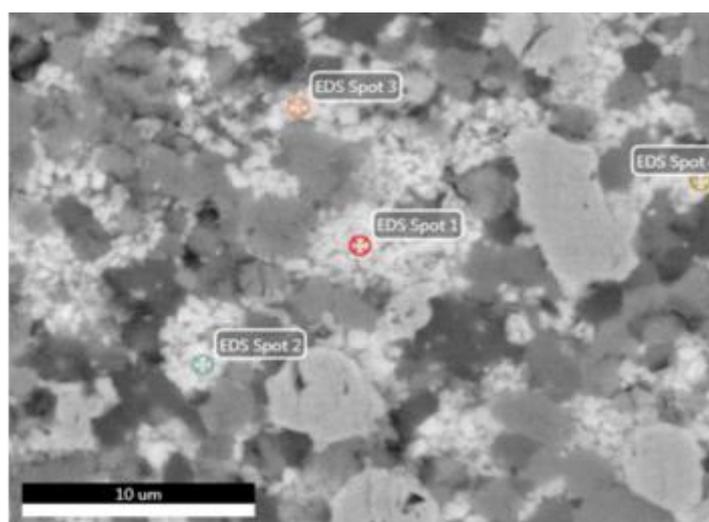
## Spot 3

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
P K	0.17	0.31	5.46	66.39	0.0011	1.1285	0.5675	1.0055
NbL	4.82	2.95	88.61	13.34	0.0348	0.9096	0.7939	1.0012
FeK	95.01	96.74	1511.34	2.06	0.9519	1.0051	0.9956	1.0012

## Spot 4

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
P L	0.00	0.00	0.00	12.75	0.0000	1.1156	0.2587	1.0000
NbL	4.93	3.02	94.97	13.32	0.0357	0.9099	0.7947	1.0012
FeK	95.07	96.98	1581.18	2.01	0.9527	1.0055	0.9955	1.0012

-fase 2.



## Spot 1

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	22.71	57.39	311.72	9.07	0.0906	1.2777	0.3122	1.0000
P K	15.56	20.31	511.44	6.54	0.0984	1.1326	0.5539	1.0079
NbL	5.80	2.53	96.69	10.33	0.0361	0.9133	0.6802	1.0021
CaK	0.66	0.67	21.37	27.77	0.0066	1.1232	0.8397	1.0560
LaL	15.15	4.41	158.05	9.86	0.1285	0.8158	1.0319	1.0070
CeL	24.52	7.07	244.40	7.29	0.2083	0.8203	1.0329	1.0026
PrL	3.14	0.90	29.84	32.34	0.0265	0.8270	1.0225	1.0009
NdL	4.25	1.19	37.88	24.53	0.0355	0.8187	1.0226	0.9991
SmL	0.94	0.25	7.24	63.20	0.0075	0.8055	0.9924	0.9960
MnK	1.50	1.10	26.03	25.90	0.0135	0.9961	0.8986	1.0106
FeK	5.77	4.18	88.02	11.71	0.0527	1.0141	0.8906	1.0114

## Spot 2

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	24.31	59.84	366.09	8.75	0.1034	1.2740	0.3340	1.0000
P K	15.86	20.16	534.59	6.53	0.1000	1.1293	0.5538	1.0078
NbL	4.60	1.95	78.33	11.96	0.0284	0.9106	0.6785	1.0021
BaL	2.96	0.85	30.61	30.20	0.0251	0.8107	1.0313	1.0134
LaL	14.64	4.15	156.97	9.67	0.1240	0.8133	1.0353	1.0063
CeL	23.86	6.71	244.01	7.31	0.2021	0.8178	1.0339	1.0019
PrL	1.84	0.51	17.96	42.97	0.0155	0.8245	1.0236	1.0004
NdL	6.02	1.64	55.05	20.40	0.0502	0.8163	1.0229	0.9985
MnK	1.53	1.10	27.23	25.75	0.0138	0.9931	0.8968	1.0096
FeK	4.39	3.09	68.49	14.39	0.0399	1.0110	0.8884	1.0115

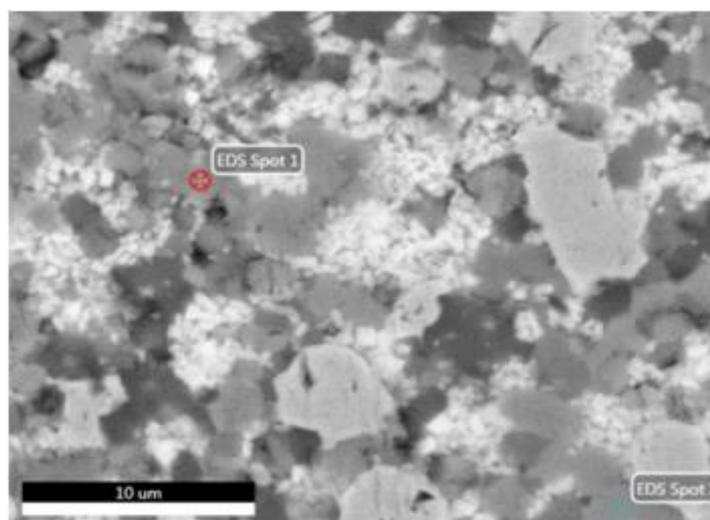
## Spot 3

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	30.18	64.76	500.83	8.44	0.1300	1.2333	0.3492	1.0000
AlK	1.13	1.43	32.11	16.98	0.0045	1.1088	0.3586	1.0035
P K	15.52	17.20	579.89	6.22	0.0996	1.0921	0.5833	1.0074
NbL	4.44	1.64	83.31	10.79	0.0278	0.8805	0.7100	1.0018
BaL	4.09	1.02	44.97	22.51	0.0338	0.7825	1.0433	1.0123
LaL	11.50	2.84	131.03	10.58	0.0951	0.7849	1.0464	1.0064
CeL	20.05	4.91	217.65	8.20	0.1656	0.7891	1.0440	1.0025
PrL	0.84	0.21	8.76	61.90	0.0070	0.7954	1.0355	1.0010
NdL	4.16	0.99	40.44	23.44	0.0338	0.7873	1.0342	0.9993
MnK	2.30	1.44	43.78	19.38	0.0203	0.9578	0.9124	1.0113
FeK	5.78	3.55	96.80	12.63	0.0518	0.9747	0.9076	1.0124

## Spot 4

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	24.21	56.89	305.77	9.13	0.0932	1.2517	0.3075	1.0000
SiK	2.72	3.64	87.68	10.77	0.0147	1.1524	0.4674	1.0057
P K	14.30	17.36	447.83	6.52	0.0903	1.1088	0.5654	1.0075
NbL	5.39	2.18	86.15	13.40	0.0337	0.8939	0.6988	1.0019
CaK	0.51	0.48	15.51	41.78	0.0050	1.0987	0.8514	1.0533
TiK	1.22	0.96	34.49	20.44	0.0123	0.9991	0.9192	1.0959
LaL	12.32	3.34	120.74	9.97	0.1029	0.7973	1.0391	1.0075
CeL	23.09	6.20	216.26	7.65	0.1932	0.8016	1.0402	1.0035
NdL	4.87	1.27	40.83	22.58	0.0401	0.7999	1.0297	1.0000
MnK	3.34	2.29	54.86	16.47	0.0299	0.9732	0.9092	1.0114
FeK	8.02	5.40	115.71	10.41	0.0726	0.9904	0.9040	1.0116

-fase 3.



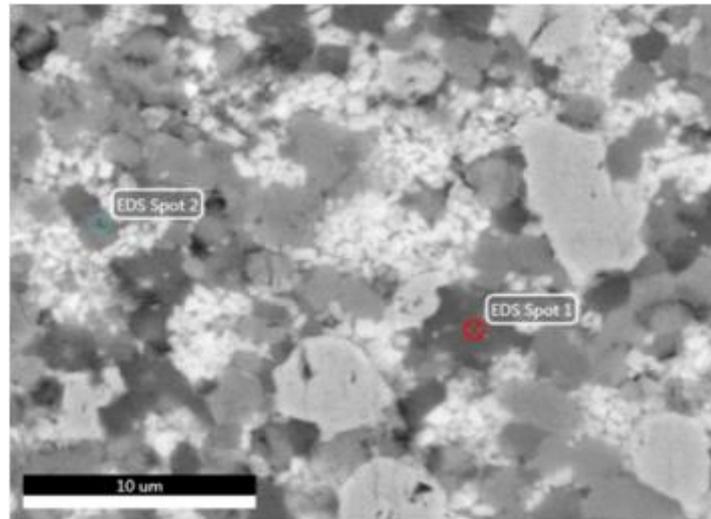
Spot 1

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
P L	0.00	0.00	0.00	13.17	0.0000	1.0502	0.2798	1.0000
O K	24.24	52.88	265.60	9.65	0.0763	1.2012	0.2621	1.0000
AlK	3.88	5.02	108.07	10.76	0.0167	1.0778	0.3991	1.0024
NbL	10.22	3.84	205.15	7.01	0.0758	0.8548	0.8660	1.0012
TiK	8.74	6.37	248.78	4.54	0.0836	0.9522	0.9551	1.0515
CeL	3.35	0.83	33.02	26.49	0.0278	0.7630	1.0672	1.0202
MnK	7.08	4.50	128.76	6.30	0.0662	0.9256	0.9691	1.0435
FeK	42.49	26.55	664.43	2.77	0.3935	0.9412	0.9760	1.0081

Spot 2

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	18.30	45.27	337.13	7.94	0.0931	1.2251	0.4152	1.0000
P K	1.21	1.55	43.10	17.37	0.0079	1.0827	0.5970	1.0062
NbL	4.87	2.08	98.54	13.89	0.0350	0.8726	0.8212	1.0014
LaL	2.58	0.74	28.86	31.83	0.0223	0.7759	1.0820	1.0276
CeL	3.43	0.97	36.73	24.66	0.0297	0.7798	1.0815	1.0275
MnK	6.05	4.36	119.98	6.97	0.0593	0.9462	0.9816	1.0563
FeK	63.55	45.04	1062.23	2.40	0.6045	0.9624	0.9842	1.0041

-fase 4.



Spot 1

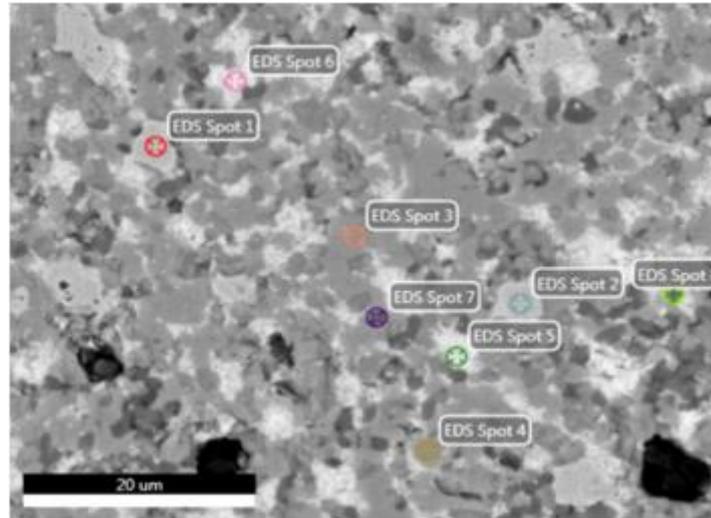
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	27.57	51.39	434.29	8.43	0.1141	1.1568	0.3577	1.0000
MgK	3.47	4.26	84.79	11.31	0.0121	1.0749	0.3236	1.0015
AlK	4.76	5.26	151.51	9.42	0.0215	1.0363	0.4337	1.0026
SiK	10.68	11.34	420.40	7.08	0.0609	1.0601	0.5364	1.0032
P K	1.89	1.82	65.26	16.36	0.0113	1.0192	0.5863	1.0051
NbL	4.26	1.37	83.09	13.08	0.0281	0.8212	0.8018	1.0007
CaK	0.55	0.41	18.47	32.12	0.0052	1.0060	0.9084	1.0332
TiK	1.09	0.68	33.20	18.94	0.0102	0.9132	0.9579	1.0658
LaL	0.93	0.20	10.14	57.46	0.0075	0.7277	1.0801	1.0226
CeL	2.33	0.50	24.42	32.54	0.0188	0.7312	1.0804	1.0225
MnK	11.90	6.46	229.77	4.44	0.1081	0.8867	0.9849	1.0394
FeK	30.57	16.32	507.83	3.08	0.2749	0.9013	0.9877	1.0101

Spot 2

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	20.58	46.81	226.28	9.74	0.0659	1.2100	0.2644	1.0000
MgK	0.56	0.84	11.02	36.08	0.0017	1.1260	0.2760	1.0014
AlK	2.92	3.93	78.97	11.82	0.0124	1.0859	0.3905	1.0025
SiK	1.04	1.34	36.30	16.92	0.0058	1.1113	0.5032	1.0041
P K	3.35	3.93	115.32	11.17	0.0222	1.0688	0.6167	1.0064
NbL	7.75	3.03	147.72	7.76	0.0553	0.8613	0.8271	1.0013
CaK	0.24	0.22	7.70	60.17	0.0024	1.0565	0.8987	1.0360
TiK	8.26	6.28	234.20	4.78	0.0797	0.9597	0.9520	1.0559
CeL	6.37	1.65	62.23	17.60	0.0531	0.7691	1.0649	1.0188
MnK	7.15	4.74	128.08	6.94	0.0667	0.9330	0.9637	1.0380
FeK	41.78	27.22	645.82	3.03	0.3874	0.9489	0.9696	1.0076

## 3. CV1X.

-fases 1,2,3 e 4.



## Spot 1

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
P K	0.81	1.46	31.64	7.80	0.0052	1.1224	0.5677	1.0050
FeK	99.19	98.54	1927.70	1.97	0.9906	0.9989	0.9998	1.0001

## Spot 2

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
SiK	0.71	1.39	26.89	22.24	0.0037	1.1655	0.4476	1.0030
P K	0.81	1.44	31.07	7.81	0.0051	1.1210	0.5659	1.0050
FeK	98.48	97.17	1899.57	2.00	0.9822	0.9976	0.9996	1.0001

## Spot 3

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	20.75	49.68	441.45	8.15	0.0970	1.2248	0.3818	1.0000
AlK	0.25	0.36	8.39	65.60	0.0010	1.0999	0.3628	1.0025
SiK	0.43	0.59	19.39	30.88	0.0024	1.1257	0.4856	1.0042
P K	3.50	4.33	156.41	8.42	0.0230	1.0828	0.6028	1.0065
NbL	6.81	2.81	168.89	7.50	0.0481	0.8727	0.8068	1.0014
LaL	3.43	0.95	46.97	25.37	0.0292	0.7763	1.0704	1.0239
CeL	5.32	1.45	69.66	17.40	0.0454	0.7803	1.0707	1.0227
PrL	0.88	0.24	11.13	57.30	0.0076	0.7865	1.0679	1.0195
NdL	0.89	0.24	10.49	59.14	0.0075	0.7783	1.0673	1.0207
SmL	0.68	0.17	6.95	57.21	0.0055	0.7651	1.0525	1.0048
MnK	3.98	2.77	95.80	9.74	0.0382	0.9469	0.9720	1.0445
FeK	53.07	36.41	1089.36	2.55	0.5005	0.9632	0.9731	1.0061

## Spot 4

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	23.23	52.75	485.87	8.32	0.1020	1.2147	0.3615	1.0000
AlK	1.18	1.59	42.29	17.43	0.0048	1.0906	0.3751	1.0025
SiK	0.89	1.15	41.99	19.08	0.0049	1.1162	0.4940	1.0043
P K	4.37	5.13	204.29	7.26	0.0287	1.0736	0.6079	1.0065
NbL	7.11	2.78	182.83	10.09	0.0497	0.8653	0.8063	1.0014
TiK	0.86	0.65	34.13	20.37	0.0085	0.9648	0.9492	1.0768
LaL	3.49	0.91	49.37	22.83	0.0293	0.7694	1.0683	1.0218
CeL	6.12	1.59	82.93	16.16	0.0517	0.7734	1.0687	1.0206
PrL	0.34	0.09	4.37	65.12	0.0028	0.7794	1.0649	1.0177
NdL	1.13	0.28	13.73	58.26	0.0094	0.7713	1.0645	1.0185
SmL	0.78	0.19	8.28	57.26	0.0063	0.7582	1.0505	1.0038
MnK	3.84	2.54	95.33	9.83	0.0364	0.9384	0.9688	1.0410
FeK	46.66	30.36	991.85	2.63	0.4353	0.9544	0.9705	1.0072

## Spot 5

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	23.12	55.56	367.89	9.05	0.0886	1.2539	0.3058	1.0000
SiK	0.58	0.79	23.68	33.00	0.0032	1.1543	0.4734	1.0057
P K	14.40	17.88	583.46	6.30	0.0941	1.1106	0.5841	1.0073
NbL	6.86	2.84	141.21	11.26	0.0440	0.8954	0.7157	1.0017
TiK	1.56	1.25	54.84	17.20	0.0157	1.0007	0.9223	1.0900
LaL	10.15	2.81	124.71	11.71	0.0850	0.7986	1.0395	1.0094
CeL	21.16	5.81	248.73	7.82	0.1778	0.8028	1.0409	1.0056
PrL	0.71	0.19	8.00	64.29	0.0060	0.8093	1.0317	1.0039
NdL	3.77	1.00	39.69	26.51	0.0312	0.8011	1.0319	1.0024
SmL	0.79	0.20	7.16	64.12	0.0062	0.7879	1.0087	0.9971
MnK	2.49	1.74	51.71	18.79	0.0226	0.9747	0.9181	1.0146
FeK	14.42	9.92	262.37	5.80	0.1322	0.9919	0.9142	1.0110

## Spot 6

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	23.50	58.08	403.72	9.11	0.0881	1.2694	0.2955	1.0000
P K	14.65	18.70	651.25	6.28	0.0952	1.1249	0.5730	1.0077
NbL	8.19	3.49	184.94	8.33	0.0523	0.9070	0.7025	1.0018
TiK	1.44	1.19	56.32	16.98	0.0146	1.0145	0.9141	1.0910
LaL	12.90	3.67	175.67	9.36	0.1085	0.8098	1.0314	1.0072
CeL	22.25	6.28	289.86	6.72	0.1877	0.8142	1.0329	1.0032
PrL	1.53	0.43	18.99	45.14	0.0128	0.8209	1.0226	1.0016
NdL	4.98	1.36	58.06	19.67	0.0414	0.8126	1.0232	0.9998
SmL	1.57	0.41	15.79	52.56	0.0124	0.7994	0.9980	0.9964
MnK	1.69	1.22	38.74	21.13	0.0154	0.9887	0.9070	1.0122
FeK	7.30	5.17	146.83	8.54	0.0670	1.0064	0.9011	1.0118

## Spot 7

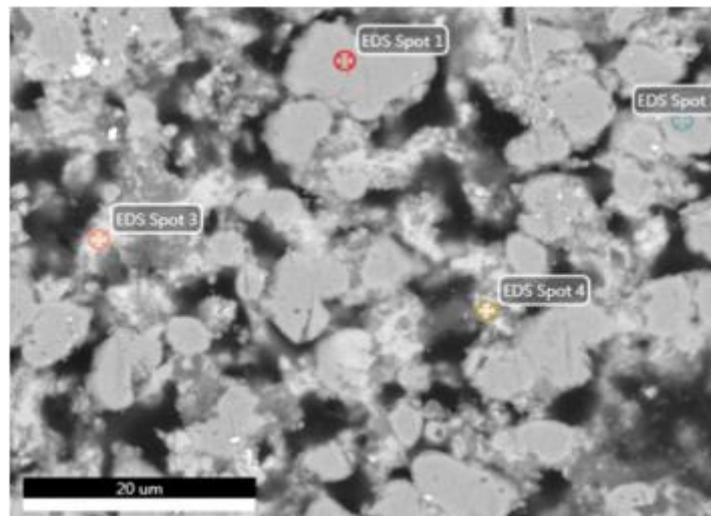
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	20.77	47.55	258.09	9.69	0.0654	1.2087	0.2606	1.0000
AlK	3.26	4.43	104.49	10.67	0.0144	1.0846	0.4070	1.0024
P K	2.30	2.72	93.13	13.07	0.0158	1.0675	0.6391	1.0066
NbL	12.03	4.74	270.34	7.17	0.0887	0.8603	0.8564	1.0011
TiK	7.02	5.36	223.10	5.39	0.0670	0.9585	0.9490	1.0505
CeL	1.75	0.46	19.36	42.68	0.0146	0.7681	1.0624	1.0218
MnK	4.88	3.25	101.13	9.50	0.0465	0.9318	0.9720	1.0532
FeK	48.01	31.49	847.73	2.65	0.4491	0.9476	0.9796	1.0080

## Spot 8

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	18.41	46.39	309.51	8.94	0.0746	1.2477	0.3247	1.0000
SiK	2.00	2.87	82.52	13.90	0.0111	1.1478	0.4800	1.0048
P K	8.95	11.65	361.04	6.59	0.0582	1.1042	0.5850	1.0068
NbL	7.01	3.04	150.27	11.47	0.0469	0.8901	0.7502	1.0016
TiK	1.24	1.04	43.66	17.72	0.0125	0.9939	0.9336	1.0835
LaL	6.16	1.79	76.67	16.43	0.0523	0.7930	1.0521	1.0167
CeL	12.52	3.60	149.09	10.78	0.1066	0.7972	1.0533	1.0138
PrL	1.04	0.30	11.85	58.27	0.0088	0.8035	1.0473	1.0109
NdL	2.58	0.72	27.57	34.56	0.0217	0.7953	1.0473	1.0105
SmL	0.90	0.24	8.32	58.20	0.0072	0.7821	1.0292	0.9998
MnK	5.29	3.88	113.23	8.28	0.0496	0.9675	0.9448	1.0243
FeK	33.89	24.46	629.68	3.35	0.3173	0.9845	0.9431	1.0083

## 4. CV2X.

-fases 1 e 2.



## Spot 1

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
P K	2.55	4.61	100.03	11.87	0.0170	1.1260	0.5872	1.0054
NbL	5.52	3.32	121.87	11.27	0.0398	0.9076	0.7939	1.0011
FeK	91.93	92.07	1728.85	2.01	0.9181	1.0027	0.9944	1.0016

## Spot 2

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
P K	2.58	4.67	100.24	11.82	0.0172	1.1259	0.5872	1.0054
NbL	5.44	3.28	118.84	11.11	0.0392	0.9075	0.7937	1.0011
FeK	91.97	92.06	1711.22	2.01	0.9184	1.0026	0.9944	1.0016

## Spot 3

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	25.41	54.04	343.82	9.06	0.0961	1.2141	0.3114	1.0000
MgK	3.18	4.45	71.65	12.55	0.0110	1.1305	0.3065	1.0018
AlK	1.41	1.78	40.02	16.78	0.0061	1.0905	0.3974	1.0033
SiK	5.36	6.49	195.78	7.93	0.0308	1.1162	0.5120	1.0049
P K	8.91	9.79	303.27	6.67	0.0573	1.0737	0.5945	1.0068
NbL	7.13	2.61	128.58	10.02	0.0468	0.8654	0.7570	1.0014
CaK	0.85	0.72	26.98	21.56	0.0082	1.0623	0.8745	1.0425
BaL	2.08	0.52	20.51	36.23	0.0170	0.7678	1.0467	1.0133
TiK	1.65	1.17	47.59	17.02	0.0160	0.9654	0.9336	1.0751
LaL	7.89	1.93	80.55	13.19	0.0643	0.7700	1.0485	1.0100
CeL	12.54	3.05	122.42	10.38	0.1025	0.7740	1.0483	1.0073
PrL	0.31	0.07	2.85	87.50	0.0025	0.7801	1.0407	1.0027
NdL	1.73	0.41	15.12	44.40	0.0139	0.7720	1.0400	1.0014
SmL	0.80	0.18	6.07	63.45	0.0062	0.7589	1.0214	0.9956
MnK	14.68	9.09	254.81	4.62	0.1309	0.9392	0.9378	1.0127
FeK	6.06	3.69	92.85	11.76	0.0549	0.9553	0.9367	1.0127

## Spot 4

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %	Kratio	Z	A	F
O K	24.26	53.36	335.43	9.31	0.0845	1.2230	0.2848	1.0000
AlK	6.38	8.32	207.09	9.22	0.0286	1.0988	0.4073	1.0031
SiK	5.62	7.05	222.08	8.06	0.0315	1.1248	0.4953	1.0047
P K	5.87	6.67	216.74	7.58	0.0369	1.0820	0.5771	1.0069
NbL	9.09	3.44	183.02	8.85	0.0601	0.8722	0.7566	1.0014
CaK	0.39	0.34	13.77	49.25	0.0038	1.0709	0.8676	1.0402
BaL	7.74	1.98	84.50	13.72	0.0630	0.7742	1.0423	1.0100
TiK	3.33	2.45	105.90	9.35	0.0320	0.9734	0.9304	1.0611
LaL	5.07	1.28	57.44	18.77	0.0413	0.7764	1.0418	1.0084
CeL	10.55	2.65	114.02	11.77	0.0861	0.7805	1.0390	1.0061
PrL	0.15	0.04	1.59	94.36	0.0013	0.7867	1.0326	1.0045
NdL	2.26	0.55	21.90	37.91	0.0182	0.7786	1.0320	1.0038
SmL	0.78	0.18	6.57	65.17	0.0060	0.7655	1.0135	0.9980
MnK	2.37	1.52	45.99	17.34	0.0213	0.9472	0.9303	1.0191
FeK	16.13	10.17	275.63	5.09	0.1470	0.9636	0.9333	1.0128

## ANEXO 2 DADOS CINÉTICOS

### CP1X - 800°C

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	0,019	0,015	2,61E-05
10	0,048	0,039	1,76E-04
15	0,064	0,053	3,14E-04
20	0,077	0,064	4,67E-04
25	0,100	0,082	7,81E-04
30	0,116	0,095	1,06E-03
35	0,122	0,101	1,18E-03
40	0,132	0,108	1,38E-03
45	0,136	0,112	1,48E-03
50	0,143	0,118	1,63E-03
55	0,146	0,121	1,71E-03
60	0,156	0,128	1,95E-03

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	0,004	0,003	1,04E-06
10	0,014	0,012	1,51E-05
15	0,046	0,038	1,61E-04
20	0,086	0,071	5,76E-04
25	0,111	0,091	9,68E-04
30	0,126	0,104	1,25E-03
35	0,142	0,117	1,62E-03
40	0,160	0,132	2,06E-03
45	0,165	0,136	2,19E-03
50	0,167	0,138	2,24E-03
55	0,169	0,140	2,32E-03
60	0,172	0,142	2,40E-03

### CV1X - 800°C

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	0,080	0,066	5,04E-04
10	0,118	0,098	1,13E-03
15	0,207	0,173	3,59E-03
20	0,276	0,230	6,57E-03
25	0,303	0,252	8,00E-03
30	0,328	0,273	9,50E-03
35	0,366	0,305	1,20E-02
40	0,382	0,318	1,32E-02
45	0,403	0,336	1,49E-02
50	0,420	0,350	1,63E-02
55	0,426	0,355	1,68E-02
60	0,445	0,371	1,85E-02

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	0,023	0,019	4,22E-05
10	0,252	0,210	5,42E-03
15	0,283	0,236	6,92E-03
20	0,312	0,259	8,49E-03
25	0,314	0,261	8,64E-03
30	0,348	0,290	1,08E-02
35	0,381	0,317	1,31E-02
40	0,406	0,338	1,51E-02
45	0,429	0,357	1,70E-02
50	0,458	0,381	1,97E-02
55	0,460	0,383	1,99E-02
60	0,462	0,384	2,01E-02

### CP1X - 900°C

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	0,021	0,017	3,30E-05
10	0,052	0,043	2,06E-04
15	0,132	0,108	1,38E-03
20	0,152	0,126	1,86E-03
25	0,164	0,135	2,16E-03
30	0,198	0,164	3,21E-03
35	0,215	0,177	3,81E-03
40	0,249	0,205	5,16E-03
45	0,271	0,223	6,18E-03
50	0,288	0,237	7,03E-03
55	0,309	0,255	8,18E-03
60	0,315	0,260	8,54E-03

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	-0,007	-0,006	3,39E-06
10	0,055	0,045	2,32E-04
15	0,107	0,088	9,04E-04
20	0,139	0,115	1,55E-03
25	0,166	0,137	2,22E-03
30	0,188	0,155	2,88E-03
35	0,214	0,176	3,76E-03
40	0,219	0,180	3,94E-03
45	0,254	0,210	5,41E-03
50	0,290	0,239	7,15E-03
55	0,322	0,266	8,94E-03
60	0,358	0,295	1,12E-02

## CV1X - 900°C

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	0,222	0,185	4,15E-03
10	0,250	0,208	5,32E-03
15	0,435	0,362	1,75E-02
20	0,533	0,444	2,78E-02
25	0,554	0,461	3,04E-02
30	0,616	0,513	3,90E-02
35	0,649	0,540	4,41E-02
40	0,690	0,574	5,12E-02
45	0,716	0,596	5,62E-02
50	0,769	0,640	6,73E-02
55	0,824	0,686	8,07E-02
60	0,892	0,743	1,00E-01

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	0,127	0,106	1,30E-03
10	0,259	0,216	5,74E-03
15	0,381	0,317	1,32E-02
20	0,483	0,402	2,22E-02
25	0,538	0,448	2,84E-02
30	0,583	0,485	3,42E-02
35	0,673	0,560	4,82E-02
40	0,738	0,614	6,06E-02
45	0,814	0,678	7,82E-02
50	0,867	0,722	9,26E-02
55	0,916	0,763	1,08E-01
60	0,959	0,798	1,24E-01

## CP1X - 1000°C

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	0,035	0,029	9,23E-05
10	0,215	0,177	3,80E-03
15	0,366	0,302	1,18E-02
20	0,478	0,395	2,13E-02
25	0,577	0,476	3,27E-02
30	0,636	0,525	4,12E-02
35	0,697	0,575	5,15E-02
40	0,744	0,614	6,05E-02
45	0,782	0,646	6,88E-02
50	0,810	0,668	7,52E-02
55	0,830	0,684	8,02E-02
60	0,853	0,704	8,64E-02

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	0,020	0,016	2,93E-05
10	0,147	0,121	1,73E-03
15	0,303	0,250	7,85E-03
20	0,430	0,355	1,68E-02
25	0,489	0,404	2,24E-02
30	0,553	0,456	2,96E-02
35	0,612	0,505	3,76E-02
40	0,673	0,556	4,73E-02
45	0,718	0,592	5,53E-02
50	0,773	0,638	6,67E-02
55	0,774	0,639	6,69E-02
60	0,781	0,644	6,85E-02

## CV1X - 1000°C

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	0,036	0,030	9,95E-05
10	0,163	0,135	2,17E-03
15	0,303	0,252	7,99E-03
20	0,395	0,329	1,42E-02
25	0,461	0,384	2,00E-02
30	0,506	0,421	2,47E-02
35	0,535	0,445	2,80E-02
40	0,575	0,479	3,31E-02
45	0,591	0,493	3,54E-02
50	0,602	0,502	3,70E-02
55	0,621	0,517	3,98E-02
60	0,633	0,527	4,16E-02

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	0,100	0,083	7,99E-04
10	0,162	0,135	2,15E-03
15	0,348	0,290	1,08E-02
20	0,430	0,358	1,72E-02
25	0,466	0,388	2,05E-02
30	0,514	0,428	2,56E-02
35	0,532	0,443	2,76E-02
40	0,550	0,458	2,99E-02
45	0,600	0,500	3,66E-02
50	0,642	0,535	4,31E-02
55	0,672	0,559	4,80E-02
60	0,709	0,590	5,48E-02

## CP2X - 800°C

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	0,009	0,008	7,19E-06
10	0,014	0,012	1,64E-05
15	0,026	0,023	5,85E-05
20	0,046	0,041	1,87E-04
25	0,065	0,058	3,87E-04
30	0,070	0,062	4,42E-04
35	0,074	0,066	4,99E-04
40	0,080	0,071	5,80E-04
45	0,087	0,077	6,87E-04
50	0,090	0,080	7,36E-04
55	0,095	0,085	8,31E-04
60	0,097	0,087	8,67E-04

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	0,005	0,004	1,87E-06
10	0,025	0,022	5,54E-05
15	0,034	0,030	1,03E-04
20	0,055	0,049	2,72E-04
25	0,067	0,060	4,08E-04
30	0,075	0,067	5,10E-04
35	0,082	0,073	6,12E-04
40	0,085	0,076	6,66E-04
45	0,091	0,081	7,53E-04
50	0,093	0,083	8,00E-04
55	0,097	0,086	8,58E-04
60	0,098	0,087	8,78E-04

## CV2X - 800°C

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	0,051	0,046	2,43E-04
10	0,058	0,053	3,14E-04
15	0,133	0,121	1,72E-03
20	0,179	0,162	3,15E-03
25	0,220	0,199	4,86E-03
30	0,229	0,207	5,28E-03
35	0,260	0,235	6,89E-03
40	0,272	0,246	7,61E-03
45	0,289	0,262	8,69E-03
50	0,300	0,272	9,40E-03
55	0,307	0,278	9,85E-03
60	0,311	0,282	1,02E-02

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	0,041	0,037	1,53E-04
10	0,136	0,123	1,79E-03
15	0,170	0,154	2,82E-03
20	0,197	0,178	3,84E-03
25	0,255	0,231	6,63E-03
30	0,277	0,251	7,91E-03
35	0,304	0,276	9,69E-03
40	0,326	0,296	1,13E-02
45	0,345	0,313	1,27E-02
50	0,366	0,332	1,45E-02
55	0,378	0,342	1,55E-02
60	0,381	0,345	1,58E-02

## CP2X - 900°C

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	-0,103	-0,092	9,02E-04
10	0,146	0,130	1,99E-03
15	0,211	0,188	4,31E-03
20	0,154	0,137	2,24E-03
25	0,206	0,184	4,11E-03
30	0,236	0,211	5,45E-03
35	0,277	0,247	7,68E-03
40	0,324	0,289	1,07E-02
45	0,339	0,303	1,19E-02
50	0,384	0,342	1,55E-02
55	0,367	0,328	1,41E-02
60	0,430	0,383	2,00E-02

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	0,015	0,013	2,00E-05
10	0,065	0,058	3,85E-04
15	0,137	0,122	1,76E-03
20	0,206	0,184	4,10E-03
25	0,251	0,224	6,21E-03
30	0,292	0,260	8,57E-03
35	0,325	0,290	1,08E-02
40	0,360	0,321	1,35E-02
45	0,394	0,352	1,65E-02
50	0,427	0,381	1,97E-02
55	0,461	0,411	2,33E-02
60	0,495	0,441	2,75E-02

## CV2X - 900°C

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	0,044	0,040	1,81E-04
10	0,205	0,186	4,20E-03
15	0,306	0,277	9,78E-03
20	0,379	0,343	1,56E-02
25	0,454	0,412	2,34E-02
30	0,530	0,480	3,33E-02
35	0,604	0,547	4,55E-02
40	0,679	0,615	6,09E-02
45	0,750	0,680	7,87E-02
50	0,815	0,739	9,88E-02
55	0,872	0,790	1,20E-01
60	0,928	0,840	1,45E-01

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	0,144	0,131	2,01E-03
10	0,269	0,243	7,40E-03
15	0,366	0,332	1,45E-02
20	0,475	0,430	2,59E-02
30	0,625	0,566	4,95E-02
40	0,799	0,724	9,33E-02
50	0,955	0,865	1,60E-01
60	1,018	0,922	2,03E-01

## CP2X - 1000°C

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	0,045	0,040	1,86E-04
10	0,274	0,245	7,49E-03
15	0,475	0,424	2,50E-02
20	0,612	0,546	4,53E-02
25	0,675	0,602	5,76E-02
30	0,761	0,679	7,85E-02
35	0,836	0,746	1,02E-01
40	0,882	0,787	1,19E-01
45	0,887	0,791	1,21E-01
50	0,895	0,798	1,24E-01
55	0,904	0,807	1,28E-01
60	0,920	0,820	1,35E-01

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	0,028	0,025	6,91E-05
10	0,209	0,187	4,23E-03
15	0,363	0,324	1,38E-02
20	0,548	0,489	3,48E-02
25	0,702	0,626	6,36E-02
30	0,747	0,667	7,48E-02
35	0,811	0,724	9,33E-02
40	0,837	0,747	1,02E-01
45	0,872	0,778	1,15E-01
50	0,890	0,794	1,22E-01
55	0,907	0,809	1,29E-01
60	0,915	0,816	1,33E-01

## CV2X - 1000°C

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	0,118	0,107	1,33E-03
10	0,438	0,397	2,15E-02
15	0,797	0,722	9,26E-02
20	0,976	0,884	1,73E-01
25	1,042	0,944	2,24E-01
30	1,072	0,971	2,58E-01
35	1,099	0,995	3,08E-01
40	1,103	0,999	3,26E-01

t (min)	$\Delta m$ (g)	$\alpha$	$1-(2/3)\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$
0	0,000	0,000	0,00E+00
5	0,151	0,137	2,22E-03
10	0,482	0,437	2,68E-02
15	0,847	0,767	1,10E-01
20	1,063	0,963	2,47E-01