

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO SCHEELITA-ÁCIDO CLORÍDRICO

SEVERINO EMENEGILDO DE SOUZA

Campina Grande-Paraíba
Julho de 1983

✓

SEVERINO EMENEGILDO DE SOUZA

ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO SCHEELITA-ÁCIDO CLORÍDRICO

Dissertação apresentada ao Curso
de Mestrado em Engenharia Química
da Universidade Federal da Paraíba,
em cumprimento às exigências
para obtenção do **Grau de Mestre**

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO : **Operações e Processos**

PROFESSOR ORIENTADOR : **Julio Fernando Goldenberg**

PROFESSOR CO-ORIENTADOR: **Ramdayal Swarnakar**



S729e Souza, Severino Emenegildo de.
Estudo cinético da reação scheelita-ácido clorídrico /
Severino Emenegildo de Souza. - Campina Grande, 1983.
92 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -
Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e
Tecnologia, 1983.
"Orientação : Prof. Julio Fernando Goldenberg, Prof.
Ramdayal Swarnakar".
Referências.

1. Cinética - Reação Scheelita. 2. Engenharia Química -
Processos e Operações. 3. Ácido Clorídrico. 4. Dissertação
- Engenharia Química. I. Goldenberg, Julio Fernando. II.
Swarnakar, Ramdayal. III. Universidade Federal da Paraíba -
Campina Grande (PB). IV. Título

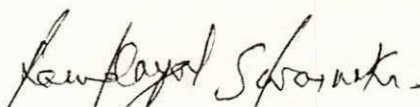
CDU 544.42(043)

ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO SCHEELITA-ÁCIDO CLORÍDRICO

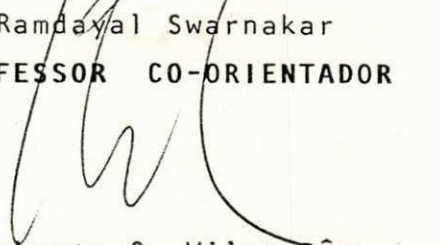
DISSERTAÇÃO APROVADA EM 05/JULHO/1983



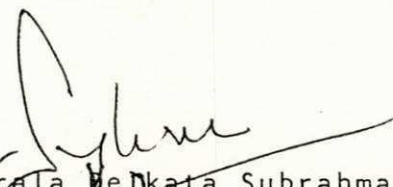
Julio F. Goldenberg
PROFESSOR ORIENTADOR



Ramdayal Swarnakar
PROFESSOR CO-ORIENTADOR



Roberto C. Vilas Boas
COMPONENTE DA BANCA



Tangirala Venkata Subrahmanyam
COMPONENTE DA BANCA

Campina Grande - Paraíba
julho de 1983

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Departamento de Engenharia Química, de modo especial aos professores Michel François Fossy, Coordenador do CPGEQ, José Duarte Rocha-Chefe do DEQ, Ramdayal Swarnakar e Julio Fernando Goldenberg, Orientadores do presente trabalho.

Ao NUPES e, em especial, ao professor Ernani Rodrigues de Carvalho Filho - Coordenador, pelo apoio e estímulo.

Ao Laboratório de Análise Mineral, de modo especial aos professores José Marques de Almeida Júnior-Coordenador, José Avelino Freire-Analista, e demais funcionários, pela prestimosa colaboração.

À Senhora Maria José Bezerra Cavalcanti - Secretária do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela datilografia do original.

Ao professor João Tertuliano Agra, do Departamento de Física, pela colaboração nos trabalhos de computação.

A todos aqueles cuja contribuição direta ou indiretamente tornou possível a realização deste trabalho.

A Deus, pela força e capacidade
que me concedeu para a realizaç
ão deste trabalho

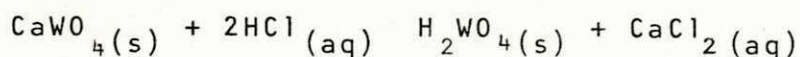
NOMENCLATURA

(aq)	aquoso
C_A	concentração molar do componente A
CONCACID	concentração Molar de HCl
DIAMPART	diâmetro médio das partículas, microns
d_p	diâmetro médio das partículas, microns
E	energia de ativação da reação
$f(s)$	fator de conversão do nº de moles do concentra <u>do</u> de scheelita em moles %
k	velocidade específica de reação
K_o	fator de frequência
l_n	logarítmo natural
LTempo	logarítmo natural do tempo de reação
ml	mililitros
M	concentração molar (Molaridade)
m	parâmetro relacionado com o mecanismo da rea <u>ç</u> ão, tamanho das partículas, mistura, concen <u>tra</u> ção, velocidade de nucleação e velocidade de difusão dos produtos
N	concentração normal (Normalidade), nº de obser <u>va</u> ções na tabela (4)
n	ordem da reação
n_A	nº de moles do componente A
n_A^o	nº inicial de moles do componente A
$n(s)^o$	nº inicial de moles do concentrado de scheelita
OBS	observação
pH	Potencial hidrogeniônico
P/P(s)	percentagem em peso do concentrado de scheelita

r.p.m	rotações por minuto
r	taxa da reação
r ²	coeficiente de regressão linear
R	constante dos gases
(s)	sólido
t	tempo de reação
t _{0,9}	tempo de reação para 90% de conversão
T	temperatura termodinâmica, °K e, °C nas figuras
TEMPSIST	temperatura do reator, °C
TEMPO	tempo de reação
VOLEDTA	volume gasto de EDTA na titulação dos íons Ca ⁺² liberados pela reação
V(cc)	volume em centímetros cúbicos de EDTA 0,025N gasto em cada titulação
X _s	conversão do concentrado de scheelita
Y _s	definido por $\ln \ln \frac{1}{(1-X_s)}$

RESUMO

No presente trabalho, foi estudado a influência da temperatura, diâmetro das partículas e concentração do ácido sobre a conversão da scheelita em função do tempo com base na reação:



A conversão da scheelita foi seguida determinando-se a concentração dos íons Ca^{+2} em função do tempo.

Foi projetado e montado um equipamento em escala laboratório; com a finalidade de possibilitar medidas cinéticas da reação, em condições isotérmicas e de mistura total.

Foram testados modelos cinéticos diferentes para a reação; chegou-se a conclusão de que o modelo cinético clássico:

$$r = k C_A^n$$

não é representativo da reação para toda a faixa de conversões.

Foi testado o modelo de nucleação:

$$\ln \frac{1}{1-X_s} = kt^m$$

e foram calculadas as constantes m e k , por regressão linear, usando-se computador. Esse modelo concorda com os dados experimentais em toda a faixa de conversões.

Para concentrados com diâmetro médio de partículas igual a 68μ (-200/250malhas) houve a conversão de 100% do concentrado de scheelita em ácido tungstico em quatro horas e meia de reação, com ácido clorídrico 6 Molar e temperatura

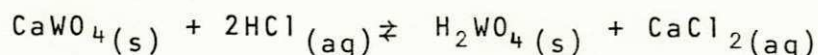
80°C.

Para diâmetros maiores que 68μ , houve redução na taxa da reação.

A variável concentração do ácido exerce menor influência sobre a taxa da reação: comparada com as variáveis diâmetro das partículas e temperatura.

ABSTRACT

In the present work, the influence of temperature, particle diameter and acid concentration on the scheelite conversion has been studied with respect to time, on the basis of the reaction:



The scheelite conversion was followed by determining the Ca^{+2} concentration as a function of time.

A laboratory scale equipment had been planned and set up, in order to make possible the reaction kinetics measurement in isothermic and complete mixture conditions.

Different kinetic models for the reaction were tested and was concluded that the classical kinetic model:

$r = k C_A^n$ does not represent the reaction for complete range of conversion.

The nucleation model $\ln \frac{1}{1-X_s} = kt^m$, was tested and the constants m and k were calculated with the help of computer, using linear regression method. This model agreed with the experimental data for the complete range of scheelite conversion.

A 100% conversion of scheelite into tungstic acid was found for the average particle diameter equal to 68μ (-200 to 250 mesh) in four and half hours duration, with acid concentration 6M and temperature 80°C . For particle size greater than 68μ the rate of reaction got reduced.

The variable acid concentration showed less pronounced effect on the reaction rate in comparison with the varia

bles size of the particles and temperature.

INDICE

1.	Introdução.....	01
2.	Revisão Bibliográfica.....	03
2.1.	Processamento hidrometalúrgico da scheelita....	03
2.1.1.	Fusão com carbonato de sódio seguida de dissolu ção com água.....	03
2.1.2.	Tratamento com ácido clorídrico.....	04
2.1.3.	Tratamento com ácido sulfúrico.....	05
2.1.4.	Tratamento com solução alcalina de EDTA.....	06
2.2.	Variáveis que influenciam a taxa de lixiviação da scheelita.....	07
3.	Determinação experimental dos parâmetros cinéti cos.....	08
3.1.	Reação objeto de estudo.....	08
3.2.	Projeto e montagem do equipamento.....	08
3.2.1.	Reator de vidro.....	09
3.2.2.	Sistema de mistura.....	09
3.2.3.	Sistema de medida e controle da temperatura....	10
3.2.4.	Sistema de refluxo do ácido.....	11
3.2.5.	Medidor de tempos.....	11
3.2.6.	Estrutura suporte.....	11
3.2.7.	Sistema de alimentação dos reagentes.....	12
3.2.8.	Sistema de amostragem.....	12
4.	Determinações experimentais.....	12
4.1.	Descrição do método experimental.....	13
4.2.	Programação de experiências.....	14

4.3.	Resultados.....	14
4.3.1.	Efeito do diâmetro das partículas.....	14
4.3.2.	Efeito da temperatura.....	15
4.3.3.	Efeito da concentração do ácido.....	15
5.	Tratamento dos resultados experimentais.....	15
5.1.	Testes de modelos cinéticos para a reação.....	16
5.1.1.	Método das curvas de referência.....	16
5.1.2.	Teste da equação de nucleação.....	17
5.2.	Cálculo das constantes k e m por regressão.....	18
6.	Discussão.....	20
6.1.	Efeito do diâmetro das partículas.....	20
6.2.	Efeito da temperatura.....	20
6.3.	Efeito da concentração do ácido.....	21
6.4.	O modelo cinético clássico.....	21
6.5.	O modelo de nucleação.....	22
6.6.	As constantes m e k da equação de nucleação....	22
6.7.	A energia de ativação.....	23
6.8.	A ordem da reação.....	24
7.	Conclusões.....	24
8.	Sugestões para trabalhos futuros.....	25
Apêndice A	- Análise mineralógica e química do concen trado de scheelita.....	85
Apêndice B	- Cálculo da conversão.....	87
Referências Bibliográficas.....		92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sistema experimental.....	73
Figura 2. Reator de vidro.....	74
Figura 3. Sistema de controle da temperatura.....	75
Figura 4. Difratoograma de raios-X da scheelita antes do ataque com HCl.....	76
Figura 5. Difratoograma de raios-X da scheelita após o ataque com HCl.....	77
Figura 6. Efeito do diâmetro das partículas sobre a re- lação X_s-t	78
Figura 7. Efeito da temperatura sobre a relação X_s-t ..	79
Figura 8. Efeito da concentração do ácido sobre a rela- ção X_s-t	80
Figura 9. Método das curvas de referência.....	81
Figura 10. Efeito do diâmetro das partículas sobre a re- lação $Y_s-l_n t$	82
Figura 11. Efeito da temperatura sobre a relação $Y_s-l_n t$.	83
Figura 12. Efeito da concentração do ácido sobre a rela- ção $Y_s-l_n t$	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Listagem dos valores experimentais.....	26
Tabela 2.	Análise estatística de variância da equação de nucleação da tabela 1.....	41
Tabela 3.	Valores de m e $\ln k$, calculados por regressão linear.....	69
Tabela 4.	Valores dos coeficientes de correlação de m e $\ln k$	71
Tabela 5.	Valores dos parâmetros K_0 e E da equação de Arrhenius, calculados por regressão linear	72
Tabela 6.	Composição química do concentrado de scheelita, utilizado na lixiviação com ácido clorídrico.....	86
Tabela 7.	Composição mineralógica aproximada do concentrado de scheelita, utilizado na lixiviação com ácido clorídrico.....	86

1. INTRODUÇÃO

A scheelita é um minério que ocorre na região Nordeste, principalmente nos Estados do Rio Grande do Norte e Paraíba, cujo valor econômico decorre da presença de tungstênio ou wolfrâmio.

Quimicamente, a scheelita é um tungstato de cálcio, CaWO_4 , com os percentuais teóricos de 80,6% P/P de WO_3 e 19,4% P/P de CaO , respectivamente. Cristaliza no sistema tetragonal na forma bipiramidal; tem brilho entre vítreo e adamantino e dureza entre 4 e 5; seu peso específico varia de 5,9 a 6,1. A cor da scheelita do Nordeste é muito variada: branca, verde, amarela, cinza; manifesta sob radiação ultra violeta fluorescência branco-brilhante ao branco-amarelo, e ao amarelo-brilhoso com aumento do teor de molibdênio. O molibdênio constitui a impureza que mais deprecia o valor dos concentrados¹.

Devido ao alto peso específico, os concentrados de scheelita são obtidos principalmente por processos gravimétricos. A flotação é também frequentemente empregada para a separação da calcopirita, molibdenita e outros sulfatos comumente presentes no minério^{2,3}. O grau de purificação exigido dos concentrados depende diretamente do processo metalúrgico a que serão submetidos na fase subsequente. Quando são requeridos altos níveis de pureza no produto final empregam-se processos hidrometalúrgicos.

O presente trabalho foi empreendido visando aprofundar os conhecimentos sobre a cinética da transformação da

scheelita em ácido tungstico, mediante ataque com ácido clorídrico.

Embora a lixiviação seja realizada a nível industrial, têm sido pouco difundidos em detalhe dados relativos ao comportamento cinético da reação, assim como modelos que descrevam o seu mecanismo. As características específicas, enquanto à composição mineralógica e origem de cada concentrado de scheelita necessariamente haverão de influenciar no comportamento cinético.

O presente trabalho visa também trazer uma contribuição ao melhor aproveitamento dos minérios de tungstênio da região e ao desenvolvimento de tecnologia endógena no processamento químico dos concentrados de scheelita do Nordeste.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Processamento hidrometalúrgico da scheelita

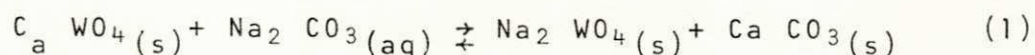
Na literatura encontram-se, em princípio, três tipos de tratamento descritos posteriormente, que são empregados para lixiviação dos concentrados da scheelita:

fusão alcalina, digestão ácida e tratamento com solução alcalina de EDTA.

2.1.1. Fusão com carbonato de sódio seguida de dissolução com água⁴

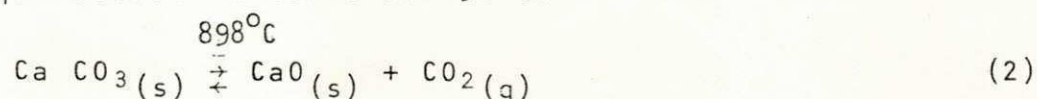
A scheelita pode ser lixiviada pelo processo de fusão com carbonato de sódio.

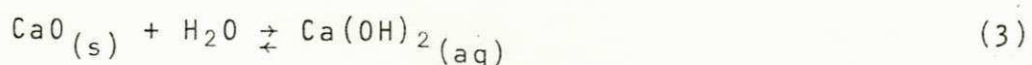
Neste caso, a fusão ocorre também no sentido da formação de tungstato de sódio ($\text{Na}_2 \text{WO}_4$):



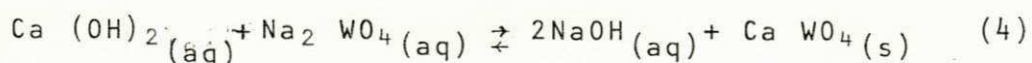
Durante a dissolução com água, pode ocorrer a reação inversa, com a reprecipitação de tungstato de cálcio, que é função da constante de equilíbrio da reação (4).

Wessel e McClain⁵ argumentam que a reprecipitação do tungstato de cálcio sob a forma de scheelita sintética se ria consequência da dissociação térmica do carbonato de cálcio, que ocorre em torno de 898°C :

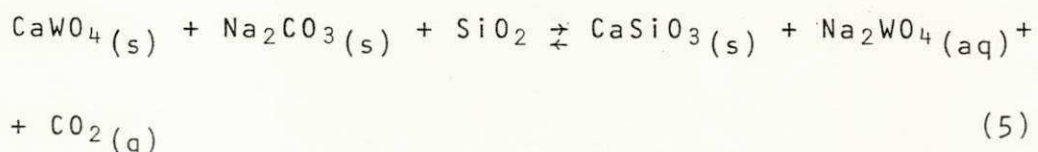




Com a liberação do CO_2 , o resíduo de óxido de cálcio hidratado durante a dissolução com água reagiria com o tungstato de sódio, de acordo com a reação:

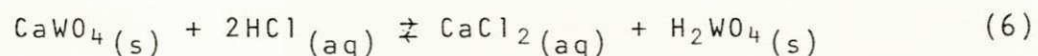


Para tornar a reação (1) irreversível, adiciona-se a reia de quartzo à mistura de scheelita-carbonato de sódio durante o processo de fusão. O óxido de cálcio combina-se com a sílica, formando um silicato praticamente insolúvel, conforme a reação (5)^{5,6,7}



2.1.2. Tratamento com ácido clorídrico

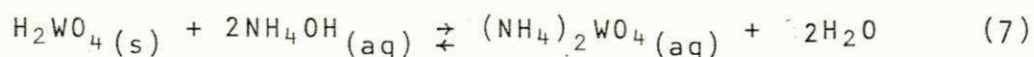
O ataque da scheelita pelo ácido clorídrico conduz inicialmente à solubilização do cálcio como cloreto de cálcio formado pela reação (6)^{8,9}



O precipitado de ácido tungstico é solubilizado por hidróxido de sódio ou amônio, após sua separação da solução de cloreto de cálcio por decantação ou filtração. Com esta segunda operação, o tungstênio é solubilizado e, em seguida, separado por filtração das impurezas não dissolvidas

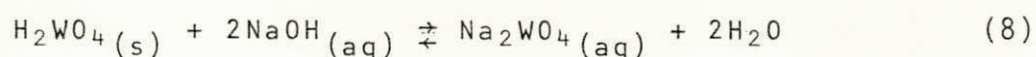
pelo ácido clorídrico.

A solubilização do ácido tungstico com o hidróxido de amônio se dá através da reação (7)^{8,9}



Dependendo do grau de impurezas do concentrado, o paratungstato de amônio precipitado depois, por neutralização ou evaporação precisa ser redissolvido e reprecipitado várias vezes.

Věžina e Gow¹⁰ propuseram a solubilização do ácido tungstico por hidróxido de sódio através da reação:

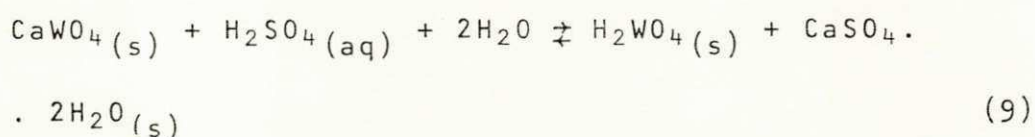


e, em seguida, a purificação da solução de tungstato de sódio por troca iônica com uma resina formada por um composto quaternário de amônio.

Dependendo da segunda etapa, tem-se o tungstênio em solução sob a forma de tungstato de amônio ou tungstato de sódio.

2.1.3. Tratamento com ácido sulfúrico

A decomposição da scheelita pelo ácido sulfúrico se dá de acordo com a reação (9)¹¹



A vantagem deste processo prende-se ao fato do ácido sulfúrico ser menos volátil e corrosivo.

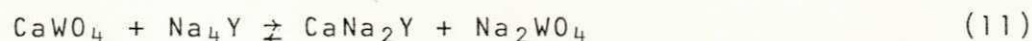
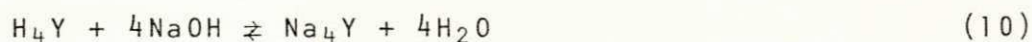
No tratamento com HCl, a vantagem é que o cloreto de cálcio formado fica em solução e pode ser separado facilmente, enquanto que no tratamento com H₂SO₄ o sulfato de cálcio formado precipita-se juntamente com o ácido tungstíco.

2.1.4. Tratamento com solução alcalina de EDTA

Com a adição do hidróxido de sódio, a solubilidade do EDTA (ácido etileno diâmino tetra acético), é grandemente afetada.

O EDTA tem uma solubilidade na água de 0,2%, formando uma solução de pH = 2,2¹². Com a adição de quatro equivalentes-grama de hidróxido de sódio, a solubilidade aumenta para 60% e o pH para 10,0.

A lixiviação da scheelita por solução alcalina de EDTA foi proposta por Payne¹³ e baseia-se nas seguintes reações:



onde $Y^{-4} = C_{10} H_{14} O_8 N_2^{-4}$ ânion etileno diâmino tetraacetato e tem-se como resultado, desta reação, o tungstato de sódio em solução. O cálcio é então precipitado sob a forma de sulfato e oxalato pela adição de ácido sulfúrico, H₂SO₄, e ácido oxálico até um pH = 2,5. O EDTA é também precipi

tado pela adição de H_2SO_4 até um pH = 2,0.

2.2. Variáveis que influenciam a taxa da reação scheelita - HCl.

São poucos os trabalhos realizados sobre o estudo das variáveis que influenciam a velocidade da lixiviação da scheelita por tratamento ácido ou alcalino.

G. A. Meerçoi e R.A. Pabiok¹⁴ têm estudado os efeitos da agitação, em moinho de esfera com aquecimento, sobre a decomposição da scheelita com ácido clorídrico. Foi mostrado que a conversão da scheelita em H_2WO_4 aumenta quando a temperatura varia de 20°C para 80°C.

Os estudos comparativos sobre os rendimentos do tungstênio extraído pelos processos de decomposição da scheelita canadense com HCl e NaOH foram investigados por J.A. Vezina e W. A. Gow¹⁵. Mostrou-se que nas condições de temperatura 100°C, tempo de reação 3 horas, com 37% P/P de HCl, 80% de tungstênio foi lixiviado; enquanto, com 4,4g de NaOH/g de W na temperatura de 100°C e tempo de reação 5 horas; 86,3% de tungstênio foi lixiviado.

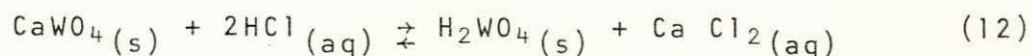
José Farias de Oliveira¹⁶ realizou um relevante trabalho, tendo estudado a lixiviação da scheelita da Mina Brejuí (RN). Neste trabalho foi mostrado que para os concentrados (70,1% WO_3), a -100 malhas, com HCl 1M, temperatura 100°C e tempo de reação 3,5 horas, a conversão da scheelita atinge os 95%. A energia de ativação foi determinada

em 11,2 Kcal/mol.

3. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

3.1. Reação objeto de estudo

Foi estudada a reação entre scheelita e HCl, estequiometricamente representada por:



O fato de ser o H_2WO_4 produto de reação sólido, pode-se comprovar mediante difratometria de raios-X. As figuras (4) e (5) mostram difratogramas da scheelita antes e depois do ataque com HCl; visualiza-se nas mesmas que o único produto de reação sólido é mesmo o H_2WO_4 .

Os reagentes utilizados foram:

- Concentrado de scheelita da Mina Brejuí - Currais Novos Rio Grande do Norte, com 91% P/P de Teor em CaWO_4 .
- Ácido clorídrico concentrado marca Merck 37% P/P

3.2. Projeto e Montagem do equipamento

Foi projetado e montado um equipamento, em escala laboratório, com a finalidade de possibilitar a medida da conversão em função do tempo de reação, em condições isotérmicas e mistura total.

Basicamente, o sistema experimental (fig.1) constou de:

- 3.2.1. Reator de vidro
- 3.2.2. Sistema de mistura
- 3.2.3. Sistema de medida e controle da temperatura
- 3.2.4. Sistema de refluxo do ácido
- 3.2.5. Medidor de tempos
- 3.2.6. Estrutura suporte
- 3.2.7. Sistema de alimentação dos reagentes
- 3.2.8. Sistema de amostragem

3.2.1. Reator de vidro (fig.2)

Utilizou-se um reator de vidro de forma cilíndrica medindo 9,0 cm de comprimento e 10,0 cm de diâmetro interno, com camisa de vidro para permitir a termostatização da mistura reagente mediante transferência de calor com fluxo de água. A parte superior com três orifícios:

- orifício central para colocar o agitador,
- orifício lateral para colocar o condensador de refluxo,
- orifício lateral para colocar o termômetro em contato com a mistura reagente.

3.2.2. Sistema de mistura (fig. 1)

O sistema de mistura é formado por misturador tipo turbina, cujas hélices medem 6,5 cm de comprimento e haste medindo 25,0 cm, com motor marca FANEM, capacidade de rotação 1.100 r.p.m. O misturador funcionou normalmente a uma velocidade de 250 r.p.m., medida com lâmpada estroboscópica. Essa velocidade foi regulada por um autotransformador marca Powerstat, ligado à tomada de energia do motor.

Para garantir a estabilidade da voltagem utilizada durante a realização de cada experimento, usou-se estabilizador automático de voltagem marca Televolt.

O misturador foi projetado para evitar a formação de gradientes locais de concentração e temperatura e, portanto, se obter o modelo de mistura total.

Para comprovar o cumprimento do modelo de mistura total foram feitas retiradas da mistura reagente, ao longo da direção axial do reator, observando-se que a concentração de sólidos era independente das coordenadas.

3.2.3. Sistema de medida e controle da temperatura (fig.3)

Este sistema é composto por:

- (i) termômetro de mercúrio na mistura reagente com escala de $-10^{\circ}\text{C}/150^{\circ}\text{C}$
- (ii) termostato de circulação marca Termostat com controlador de fluxo e termômetro de contato escala $-5^{\circ}\text{C}/105^{\circ}\text{C}$.

O controle da temperatura foi feito através do ter

mostato com fluxo de água aquecida entrando e saindo pela camisa de vidro do reator.

Devido a transferência de calor da água termostatizada para o ambiente, o regime térmico estacionário entre a temperatura de mistura reagente e a temperatura da água no termostato foi atingido com uma diferença de 5°C . Ou seja, para garantir-se a temperatura de operação, foi necessário graduar-se a escala do termostato em média com $+5^{\circ}\text{C}$ da temperatura preestabelecida.

3.2.4. Sistema de refluxo do ácido (fig.1)

O refluxo do ácido foi feito através de condensador de vidro tubo reto, com fluxo de água à temperatura ambiente. Esse condensador foi conectado num dos orifícios laterais da parte superior (tampa) do reator.

3.2.5. Medidor de tempos

As medidas de tempos foram feitas por um medidor de tempo marca Herweg.

3.2.6. Estrutura suporte dos aparelhos

Todos os componentes dos equipamentos foram montados

sobre suportes de aço formando uma estrutura tipo "rach". Conseguiu-se desta maneira obter um conjunto de fácil manejo para trabalhar e com possibilidade de fácil deslocamento do mesmo.

3.2.7. Sistema de alimentação dos reagentes

A alimentação do reator em cada experiência foi feita retirando-se a tampa e colocando-se a solução de HCl ; após ser atingido o equilíbrio térmico, colocou-se o concentrado de scheelita e, imediatamente, pôs-se o sistema em funcionamento.

3.2.8. Sistema de amostragem

Fez-se a amostragem retirando-se alíquotas com volume preestabelecido da mistura reagente e colocando-se imediatamente sobre um sistema de filtração.

Coletou-se o filtrado (fase líquida) em tubos de ensaio.

4. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL

O sistema experimental permitiu o estudo da influência da temperatura, diâmetro das partículas e concentração

de ácido sobre a conversão da scheelita em função do tempo de reação.

4.1. Descrição do Método experimental

A partir do concentrado original, utilizando-se a técnica de amostragem por quarteamento, foram obtidas quatro amostras de scheelita com pesos aproximadamente de 1,0 kilograma. A primeira destas foi utilizada nas análises mineralógica e química, cujos resultados são apresentados no apêndice (A), tabelas 6 e 7 , respectivamente. As amostras restantes foram moídas e separadas mecanicamente numa série de peneiras tyler de 80 a 400 malhas. Foram selecionadas para este trabalho as frações retidas entre as peneiras de -80/+100, -100/+115 e -200/+250 malhas.

Cada experiência foi realizada em condições isotérmicas; carregava-se no reator 5,0000g de concentrado de scheelita com diâmetro de partícula pré-estabelecido e 150 ml de HCl na concentração desejada. A intervalos regulares de tempo eram tomadas alíquotas de aproximadamente 5ml da mistura reagente; a qual era imediatamente filtrada, deixando-se a solução (filtrado) para posterior dosagem dos íons Ca^{+2} . Em seguida, mediu-se exatamente 1,00ml da fase líquida, diluiu-se para 50ml, controlou-se o pH da solução para garantir a completa complexação dos íons Ca^{+2} . Titulou-se com solução de EDTA 0,025N, utilizando-se murexida como indicador. Evitou-se a interferência de alguns

ões tais como: ferro, cobre, etc; colocando-se na solução a ser titulada, coquetel de trietanolamina e cianeto de potássio a 5%. Logo era calculada a conversão X_s (veja Apêndice B).

4.2. Programação de experiências

As experiências foram realizadas segundo uma programação fatorial, utilizando-se as variáveis: temperatura, diâmetro das partículas e concentração do ácido, em três níveis. Consequentemente, obtiveram-se 3^3 corridas. Devido ao fato de que cada corrida foi feita em duplicata, obteve-se, portanto, um total de 54 corridas. Em cada experiência foram feitas 8 medidas de conversão, totalizando-se 432 medidas.

Os resultados das medidas experimentais são apresentados na tabela 1. Cada resultado corresponde à média aritmética de duas medidas.

4.3. Resultados

4.3.1. Efeito do diâmetro das partículas

Os resultados dos experimentos realizados com as amostras cujos diâmetros correspondem a 68μ , 115μ , e 163μ respectivamente, são apresentados na tabela 1 e figura 6.

Os resultados mostram a grande influência do diâmetro das partículas, na taxa da reação.

4.3.2. Efeito da temperatura

Os resultados dos experimentos realizados com as mesmas amostras descritas no ítem anterior são apresentados na tabela 1 e figura 7, com temperaturas em níveis de 70°C, 80°C e 90°C.

De acordo com os resultados apresentados, observou-se também a marcante influência da temperatura na taxa da reação.

4.3.3. Efeito da concentração do ácido

Na tabela 1 e figura 8 são apresentados os resultados dos experimentos realizados com as amostras descritas anteriormente.

Observou-se a influência da concentração do ácido com níveis correspondentes a 2,4 e 6 Molar, respectivamente, e verificou-se um menor efeito com respeito às outras variáveis.

5. TRATAMENTO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1. Teste de modelos cinéticos para a reação

5.1.1. Método das curvas de referência

Objetivando-se encontrar o modelo que represente adequadamente a reação, decidiu-se inicialmente testar o método das curvas de referência¹⁷.

Este método consiste em verificar se a reação em destaque possui uma ordem que pode ser determinada utilizando-se o modelo cinético clássico:

$$r = kC_A^n \quad (13)$$

onde r é a taxa de reação, k é a velocidade específica de reação, C_A é a concentração molar do componente A e n é a ordem da reação.

Teoricamente, a representação do método acima mencionado é feita pelas equações:

$$\frac{t}{t_{0,9}} = \frac{(n_{A0} - X_s)^{1-n} - (n_{A0})^{1-n}}{(n_{A0} - 0,9n_{A0})^{1-n} - (n_{A0})^{1-n}} = \frac{(1-X_s)^{1-n-1}}{(0,1)^{1-n-1}}; n \neq 1 \quad (14)$$

$$\frac{t}{t_{0,9}} = \frac{\ln\left(\frac{1}{1-X_s}\right)}{\ln(10)}; n = 1 \quad (15)$$

onde t é o tempo de reação, $t_{0,9}$ é o tempo de reação para 90% de conversão, X_s é a conversão e n é a ordem da reação.

A representação gráfica de X_s versus $t/t_{0,9}$ gera uma família de curvas adimensionais teóricas para diferentes

valores de n .

De acordo com este modelo, os dados experimentais são graficados da mesma maneira e na mesma escala.

Superpondo-se os dois gráficos, será revelada a ordem correta da reação, não havendo interseção da curva experimental com as curvas teóricas.

Observou-se que para os dados experimentais fixando-se as variáveis: temperatura, diâmetro das partículas e concentração do ácido, a curva experimental obtida intercepta as curvas teóricas fig. (9), para altos valores de conversão.

5.1.2. Teste da equação de nucleação

Considerando o fato de que o controle de velocidade de lixiviação da scheelita (um sólido) com uma solução de HCl (um líquido) pode depender de uma das etapas seguintes:

(i) difusão de íons H^+ para os sítios ativos da scheelita

(ii) a nucleação dos produtos

e (iii) a hidratação e difusão dos produtos na solução; foi decidido testar a equação de nucleação. A forma geral da equação de nucleação dada por Christian é:

$$\ln 1/(1-X_s) = kt^m \quad (16)$$

onde X_s é conversão da scheelita, t é o tempo de reação e m é o parâmetro relacionado com o mecanismo da reação, tamanho das partículas, mistura, concentração, velocidade de nucleação e velocidade de difusão dos produtos.

Graficando-se os valores experimentais de acordo com a equação de nucleação (16); $\ln \ln 1/(1-X_s)$ versus $\ln t$ e, resultando numa reta com a inclinação ' m ' e parâmetro linear ' $\ln k$ ', o modelo pode ser considerado como uma possível representação da cinética da reação em estudo.

5.2. Cálculo das constantes k e m por regressão

Os dados obtidos com os experimentos foram tratados num computador objetivando verificar o grau de ajuste com a equação do modelo de nucleação (16). Para isso usou-se o programa STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM (SAS 72) da North Carolina State University, rodando no computador IBM/370-145.

Esse programa, SAS 72, lê os dados dos experimentos e, para torná-los factíveis de ajuste com modelos de regressão linear, faz transformações nos mesmos. Os dados experimentais juntos com os dados transformados são armazenados no computador em forma de matriz, onde cada linha representa uma observação ou caso e cada coluna é uma informação (atributo) sobre cada observação.

Assim, o computador lê os dados experimentais perfurados em cartão, calcula as transformações gerando novos dados e, armazenando todas as observações uma a uma, forne

ce uma listagem completa dos dados (experimentais e transformados). Cada atributo recebe um nome de até oito caracteres.

Com os dados dispostos na matriz, cada coluna pode ser considerada uma variável para o modelo de regressão linear (simples ou múltipla). O computador calcula e imprime:

- i) estatísticas descritivas para cada variável,
- ii) os coeficientes de correlação linear entre todas as variáveis incluídas nos modelos solicitados e a significância de cada um destes coeficientes,
- iii) os coeficientes de regressão dos modelos solicitados, a análise de variância do modelo e a significância de cada coeficiente.

Para o cálculo dos coeficientes de correlação linear, usou-se a fórmula de Pearson.

Os coeficientes de regressão são obtidos pelo método dos mínimos quadrados¹⁸.

A análise de variância do modelo é feita usando a estatística F e a significância de cada coeficiente de regressão é feita usando o teste t.

Obtiveram-se 27 valores de m e ln k que são apresentados nas tabelas (2) e (3).

Conforme a análise estatística dos valores de m, verificou-se que eles se ajustam muito bem a uma linha reta ao nível de significância de 1%.

6. DISCUSSÃO

6.1. Efeito do diâmetro das partículas

Observou-se dos resultados experimentais apresentados nas tabelas (1.22 a 1.24) e fig. (6), que o diâmetro 68μ produziu maior efeito na taxa da reação, comparado com os diâmetros 115μ e 163μ , havendo pequena diferença entre os efeitos causados pelos dois últimos diâmetros. Verificou-se que durante quatro horas e meia de reação a conversão para o diâmetro correspondente a 68μ chegou a 100% em ácido clorídrico 6M e temperatura de 80°C ; enquanto que, para os diâmetros 115μ e 163μ , nas mesmas condições, a conversão chegou aos valores 38% e 42%, respectivamente.

6.2. Efeito da temperatura

Como se observou nas tabelas (1.19 a 1.26) e fig. (7), este efeito é pronunciado na taxa da reação. Os experimentos realizados a 70°C , 80°C e 90°C mostram que, ao aumentar-se a temperatura de 70°C a 90°C , para um tempo de reação de sete horas a conversão aumentou de :

- 27% para 43%, utilizando-se concentrado com 163μ de diâmetro e ácido clorídrico 6M, tabelas (1.21; 1.24; 1.27)
- 32% para 63%, utilizando-se concentrado com 115μ de diâmetro e ácido clorídrico 6M, fig. (7)

- 98% para 100%, utilizando-se concentrado com 68μ de diâmetro e ácido clorídrico 6M, tabelas (1.19; 1.22; 1.25).

6.3. Efeito da concentração do ácido

De acordo com os resultados apresentados fig. (8), verificou-se pequeno efeito da concentração do ácido na taxa da reação, isto é; 79%, 83% e 97% com os níveis correspondentes a 2M, 4M e 6M, respectivamente, durante o tempo de reação de seis horas e meia, temperatura igual 70°C e concentrado com diâmetro médio de partícula de 68μ . As mesmas conclusões são tiradas quando se observou esse efeito à temperatura de 80°C e 90°C tabelas (1.4; 1.7; 1.13 ; 1.16; 1.22; 1,25)

6.4. O modelo cinético clássico

Testou-se o método das curvas de referência, derivado do modelo cinético clássico (sec.5.1.1)

$$r = kC_A^n \quad (13)$$

e verificou-se de acordo com a fig. (9), que a reação afasta-se do modelo mencionado, quando a conversão ultrapassa um determinado valor, aproximando-se do valor $n = 2$ a baixas conversões.

6.5. O modelo de nucleação

Admitindo-se que a reação de lixiviação da scheelita com ácido clorídrico não segue o modelo cinético clássico (13) testou-se o modelo de nucleação, considerando-se o exposto em 5.1.2.

6.6. As constantes m e k da equação de nucleação

As constantes m e k da equação de nucleação foram calculadas por regressão linear, usando-se computador, conforme as explicações de 5.2., cujos valores estão apresentados na tabela (2).

Os valores de m estão compreendidos entre 0,244 e 0,730 e os valores de k estão entre 0,111 e 1,918.

Conforme programa de regressão linear múltipla e tabelas (3) e (4) não há dependência linear de m com as três variáveis: temperatura, diâmetro das partículas e concentração do ácido; isto torna difícil a análise da dependência dessas constantes com as variáveis mencionadas.

No que diz respeito à constante k, também não se verificou linearidade em sua dependência com as três variáveis acima mencionadas, tabelas (3) e (4).

Analisou-se separadamente a dependência de k, com o inverso da temperatura, baseando-se na equação de Arrhenins:

$$k = k_0 \exp (-E/RT) \quad (17)$$

onde k é a velocidade específica da reação, k_0 fator de frequência, E a energia de ativação da reação, R a constante dos gases e T , a temperatura termodinâmica.

A representação gráfica de $\ln k$ versus $1/T$ produziu retas de inclinação $-E/R$ e parâmetro linear $\ln k_0$, cujos resultados estão apresentados na tabela (5).

Verificou-se que a velocidade específica da reação em estudo pode ser explicada pela equação de Arrhenius (17), devido ao fato de que houve linearização aceitável de $\ln k$ com $1/T$.

Os resultados mostram que para $r^2 \geq 0,96$ ocorrem pequenos desvios em torno do valor de E e maiores desvios em torno do valor de k_0 , para os diâmetros de partículas 68μ , 115μ e 163μ ; concentração do ácido 2M, 4M e 6M. Como se observa na tabela (5), os maiores desvios sobre k_0 devem-se ao efeito do diâmetro da partícula e concentração do ácido.

6.7. A energia de ativação

Com os resultados apresentados na tabela (5) verificou-se que para $r^2 \geq 0,96$; a energia de ativação foi calculada e se obteve um valor médio de $8,08 \text{KCal/mol}$.

6.8. A ordem da reação

As baixas conversões, o comportamento cinético da reação em estudo, pode-se aproximar de uma equação de ordem $n = 2$, com respeito ao HCl, conforme foi demonstrado na figura (9). Devido ao afastamento da curva experimental para conversões altas e, pelos testes realizados, a equação de nucleação é a que concorda com os dados experimentais em toda a faixa de conversões.

Os resultados apresentados na tabela (2), figuras (10 a 12) mostram que as representações gráficas de Y_s versus $\ln t$, produziram retas de inclinação m e parâmetro linear $\ln K$, que se cumpriram com níveis de significância aceitáveis. Devido a esse fato, a equação de nucleação (16) pode ser considerada como uma representação da cinética da reação em estudo.

7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir:

A taxa de conversão da scheelita em ácido tungstico aumenta com a diminuição do tamanho das partículas.

O tempo necessário para conversão máxima da scheelita em ácido tungstico diminui com o aumento da temperatura.

A variável que exerce menor influência sobre a taxa da reação é a concentração do ácido clorídrico.

O modelo cinético clássico: $r = kC_A^n$, não é represen

tativo da reação para toda a faixa de conversões.

Verificou-se que a equação de nucleação:

$$\ln \frac{1}{(1 - X_s)} = kt^m \text{ concorda com os resultados experimentais}$$

obtidos.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Um aspecto muito interessante seria verificar, a nível do sólido, as modificações estruturais produzidas à medida que a reação ocorre, e verificar como se produz o crescimento cristalino do ácido túngstico formado.

Outro trabalho atraente será o estudo do comportamento cinético a diâmetros de partículas bem menores e bem maiores do que os estudados neste trabalho, para visualizar o cumprimento ou não do modelo de nucleação.

Tabela 1**Listagem dos resultados experimentais**

Tabela 1.1

CONCACID=2 TEMPSIST=70 DIAMPART=68

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	0.96	0.50	-0.69	0.56	-.19
2	1.08	1.00	0.00	0.63	.00
3	1.20	2.00	0.69	0.70	.19
4	1.25	3.00	1.10	0.73	.28
5	1.30	4.00	1.39	0.76	.36
6	1.35	5.00	1.61	0.79	.45
7	1.35	6.00	0.79	0.79	.45

Tabela 1.2

CONCACID=2 TEMPSIST=70 DIAMPART=115

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	0.20	0.50	-0.69	0.12	-2.06
2	0.25	1.00	0.00	0.15	-1.82
3	0.28	2.00	0.69	0.17	-1.69
4	0.30	3.00	1.10	0.18	-1.62
5	0.33	4.00	1.39	0.20	-1.51
6	0.35	5.00	1.61	0.21	-1.44
7	0.35	6.00	1.79	0.21	-1.44

Tabela 1.3

CONCACID=2 TEMPSIST=70 DIAMPART=163

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	0.15	0.50	-0.69	0.09	-2.35
2	0.17	1.00	0.00	0.10	-2.22
3	0.20	2.00	0.69	0.12	-2.05
4	0.23	3.00	1.10	0.14	-1.90
5	0.25	4.00	1.39	0.15	-1.81
6	0.26	5.00	1.61	0.16	-1.76
7	0.25	6.00	1.79	0.16	-1.76

Tabela 1.4

CONCACID=2 TEMPSIST=80 DIAMPART=68

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	1.20	0.50	-0.69	0.70	0.19
2	1.32	1.00	0.00	0.77	0.39
3	1.42	2.00	0.69	0.88	0.75
4	1.50	3.00	1.10	0.91	0.87
5	1.55	4.00	1.39	0.93	0.95
6	1.58	5.00	1.61	0.93	0.95
7	1.58	6.00	1.79	0.93	0.95

Tabela 1.5

CONCACID=2 TEMPSIST=80 DIAMPART=115

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	0.25	0.50	-0.69	0.15	-1.82
2	0.30	1.00	0.00	0.18	-1.62
3	0.38	2.00	0.69	0.23	-1.35
4	0.45	3.00	1.10	0.27	-1.16
5	0.52	4.00	1.39	0.31	-1.98
6	0.56	5.00	1.61	0.34	-0.89
7	0.63	6.00	1.79	0.38	-0.74
8	0.65	7.00	1.95	0.39	-0.70

Tabela 1.6

CONCACID=2 TEMPSIST=80 DIAMPART=163

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	0,17	0.50	-0.69	0.10	-2.22
2	0,23	1.00	0.00	0.14	-1.90
3	0.26	2.00	0.69	0.16	-1.76
4	0.28	3.00	1.09	0.17	-1.68
5	0.33	4.00	1.39	0.20	-1.50
6	0.36	5.00	1.61	0.22	-1.40
7	0.37	6.00	1.79	0.22	-1.37
8	0.39	7.00	1.95	0.24	-1.31

Tabela 1.7

CONCACID=2 TEMPSIST=90 DIAMPART=68

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	1.32	0.50	-0.69	0.77	0.39
2	1.45	1.00	0.00	0.85	0.64
3	1.53	2.00	0.69	0.90	0.82
4	1.63	3.00	1.10	0.95	1.13
5	1.68	4.00	1.39	0.98	1.42

Tabela 1.8

CONCACID=2 TEMPSIST=90 DIAMPART=115

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	0.43	0.50	-0.69	0.26	-1.21
2	0.55	1.00	0.00	0.33	-0.91
3	0.65	2.00	0.69	0.39	-0.70
4	0.83	3.00	1.10	0.50	-0.37
5	0.96	4.00	1.39	0.58	-0.15
6	1.10	5.00	1.61	0.66	0.88
7	1.20	6.00	1.79	0.72	0.24
8	1.30	7.00	1.96	0.78	0.42

Tabela 1.9

CONCACID=2 TEMPSIST=90 DIAMPART=163

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	0.24	0.50	-0.69	0.15	-1.85
2	0.34	1.00	0.00	0.21	-1.47
3	0.40	2.00	0.69	0.24	-1.28
4	0.50	3.00	1.10	0.30	-1.02
5	0.62	4.00	1.39	0.38	-0.75
6	0.72	5.00	1.61	0.44	-0.56
7	0.86	6.00	1.79	0.52	-0.30
8	0.96	7.00	1.95	0.58	-0.14

Tabela 1.10

CONCACID=4 TEMPSIST=70 DIAMPART=68

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	0.90	0.50	-0.69	0.53	-0.29
2	1.00	1.00	0.00	0.59	-0.13
3	1.20	2.00	0.69	0.70	0.20
4	1.25	3.00	1.10	0.73	0.28
5	1.30	4.00	1.39	0.76	0.36
6	1.35	5.00	1.61	0.79	0.45
7	1.40	6.00	1.79	0.82	0.54
8	1.40	7.00	0.95	0.82	0.54

Tabela 1.11

CONCACID=4 TEMPSIST=70 DIAMPART=115

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	0.15	0.50	-0.69	0.09	-2.36
2	0.18	1.00	0.00	0.11	-2.17
3	0.20	2.00	0.69	0.12	-2.06
4	0.22	3.00	1.10	0.13	-1.95
5	0.25	4.00	1.39	0.16	-1.77
6	0.28	5.00	1.61	0.17	-1.69
7	0.30	6.00	1.79	0.18	-1.62
8	0.35	7.00	1.95	0.21	-1.44

Tabela 1.12

CONCACID=4 TEMPSIST=70 DIAMPART=163

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	0.11	0.50	-0.69	0.04	-2.67
2	0.14	1.00	0.00	0.08	-2.42
3	0.16	2.00	0.69	0.10	-2.28
4	0.17	3.00	1.10	0.10	-2.22
5	0.18	4.00	1.39	0.10	-2.16
6	0.19	5.00	1.61	0.12	-2.10
7	0.20	6.00	1.79	0.12	-2.05
8	0.23	7.00	1.95	0.14	-1.90

Tabela 1.13

CONCACID=4 TEMPSIST=80 DIAMPART=68

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	1.05	0.50	-0.69	0.62	-0.05
2	1.25	1.00	0.00	0.73	0.28
3	1.35	2.00	0.69	0.79	0.45
4	1.48	3.00	1.10	0.87	0.70
5	1.58	4.00	1.39	0.93	0.95
6	1.65	5.00	1.61	0.97	1.22
7	1.68	6.00	1.79	0.98	1.42

Tabela 1.14

CONCACID=4 TEMPSIST=80 DIAMPART=115

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	0.18	0.50	-0.69	0.11	-2.17
2	0.21	1.00	0.00	0.13	-2.00
3	0.26	2.00	0.69	0.16	-1.77
4	0.32	3.00	1.10	0.19	-1.54
5	0.36	4.00	1.39	0.22	-1.41
6	0.40	5.00	1.61	0.24	-1.29
7	0.44	6.00	1.79	0.26	-1.18
8	0.51	7.00	1.95	0.31	-1.01

Tabela 1.15

CONCACID=4 TEMPSIST=80 DIAMPART=163

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	0.16	0.50	-0.69	0.10	-2.28
2	0.18	1.00	0.00	0.11	-2.16
3	0.20	2.00	0.69	0.12	-2.05
4	0.25	3.00	1.10	0.15	-1.81
5	0.28	4.00	1.39	0.17	-1.68
6	0.33	5.00	1.61	0.20	-1.50
7	0.38	6.00	1.79	0.23	-1.34
8	0.44	7.00	1.95	0.27	-1.17

Tabela 1.16

CONCACID=4 TEMPSIST=90 DIAMPART=68

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	1.17	0.50	-0.69	0.69	0.15
2	1.35	1.00	0.00	0.79	0.45
3	1.50	2.00	0.69	0.88	0.75
4	1.57	3.00	1.10	0.92	0.93
5	1.65	4.00	1.39	0.97	1.22
6	1.68	5.00	1.61	0.98	1.42

Tabela 1.17

CONCACID=4 TEMPSIST=90 DIAMPART=115

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	0.24	0.50	-0.69	0.14	-1.86
2	0.30	1.00	0.00	0.18	-1.62
3	0.44	2.00	0.69	0.26	-1.18
4	0.56	3.00	1.10	0.34	-0.89
5	0.73	4.00	1.39	0.44	-0.55
6	0.86	5.00	1.61	0.52	-0.32
7	0.96	6.00	1.79	0.58	-0.15
8	1.06	7.00	1.95	0.64	0.01

Tabela 1.18

CONCACID=4 TEMPSIST=90 DIAMPART=163

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	0.19	0.50	-0.69	0.12	-2.10
2	0.25	1.00	0.00	0.15	-1.81
3	0.34	2.00	0.69	0.21	-1.47
4	0.46	3.00	1.10	0.28	-1.12
5	0.57	4.00	1.39	0.35	-0.86
6	0.67	5.00	1.61	0.41	-0.65
7	0.77	6.00	1.79	0.47	-0.46
8	0.79	7.00	1.95	0.48	-0.43

Tabela 1.19

CONCACID=6 TEMPSIST=70 DIAMPART=68

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	1.03	0.50	-0.69	0.60	-0.08
2	1.22	1.00	0.00	0.71	0.23
3	1.40	2.00	0.69	0.82	0.54
4	1.50	3.00	1.10	0.88	0.75
5	1.60	4.00	1.39	0.94	1.02
6	1.63	5.00	1.61	0.95	1.13
7	1.65	6.00	1.79	0.97	1.22
8	1.68	7.00	1.95	0.98	1.42

Tabela 1.20

CONCACID=6 TEMPSIST=70 DIAMPART=115

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	0.22	0.50	-0.69	0.13	-1.95
2	0.27	1.00	0.00	0.16	-1.73
3	0.33	2.00	0.69	0.20	-1.51
4	0.38	3.00	1.10	0.23	-1.35
5	0.45	4.00	1.39	0.27	-1.16
6	0.52	5.00	1.61	0.31	-0.98
7	0.52	6.00	1.79	0.31	-0.98

Tabela 1.21

CONCACID=6 TEMPSIST=70 DIAMPART=163

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	0.17	0.50	-0.69	0.10	-2.22
2	0.22	1.00	0.00	0.13	-1.94
3	0.30	2.00	0.69	0.18	-1.61
4	0.33	3.00	1.10	0.20	-1.50
5	0.37	4.00	1.39	0.22	-1.37
6	0.40	5.00	1.61	0.24	-1.28
7	0.40	6.00	1.79	0.24	-1.28

Tabela 1.22

CONCACID=6 TEMPSIST=80 DIAMPART=68

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	1.23	0.50	-0.69	0.72	0.24
2	1.35	1.00	0.00	0.79	0.45
3	1.50	2.00	0.69	0.88	0.75
4	1.60	3.00	1.10	0.94	1.02
5	1.65	4.00	1.39	0.97	1.22

Tabela 1.23

CONCACID=6 TEMPSIST=80 DIAMPART=115

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	0.30	0.50	-0.69	0.18	-1.62
2	0.35	1.00	0.00	0.21	-1.44
3	0.43	2.00	0.69	0.26	-1.21
4	0.53	3.00	1.10	0.32	-0.96
5	0.58	4.00	1.39	0.35	-0.85
6	0.63	5.00	1.61	0.38	-0.74
7	0.70	6.00	1.79	0.42	-0.61
8	0.73	7.00	1.95	0.44	-0.55

Tabela 1.24

CONCACID=6 TEMPSIST=80 DIAMPART=163

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	0.21	0.50	-0.69	0.13	-1.99
2	0.28	1.00	0.00	0.17	-1.68
3	0.37	2.00	0.69	0.22	-1.37
4	0.42	3.00	1.10	0.25	-1.22
5	0.52	4.00	1.39	0.32	-0.97
6	0.58	5.00	1.61	0.35	-0.84

Tabela 1.25

CONCACID=6 TEMPSIST=90 DIAMPART=68

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	1.28	0.50	-0.69	0.76	0.33
2	1.41	1.00	0.00	0.83	0.56
3	1.50	2.00	0.69	0.88	0.75
4	1.58	3.00	1.10	0.93	0.95
5	1.65	4.00	1.39	0.97	1.22

Tabela 1.26

CONCACID=6 TEMPSIST=90 DIAMPART=115

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	0.40	0.50	-0.69	0.24	-1.29
2	0.48	1.00	0.00	0.24	-1.08
3	0.60	2.00	0.69	0.36	-0.81
4	0.77	3.00	1.10	0.46	-0.48
5	0.85	4.00	1.39	0.51	-0.34
6	0.92	5.00	1.61	0.55	-0.22
7	1.02	6.00	1.79	0.61	-0.05
8	1.05	7.00	1.96	0.63	-0.00

Tabela 1.27

CONCACID=5 TEMPSIST=90 DIAMPART=163

OBS	VOLEDTA	TEMPO	LTEMPO	XS	YS
1	0.30	0.50	-0.69	0.18	-1.61
2	0.40	1.00	0.00	0.24	-1.28
3	0.50	2.00	0.69	0.30	-1.02
4	0.60	3.00	1.10	0.36	-0.79
5	0.70	4.00	1.39	0.42	-0.59
6	0.70	5.00	1.61	0.42	-0.59

Tabela 2

**Análise estatística de variância da equação de nucleação da
tabela 1**

Tabela 2.1

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM
CONCACIO=2 TEMPST=70 DIAMPART=68

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE, REGRESSION COEFFICIENTS, AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS

SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	0.34203587	0.34203587	1121.62679	0.0001	0.99556197	7.95516
ERROR	5	0.00152473	0.00030495				
CORRECTED TOTAL	6	0.34356060				STD DEV	YS MEAN
						0.01746271	0.21951

SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTE4PD	1	0.34203587	1121.62679	0.0001	0.34203587	1121.62679	0.0001

SOURCE	B VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES
INTERCEPT	-0.00172530	-0.18476	0.8607	0.00933825	0.0
LTE4PD	0.26310725	33.43070	0.0001	0.00785613	0.99777852

OBS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL
1	-0.19063048	-0.18409735	-0.00653313
2	0.00155888	-0.00172530	0.00328418
3	0.19392138	0.18064675	0.01327463
4	0.27598752	0.29732756	-0.01134004
5	0.36026224	0.36301880	-0.00275657
6	0.44775002	0.42172949	0.02602053
7	0.44775002	0.46969961	-0.02194960
B **	0.0	0.51025778	0.0
SUM OF RESIDUALS			0.00000000
SUM OF SQUARED RESIDUALS			0.00152473
SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS			0.00000000
FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS			-0.59521076
DURBIN-WATSON D			2.62669294

NOTE NO STAPPED OBSERVATION WAS INCLUDED IN THE REGRESSION.

** DEPENDENT VARIABLE MISSING.

Tabela 2.2

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM							
CONCAT=2 T=MPST=70 DIAMPART=115							
ANALYSIS OF VARIANCE TABLE, REGRESSION COEFFICIENTS, AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS							
SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	0.29521107	0.29521107	337.38069	0.0001	0.98539637	1.78805
ERROR	5	0.00437504	0.00087501				
CORRECTED TOTAL	6	0.29958611				STD DEV	YS MEAN
						0.02958055	-1.65434
SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTEMPD	1	0.29521107	337.38069	0.0001	0.29521107	337.38069	0.0001
SOURCE	R VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES		
INTERCEPT	-1.85988148	-117.57772	0.0001	0.01581832	0.0		
LTEMPD	0.24443496	13.35793	0.0001	0.01330771	0.99267133		
	OBS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL			
	1	-2.05627785	-2.02931088	-0.02696697			
	2	-1.81619755	-1.85988148	0.04368393			
	3	-1.69246727	-1.69045208	-0.00201519			
	4	-1.61643587	-1.59134223	-0.02509363			
	5	-1.51040614	-1.52102268	0.01061654			
	6	-1.44430805	-1.45647859	0.02217054			
	7	-1.44430805	-1.42191283	-0.02239522			
	8 **	0.0	-1.38423302	0.0			
	SUM OF RESIDUALS			-0.00000000			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS			0.00437504			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS			0.00000000			
	FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS			-0.46369982			
	DURBIN-WATSON D			2.51594991			
NOTE	NO STARRED OBSERVATION WAS INCLUDED IN THE REGRESSION.						
	** DEPENDENT VARIABLE MISSING.						

Tabela 2.3

S T A T I S T I C A L A N A L Y S I S S Y S T E M
CONCACID=2 TEMPST=70 DIAMPART=163

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE, REGRESSION COEFFICIENTS, AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE VS

SCJFC	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	0.32552892	0.32552892	367.77169	0.0001	0.98658696	1.50481
EPRDF	5	0.00442569	0.00088514				
CORRECTED TOTAL	6	0.32995462					
						STD DEV	YS MEAN
						0.02975128	-1.97708

SCJFC	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
TEMPD	1	0.32552892	367.77169	0.0001	0.32552892	367.77169	0.0001

SCJFC	B VALUES	T FOR H0 B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES
INTERCEPT	-2.19291112	-137.83559	0.0001	0.01590961	0.0
TEMPD	0.25667986	19.17737	0.0001	0.01338452	0.99327084

OBS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED Y_A_JE	RESIDUAL
1	-2.34987987	-2.37092804	0.02094817
2	-2.21811425	-2.19291112	-0.02520313
3	-2.04555123	-2.01499420	-0.03055703
4	-1.89557111	-1.91091948	0.01534837
5	-1.80527738	-1.83707729	0.03179990
6	-1.76256984	-1.77980083	0.01723099
7	-1.76256984	-1.73302256	-0.02956728
8 **	0.0	-1.69343519	0.0

SUM OF RESIDUALS	=	-0.00000000
SUM OF SQUARED RESIDUALS	=	0.00442569
SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS	=	0.00000000
FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS	=	0.07965172
DURBIN-WATSON D	=	1.56786672

NOTE NO STARRED OBSERVATION WAS INCLUDED IN THE REGRESSION.
** DEPENDENT VARIABLE MISSING.

Tabela 2.4

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM							
CONCACID=2 TEMPSIST=83 DIAMPART=68							
ANALYSIS OF VARIANCE TABLE , REGRESSION COEFFICIENTS , AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS							
SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	0.51413268	0.51413268	540.29586	0.0001	0.99083067	4.60097
ERROR	5	0.00475788	0.00095158				
CORRECTED TOTAL	6	0.51889056				STD DEV	YS MEAN
						0.03084763	0.67046
SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTEMPO	1	0.51413268	540.29586	0.0001	0.51413268	540.29586	0.0001
SOURCE	R VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES		
INTERCEPT	0.89721228	24.23071	0.0001	0.01649589	0.0		
LTEMPO	0.32257789	23.24427	0.0001	0.01387774	0.99540477		
	OBS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL			
	1	0.19392138	0.17561829	0.01830309			
	2	0.39480555	0.37721225	-0.00440670			
	3	0.57832564	0.62280620	-0.04448056			
	4	0.74660854	0.75360029	-0.00699175			
	5	0.86975522	0.84640016	0.02335505			
	6	0.95489822	0.91838134	0.03651688			
	7	0.95489822	0.97719424	-0.02229602			
	8 **	0.0	1.02691985	0.0			
	SUM OF RESIDUALS			=	0.00000000		
	SUM OF SQUARED RESIDUALS			=	0.00475788		
	SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS			=	-0.00000000		
	FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS			=	0.06950668		
	DURBIN-WATSON D			=	1.69827285		
NOTE NO STARRED OBSERVATION WAS INCLUDED IN THE REGRESSION.							
** DEPENDENT VARIABLE MISSING.							

Tabela 2.5

S T A T I S T I C A L A N A L Y S I S S Y S T E M
CONCACID=2 TEMPSIST=90 DIAMPART=115

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE, REGRESSION COEFFICIENTS, AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS

SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	1.14208849	1.14208849	383.76009	0.0001	0.98460592	4.71235
ERROR	6	0.01785629	0.00297605				YS MEAN
CORRECTED TOTAL	7	1.15994478				0.05455317	-1.15766

SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTEMP	1	1.14208849	383.76009	0.0001	1.14208849	383.76009	0.0001

SOURCE	B VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES
INTERCEPT	-1.58445858	-51.45354	0.0001	0.02909744	0.0
LTEMP	0.43594872	19.53980	0.0001	0.02225387	0.99227311

ORIG NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL
1	-1.81619755	-1.89663521	0.07043765
2	-1.61643587	-1.58445858	-0.03197728
3	-1.35101058	-1.28228196	-0.06872863
4	-1.15527522	-1.10551996	-0.04975526
5	-0.98273680	-0.9310513	-0.00263147
6	-0.89201530	-0.83282518	-0.00918912
7	-0.74392091	-0.80334334	0.05941342
8	-0.70371086	-0.73614154	0.03243069

SUM OF RESIDUALS	=	-0.00000000
SUM OF SQUARED RESIDUALS	=	0.01785629
SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS	=	0.00000000
FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS	=	0.33293364
DURBIN-WATSON D	=	1.11431330

Tabela 2.6

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM							
CONCACIO=2 TEMPSIST=80 DIAMPART=163							
ANALYSIS OF VARIANCE TABLE, REGRESSION COEFFICIENTS, AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS							
SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	0.66147384	0.66147384	290.66799	0.0001	0.97977537	2.90489
ERROR	6	0.01365421	0.00227570				
CORRECTED TOTAL	7	0.67512805				STD DEV	YS MEAN
						0.04770432	-1.64221
SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTF4PD	1	0.66147384	290.66799	0.0001	0.66147384	290.66799	0.0001
SOURCE	B VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES		
INTERCEPT	-1.96701214	-77.30624	0.0001	0.02544442	0.0		
LTF4PD	0.33177363	17.04099	0.0001	0.01946002	0.98983603		
	OBS. NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL			
	1	-2.21811425	-2.19698010	-0.02113416			
	2	-1.89557111	-1.96701214	0.07144103			
	3	-1.76256984	-1.73704418	-0.02552566			
	4	-1.68142534	-1.62252155	-0.07890379			
	5	-1.49915108	-1.50707623	0.00792515			
	6	-1.40108456	-1.43304308	0.03195851			
	7	-1.36995325	-1.37255359	0.00260034			
	8	-1.30977189	-1.32141046	0.01163857			
	SUM OF RESIDUALS			-0.00000000			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS			0.01365421			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS			0.00000000			
	FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS			-0.11809646			
	DURBIN-WATSON D			2.18851036			

Tabela 2.7

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM							
CONCACID=2 TEMPSIST=90 DIAMPART=68							
ANALYSIS OF VARIANCE TABLE , REGRESSION COEFFICIENTS , AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS							
SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	0.60925079	0.60925079	40.09474	0.0080	0.93038594	13.99238
ERROR	3	0.04558584	0.01519528				
CORRECTED TOTAL	4	0.65483662				STD DEV	YS MEAN
						0.12326913	0.88097
SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
TEMPD	1	0.60925079	40.09474	0.0080	0.60925079	40.09474	0.0080
SOURCE	B VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES		
INTERCEPT	0.65138160	9.87196	0.0022	0.06598298	0.0		
TEMPD	0.46197310	5.33204	0.0080	0.07295801	0.96456516		
	OBS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL			
	1	0.39480555	0.33116625	0.06363930			
	2	0.63840701	0.65138160	-0.01297459			
	3	0.81819832	0.97159695	-0.15339863			
	4	1.13103374	1.15891092	-0.02787717			
	5	1.42242340	1.29181230	0.13061110			
	6 **	0.0	1.39489861	0.0			
	7 **	0.0	1.47912627	0.0			
	8 **	0.0	1.55033973	0.0			
	SUM OF RESIDUALS			=	0.00000000		
	SUM OF SQUARED RESIDUALS			=	0.04558584		
	SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS			=	-0.00000000		
	FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS			=	0.05228752		
	DURBIN-WATSON D			=	1.45796969		
NOTE	NO STARRED OBSERVATION WAS INCLUDED IN THE REGRESSION.						
	** DEPENDENT VARIABLE MISSING.						

Tabela 2.8

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM							
CONCACID=2 TEMPSIST=90 DIAMPART=115							
ANALYSIS OF VARIANCE TABLE, REGRESSION COEFFICIENTS, AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS							
SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	2.22823214	2.22823214	122.83906	0.0001	0.95343027	41.22943
ERROR	6	0.10883666	0.01813944				
CORRECTED TOTAL	7	2.33706879				STD DEV	YS MEAN
						0.13468275	-0.32667
SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTEMPD	1	2.22823214	122.83906	0.0001	2.22823214	122.83906	0.0001
SOURCE	B VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES		
INTERCEPT	-0.92280811	-12.84590	0.0001	0.07183676	0.0		
LTEMPD	0.60892772	11.03328	0.0001	0.05494112	0.97643754		
	ORIS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL			
	1	-1.20848112	-1.34488464	0.13640351			
	2	-0.91423330	-0.92280811	0.00857511			
	3	-0.70371086	-0.50073157	-0.20297928			
	4	-0.37127686	-0.25393263	-0.11744423			
	5	-0.15201259	-0.07865504	-0.07335755			
	6	0.07712351	0.05722325	0.01990026			
	7	0.24276997	0.16824370	0.07452606			
	8	0.41648664	0.26211053	0.15437612			
	SUM OF RESIDUALS			-0.00000000			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS			0.10883666			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS			-0.00000000			
	FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS			0.49568620			
	DURBIN-WATSON D			0.81233910			

Tabela 2.9

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM							
CONCACIO=2 TEMPSIST=90 DIAMPART=163							
ANALYSIS OF VARIANCE TABLE, REGRESSION COEFFICIENTS, AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS							
SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSIUM	1	2.32325149	2.32325149	105.06207	0.0001	0.94597616	16.16021
ERRJR	6	0.13267880	0.02211313				
CORRECTED TOTAL	7	2.45593029				STD DEV 0.14870485	YS MEAN -0.92019
SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTEMPD	1	2.32325149	105.06207	0.0001	2.32325149	105.06207	0.0001
SOURCE	B VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES		
INTERCEPT	-1.52991066	-19.27623	0.0001	0.07931584	0.0		
LTEMPD	0.62177555	10.24998	0.0001	0.06066115	0.97261306		
	OBS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL			
	1	-1.84956560	-1.95989263	0.11032702			
	2	-1.46563639	-1.52891066	0.06327427			
	3	-1.28064810	-1.09792869	-0.18271942			
	4	-1.01799228	-0.84582040	-0.17217188			
	5	-0.75153809	-0.66694672	-0.08459137			
	6	-0.55531501	-0.52820151	-0.02711350			
	7	-0.30480829	-0.41483843	0.11003014			
	8	-0.13602656	-0.31899133	0.18296474			
	SUM OF RESIDUALS			-0.00000000			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS			0.13267880			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS			0.00000000			
	FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS			0.55685349			
	DURBIN-WATSON D			0.73817363			

Tabela 2.10

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM							
CONCACIO=4 TEMPSIST=70 DIAMPART=68							
ANALYSIS OF VARIANCE TABLE , REGRESSION COEFFICIENTS , AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS							
SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	0.64821146	0.64821146	625.38030	0.0001	0.99049701	13.25843
ERROR	6	0.00621905	0.00103651			STD DEV	YS MEAN
CORRECTED TOTAL	7	0.65443050				0.03219484	0.24283
SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTEMPD	1	0.64821146	625.38030	0.0001	0.64821146	625.38030	0.0001
SOURCE	B VALUES	T FOR HQ B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES		
INTERCEPT	-0.07870892	-4.58356	0.0038	0.01717201	0.0		
LTEMPD	0.32843030	25.00760	0.0001	0.01313324	0.99523716		
	OBS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL			
	1	-0.28877859	-0.30635931	0.01758121			
	2	-0.12616036	-0.07870892	-0.04745144			
	3	0.19392138	0.14894196	0.04497942			
	4	0.27598752	0.28210919	-0.00612167			
	5	0.36026224	0.37659285	-0.01633061			
	6	0.44775032	0.44988036	-0.00213004			
	7	0.53981056	0.50976008	0.03005048			
	8	0.53981056	0.56038791	-0.02057735			
	SUM OF RESIDUALS			0.00000000			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS			0.00621905			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS			-0.00000000			
	FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS			-0.64785162			
	DURBIN-WATSON D			3.10154858			

Tabela 2.11

S T A T I S T I C A L A N A L Y S I S S Y S T E M
CONCACID=4 TEMPSIST=70 DIAMPART=115

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE , REGRESSION COEFFICIENTS , AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS

SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	0.61609937	0.61609937	92.15431	0.0001	0.93887176	4.34171
ERROR	6	0.04011311	0.00668552				
CORRECTED TOTAL	7	0.65621248				STD DEV 0.08176502	YS MEAN -1.88325

SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTE4PD	1	0.61609937	92.15431	0.0001	0.61609937	92.15431	0.0001

SOURCE	B VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES
INTERCEPT	-2.19671551	-50.36995	0.0001	0.04361163	0.0
LTE4PD	0.32019232	9.59970	0.0001	0.03335440	0.96895395

OBS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL
1	-2.36042374	-2.41865591	0.05823217
2	-2.16927904	-2.19671551	0.02843648
3	-2.05627785	-1.97477511	-0.08150274
4	-1.95425136	-1.84494829	-0.10930307
5	-1.77353011	-1.75283470	-0.02069541
6	-1.69246727	-1.68138585	-0.01108142
7	-1.61643587	-1.62300789	0.00657202
8	-1.44430835	-1.57365002	0.12934198

SUM OF RESIDUALS	▪	-0.00000000
SUM OF SQUARED RESIDUALS	▪	0.04011311
SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS	▪	0.00000000
FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS	▪	0.39296810
DURBIN-WATSON D	▪	0.92426446

Tabela 2.12

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM							
CONCACIO=4 TEMPSIST=70 DIAMPART=163							
ANALYSIS OF VARIANCE TABLE, REGRESSION COEFFICIENTS, AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS							
SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	0.38943336	0.38943336	163.48284	0.0001	0.96459819	2.19427
ERROR	6	0.01429263	0.00238211				
CORRECTED TOTAL	7	0.40372600				STD DEV	YS MEAN
						0.04880682	-2.22429
SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTEMPD	1	0.38943336	163.48284	0.0001	0.38943336	163.48284	0.0001
SOURCE	B VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES		
INTERCEPT	-2.47350828	-95.01630	0.0001	0.02603246	0.0		
LTEMPD	0.25456700	12.79604	0.0001	0.01990976	0.98213960		
	OBS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL			
	1	-2.67302310	-2.64996058	-0.02306241			
	2	-2.42214657	-2.47350828	0.05136171			
	3	-2.28204932	-2.29705589	0.01500657			
	4	-2.21811425	-2.19383785	-0.02427640			
	5	-2.15762675	-2.12060349	-0.03702327			
	6	-2.10021158	-2.06379850	-0.03641308			
	7	-2.04555123	-2.01738545	-0.02816578			
	8	-1.89557111	-1.97814377	0.08257267			
	SUM OF RESIDUALS			-0.00000000			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS			0.01429263			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS			0.00000000			
	FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS			0.01663777			
	DURBIN-WATSON D			1.46212921			

Tabela 2.13

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM
CONCACIO=4 TEMPSIST=83 DIAMPART=68

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE, REGRESSION COEFFICIENTS, AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS

SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	1.55011222	1.55011222	70.23367	0.0004	0.93354040	20.88052
EPRDF	5	0.11035392	0.02207078				
CORRECTED TOTAL	6	1.66046613				STD DEV 0.14856239	YS MEAN 0.71149

SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTEMPO	1	1.55011222	70.23367	0.0004	1.55011222	70.23367	0.0004

SOURCE	B VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES
INTERCEPT	0.24050132	3.02729	0.0292	0.07944433	0.0
LTEMPO	0.56011676	8.33055	0.0004	0.06683530	0.96619894

OBS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL
1	-0.04623075	-0.14774204	0.10151129
2	0.27528752	0.24050132	0.03548621
3	0.44775002	0.62874457	-0.18099465
4	0.70190639	0.85585247	-0.15394608
5	0.95489822	1.01698802	-0.06208979
6	1.22367992	1.14197446	0.08170545
7	1.42242340	1.24409582	0.17832758
8 **	0.0	1.33043820	0.0

SUM OF RESIDUALS	■	0.00000000
SUM OF SQUARED RESIDUALS	■	0.11035392
SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS	■	-0.00000000
FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS	■	0.49743419
DURBIN-WATSON D	■	0.81923128

NOTE NO STARRED OBSERVATION WAS INCLUDED IN THE REGRESSION.

** DEPENDENT VARIABLE MISSING.

Tabela 2.14

S T A T I S T I C A L A N A L Y S I S S Y S T E M							
CUNCACID=4 TEMPSIST=40 DIAMPART=115							
ANALYSIS OF VARIANCE TABLE , REGRESSION COEFFICIENTS , AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS							
SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	1.11340426	1.11340426	159.80865	0.0001	0.96381371	5.39238
ERROR	6	0.04180265	0.00696711				
CORRECTED TOTAL	7	1.15520691				STD DEV	YS MEAN
						0.08346921	-1.54791
SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTEMPD	1	1.11340426	159.80865	0.0001	1.11340426	159.80865	0.0001
SOURCE	B VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES		
INTERCEPT	-1.96931176	-44.23371	0.0001	0.04452061	0.0		
LTEMPD	0.43743935	12.64154	0.0001	0.03404959	0.98174014		
	OBS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL			
	1	-2.16827904	-2.26766958	0.09939054			
	2	-2.00413910	-1.96931176	-0.03482735			
	3	-1.77353011	-1.67095393	-0.10257618			
	4	-1.54477293	-1.49642580	-0.04834713			
	5	-1.41247410	-1.37259611	-0.03987799			
	6	-1.29222528	-1.27654635	-0.01567893			
	7	-1.18163288	-1.19806797	0.01643510			
	8	-1.00623352	-1.13171546	0.12548194			
	SUM OF RESIDUALS			-0.00000000			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS			0.04180265			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS			0.00000000			
	FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS			0.32688957			
	DURRIN-WATSON D			0.93594490			

Tabela 2.15

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM							
CONCACID=4 TEMPSIST=80 DIAMPART=163							
ANALYSIS OF VARIANCE TABLE, REGRESSION COEFFICIENTS, AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS							
SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	0.99660630	0.99660630	51.69666	0.0004	0.89600785	7.94309
ERROR	6	0.11566777	0.01927796				
CORRECTED TOTAL	7	1.11227407				STD DEV	YS MEAN
						0.13684510	-1.74756
SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTEMPD	1	0.99660630	51.69666	0.0004	0.99660630	51.69666	0.0004
SOURCE	B VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES		
INTERCEPT	-2.14624426	-28.98103	0.0001	0.07405687	0.0		
LTEMPD	0.40723711	7.13004	0.0004	0.05663907	0.94657691		
	OBS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL			
	1	-2.28204932	-2.42851951	0.14647019			
	2	-2.15762675	-2.14624426	-0.01139249			
	3	-2.04555123	-1.86396901	-0.18158222			
	4	-1.80527738	-1.69884857	-0.10642881			
	5	-1.68142534	-1.58169376	-0.09973158			
	6	-1.49915108	-1.49082143	-0.00832965			
	7	-1.33952846	-1.41657332	0.07704486			
	8	-1.16985774	-1.35379745	0.18393971			
	SUM OF RESIDUALS			-0.00000000			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS			0.11566777			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS			0.00000000			
	FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS			0.50907735			
	DURBIN-WATSON D			0.74911044			

Tabela 2.16

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM							
CUNCACIO=4 TEMPSIST=90 DIAMPART=68							
ANALYSIS OF VARIANCE TABLE, REGRESSION COEFFICIENTS, AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS							
SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	1.10009925	1.10009925	122.65843	0.0004	0.96841900	11.57002
ERROR	4	0.03587521	0.00896880				
CORRECTED TOTAL	5	1.13597446				STD DEV	YS MEAN
						0.09470376	0.81853
SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTEMPD	1	1.10009925	122.65843	0.0004	1.10009925	122.65843	0.0004
SOURCE	B VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES		
INTERCEPT	0.45545165	8.98496	0.0008	0.05069046	0.0		
LTEMPD	0.53206381	11.07513	0.0034	0.04804133	0.98408282		
	OBS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL			
	1	0.14540877	0.08665312	0.05875566			
	2	0.44775002	0.45545165	-0.00770163			
	3	0.74660854	0.82425018	-0.07764164			
	4	0.92529184	1.03998349	-0.11469165			
	5	1.22367992	1.19304872	0.03063120			
	6	1.42242340	1.31177532	0.11064807			
	7 **	0.0	1.40878203	0.0			
	8 **	0.0	1.49080033	0.0			
	SUM OF RESIDUALS		=	0.00000000			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS		=	0.03587521			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS		=	-0.00000000			
	FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS		=	0.32247771			
	DURBIN-WATSON D		=	1.06486659			
NOTE	NO STARRED OBSERVATION WAS INCLUDED IN THE REGRESSION.						
	** DEPENDENT VARIABLE MISSING.						

Tabela 2.17

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM							
CORRELATION-TIME-20 DIAPART-115							
ANALYSIS OF VARIANCE TABLE, REGRESSION COEFFICIENTS, AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS							
SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	3.20221850	3.20221850	171.92636	0.0001	0.96627818	16.64165
ERROR	6	0.11175314	0.01862552				
CORRECTED TOTAL	7	3.31397164				STD DEV	YS MEAN
						0.13647536	-0.82008
SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTIME	1	3.20221850	171.92636	0.0001	3.20221850	171.92636	0.0001
SOURCE	B VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES		
INTERCEPT	-1.53473492	-21.08358	0.0001	0.07279290	0.0		
LTIME	0.72998008	13.11207	0.0001	0.05567238	0.98299450		
	ORS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL			
	1	-1.86044615	-2.04071856	0.18027241			
	2	-1.61643587	-1.53473492	-0.08170094			
	3	-1.18163288	-1.02875129	-0.15288159			
	4	-0.89201530	-0.73276994	-0.15924547			
	5	-0.55025698	-0.52276755	-0.02748932			
	6	-0.31962655	-0.35987731	0.04025075			
	7	-0.15201259	-0.22678620	0.07477361			
	8	0.01176127	-0.11425928	0.12602054			
	SUM OF RESIDUALS			-0.00000000			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS			0.11175314			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS			0.00000000			
	FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS			0.43377678			
	DURBIN-WATSON D			0.89038835			

Tabela 2.18

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM							
CONCACIO=4 TEMPSIST=90 DIAMPART=163							
ANALYSIS OF VARIANCE TABLE, REGRESSION COEFFICIENTS, AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS							
SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	2.68256110	2.68256110	242.13228	0.0001	0.97581935	9.47409
ERROR	6	0.06647344	0.01107891				
CORRECTED TOTAL	7	2.74903454				STD DEV	YS MEAN
						0.10525639	-1.11099
SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTEMPD	1	2.68256110	242.13228	0.0001	2.68256110	242.13228	0.0001
SOURCE	B VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES		
INTERCEPT	-1.76509188	-31.44011	0.0001	0.05614140	0.0		
LTEMPD	0.66312903	15.56060	0.0001	0.04293723	0.98783569		
	OBS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL			
	1	-2.10021158	-2.22820363	0.12799205			
	2	-1.80527738	-1.76509188	-0.04018551			
	3	-1.46563639	-1.30198013	-0.16365627			
	4	-1.11750678	-1.03107712	-0.08642966			
	5	-0.85758308	-0.83886837	-0.01871470			
	6	-0.65112334	-0.68977969	0.03865636			
	7	-0.46326609	-0.56796537	0.10469927			
	8	-0.42733436	-0.46497292	0.03763846			
	SUM OF RESIDUALS			-0.00000000			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS			0.06647344			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS			0.00000000			
	FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS			0.42847795			
	DURBIN-WATSON D			0.99631124			

Tabela 2.19

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM							
CONCACIO=6 TEMPSIST=70 DIAMPART=68							
ANALYSIS OF VARIANCE TABLE, REGRESSION COEFFICIENTS, AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS							
SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	1.85833462	1.85833462	338.04483	0.0001	0.98256041	9.51977
ERROR	6	0.03298381	0.00549730				
CORRECTED TOTAL	7	1.89131844				STD DEV	YS MEAN
						0.07414379	0.77884
SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
INTERCEPT	1	1.85833462	338.04483	0.0001	1.85833462	338.04483	0.0001
SOURCE	B VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES		
INTERCEPT	0.23442405	5.92779	0.0010	0.03954564	0.0		
INTERCEPT	0.55609308	14.38600	0.0001	0.03024547	0.99124185		
	OBS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL			
	1	-0.07814130	-0.15103030	0.07288899			
	2	0.22653685	0.23442405	-0.00788720			
	3	0.53981056	0.61987840	-0.08006785			
	4	0.74660854	0.86535474	-0.09874620			
	5	1.01876958	1.00533275	0.01343683			
	6	1.13103374	1.12942133	0.00161241			
	7	1.22367992	1.23080909	-0.00712917			
	8	1.42242340	1.31653121	0.10589218			
	SUM OF RESIDUALS		=	0.00000000			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS		=	0.03298381			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS		=	-0.00000000			
	FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS		=	0.24003374			
	DURBIN-WATSON D		=	1.14173612			

Tabela 2.20

S T A T I S T I C A L A N A L Y S I S S Y S T E M
CONCACID=6 TEMPSIST=70 DIAMPART=115

ANALYSIS OF VARIANCE TABLE, REGRESSION COEFFICIENTS, AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS

SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	0.81732094	0.81732094	198.88559	0.0001	0.97547644	4.64112
ERRJR	5	0.02054752	0.00410950			STD DEV	YS MEAN
CORRECTED TOTAL	6	0.83786845				0.06410541	-1.38125

SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTIME	1	0.81732094	198.88559	0.0001	0.81732094	198.88559	0.0001

SOURCE	B VALUES	T FOR H0 B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES
INTERCEPT	-1.72324623	-90.26882	0.0001	0.03428062	0.0
LTEMP	0.40671792	14.13268	0.0001	0.02883976	0.98766211

ORBS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL
1	-1.95425136	-2.00516161	0.05091024
2	-1.73232267	-1.72324623	-0.00907645
3	-1.51040614	-1.44133085	-0.06907530
4	-1.35101059	-1.27642092	-0.07458966
5	-1.15527522	-1.15941546	0.00414024
6	-0.98273680	-1.06865898	0.08592218
7	-0.98273680	-0.99450554	0.01176874
8 **	0.0	-0.93180969	0.0

SUM OF RESIDUALS	-	-0.00000000
SUM OF SQUARED RESIDUALS	-	0.02054752
SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS	-	0.00000000
FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS	-	0.33303385
DURBIN-WATSON D	-	1.24657847

NOTE NO STARRED OBSERVATION WAS INCLUDED IN THE REGRESSION.
 ** DEPENDENT VARIABLE MISSING.

Tabela 2.21

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM							
CONCACIO=5 TEMPSIST=70 DIAMPART=163							
ANALYSIS OF VARIANCE TABLE, REGRESSION COEFFICIENTS, AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS							
SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	0.76043332	0.76043332	569.24411	0.0001	0.99129290	2.28490
ERROR	5	0.00667933	0.00133587				
CORRECTED TOTAL	6	0.76711264				STD DEV	YS MEAN
						0.03654949	-1.59961
SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTE4PD	1	0.76043332	569.24411	0.0001	0.76043332	569.24411	0.0001
SOURCE	B VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES		
INTERCEPT	-1.92949135	-98.72056	0.0001	0.01954498	0.0		
LTE4PD	0.39230836	23.95884	0.0001	0.01644290	0.99563693		
	ORS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL			
	1	-2.21911425	-2.20141939	-0.01669517			
	2	-1.94344868	-1.92949165	-0.01395703			
	3	-1.60531027	-1.65756422	0.05225395			
	4	-1.49915108	-1.49849686	-0.00065421			
	5	-1.36995325	-1.33563678	0.01568353			
	6	-1.28064810	-1.29809570	0.01744760			
	7	-1.28064810	-1.22656943	-0.05407867			
	8 **	0.0	-1.16609483	0.0			
	SUM OF RESIDUALS			-0.00000000			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS			0.00667933			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS			0.00000000			
	FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS			-0.24695132			
	DURBIN-WATSON D			1.88293062			
NOTE	NO STARRED OBSERVATION WAS INCLUDED IN THE REGRESSION.						
	** DEPENDENT VARIABLE MISSING.						

Tabela 2.22

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM							
CONCACID=6 TEMPSIST=80 DIAMPART=68							
ANALYSIS OF VARIANCE TABLE, REGRESSION COEFFICIENTS, AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS							
SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	0.62520664	0.62520664	99.29895	0.0022	0.97067419	10.78179
ERROR	3	0.01888862	0.00629621				
CORRECTED TOTAL	4	0.64409526				STD DEV	YS MEAN
						0.07934864	0.73595
SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTEMPD	1	0.62520664	99.29895	0.0022	0.62520664	99.29895	0.0022
SOURCE	B VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES		
INTERCEPT	0.50337138	11.85145	0.0013	0.04247340	0.0		
LTEMPD	0.46778338	9.96489	0.0022	0.04496325	0.96522799		
	OBS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL			
	1	0.24294387	0.17899033	0.06395384			
	2	0.44775002	0.50337138	-0.05562136			
	3	0.74660854	0.82775274	-0.08114420			
	4	1.01876958	1.01750367	0.00126591			
	5	1.22367992	1.15213410	0.07154582			
	6 **	0.0	1.25656157	0.0			
	7 **	0.0	1.34188503	0.0			
	8 **	0.0	1.41402498	0.0			
	SUM OF RESIDUALS			0.00000000			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS			0.01888862			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS			0.00000000			
	FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS			0.06613007			
	DURBIN-WATSON D			1.41250869			
NOTE	NO STARRED OBSERVATION WAS INCLUDED IN THE REGRESSION.						
	** DEPENDENT VARIABLE MISSING.						

Tabela 2.23

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM							
CONCACIO=5 TEMPSIST=80 DIAMPART=115							
ANALYSIS OF VARIANCE TABLE, REGRESSION COEFFICIENTS, AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS							
SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	1.04671026	1.04671026	294.04807	0.0001	0.98000320	5.98277
ERROR	6	0.02135794	0.00355966				
CORRECTED TOTAL	7	1.06806820				STD DEV	YS MEAN
						0.05966286	-0.99724
SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTE4PD	1	1.04671026	294.04807	0.0001	1.04671026	294.04807	0.0001
SOURCE	B VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES		
INTERCEPT	-1.40582973	-44.17676	0.0001	0.03182283	0.0		
LTE4PD	0.41734842	17.14783	0.0001	0.02433826	0.98995111		
	OBS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL			
	1	-1.61643587	-1.69511361	0.07867775			
	2	-1.44430905	-1.40582973	-0.03847831			
	3	-1.20848112	-1.11654585	-0.09193527			
	4	-0.95958055	-0.94732564	-0.01225491			
	5	-0.84843099	-0.82726198	-0.02116901			
	6	-0.74392991	-0.73413337	-0.00979654			
	7	-0.60653570	-0.65804176	0.05150606			
	8	-0.55025698	-0.59370722	0.04345024			
	SUM OF RESIDUALS			-0.00000000			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS			0.02135794			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS			0.00000000			
	FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS			0.22327687			
	DURBIN-WATSON D			1.26247405			

Tabela 2.24

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM							
CONCACIO=5 TEMPSIS=80 DIAMPART=163							
ANALYSIS OF VARIANCE TABLE , REGRESSION COEFFICIENTS , AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS							
SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	0.93587100	0.93587100	302.81593	0.0001	0.98696287	4.13057
ERROR	4	0.01236224	0.00309056				
CORRECTED TOTAL	5	0.94823324				STD DEV	YS MEAN
						0.05559281	-1.34589
SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTEMPD	1	0.93587100	302.81593	0.0001	0.93587100	302.81593	0.0001
SOURCE	B VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES		
INTERCEPT	-1.68076659	-56.48456	0.0001	0.02975621	0.0		
LTEMPD	0.49074489	17.40161	0.0001	0.02820112	0.99346005		
	OBS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL			
	1	-1.99337467	-2.02092503	0.02755036			
	2	-1.68142534	-1.68076659	-0.00065875			
	3	-1.36995325	-1.34060815	-0.02934510			
	4	-1.22416985	-1.14162823	-0.08254162			
	5	-0.97053088	-1.03044972	0.02991884			
	6	-0.83586689	-0.87094316	0.05507627			
	7 **	0.0	-0.83146979	0.0			
	8 **	0.0	-0.72582113	0.0			
	SUM OF RESIDUALS			-0.00000000			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS			0.01236224			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS			0.00000000			
	FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS			0.15394386			
	DURBIN-WATSON D			1.43410727			
NOTE NO STARRED OBSERVATION WAS INCLUDED IN THE REGRESSION.							
** DEPENDENT VARIABLE MISSING.							

Tabela 2.25

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM							
CONCACID=6 TEMPSIST=90 DIAMPART=68							
ANALYSIS OF VARIANCE TABLE, REGRESSION COEFFICIENTS, AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS							
SOJRCR	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	0.45777250	0.45777250	57.32574	0.0048	0.95026999	11.72616
ERROR	3	0.02395638	0.00798546				
CORRECTED TOTAL	4	0.48172889				STD DEV	YS MEAN
						0.08936141	0.76207
SOJRCR	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTEMP	1	0.45777250	57.32574	0.0048	0.45777250	57.32574	0.0048
SOJRCR	B VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES		
INTERCEPT	0.56305505	11.77127	0.0013	0.04783300	0.0		
LTEMP	0.40044556	7.57138	0.0048	0.05288940	0.97481792		
	OBS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL			
	1	0.32622918	0.20548734	0.04074185			
	2	0.55892922	0.56305505	-0.00412582			
	3	0.74660854	0.84062276	-0.09401422			
	4	0.95489822	1.00298946	-0.04809124			
	5	1.22367992	1.11819047	0.10548944			
	6 **	0.0	1.23754732	0.0			
	7 **	0.0	1.28055718	0.0			
	8 **	0.0	1.34228613	0.0			
	SUM OF RESIDUALS			0.00000000			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS			0.02395638			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS			-0.00000000			
	FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS			-0.01963447			
	DURBIN-WATSON D			1.49392236			
NOTE	NO STARRED OBSERVATION WAS INCLUDED IN THE REGRESSION.						
**	DEPENDENT VARIABLE MISSING.						

Tabela 2.26

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM								
CONCACIO=5 TEMPSIST=90 DIAMPART=115								
ANALYSIS OF VARIANCE TABLE, REGRESSION COEFFICIENTS, AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS								
SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.	
REGRESSION	1	1.56590822	1.56590822	286.81007	0.0001	0.97950890	13.85162	
ERROR	6	0.03275844	0.00545974					
CORRECTED TOTAL	7	1.59866665					STD DEV	YS MEAN
							0.07389005	-0.53344
SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F	
LTEMPD	1	1.56590822	286.81007	0.0001	1.56590822	286.81007	0.0001	
SOURCE	B VALUES		T FOR HQ B=0		PROB T	STD ERR B	STD B VALUES	
INTERCEPT	-1.03318903		-25.21555		0.0001	0.03941130	0.0	
LTEMPD	0.51046819		15.93547		0.0001	0.03014196	0.98970142	
	OBS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL				
	1	-1.29222528	-1.38701861	0.09479333				
	2	-1.07892197	-1.03318903	-0.04573294				
	3	-0.80590681	-0.67935945	-0.12654736				
	4	-0.47722855	-0.47238241	-0.00484614				
	5	-0.33675751	-0.32552986	-0.01122764				
	6	-0.21836900	-0.21162218	-0.00674682				
	7	-0.05354888	-0.11855282	0.06500394				
	8	-0.00456018	-0.03986381	0.03530363				
	SUM OF RESIDUALS			=		-0.00000000		
	SUM OF SQUARED RESIDUALS			=		0.03275844		
	SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS			=		0.00000000		
	FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS			=		0.14804211		
	DURBIN-WATSON D			=		1.44026639		

Tabela 2.27

STATISTICAL ANALYSIS SYSTEM							
CONCACIO=6 TEMPSIST=90 DIAHPART=163							
ANALYSIS OF VARIANCE TABLE, REGRESSION COEFFICIENTS, AND STATISTICS OF FIT FOR DEPENDENT VARIABLE YS							
SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	F VALUE	PROB F	R-SQUARE	C.V.
REGRESSION	1	0.80946058	0.80946058	426.70622	0.0001	0.99071293	4.44173
ERROR	4	0.00758799	0.00189700				
CORRECTED TOTAL	5	0.81704857				STD DEV	YS MEAN
						0.04355453	-0.98058
SOURCE	DF	SEQUENTIAL SS	F VALUE	PROB F	PARTIAL SS	F VALUE	PROB F
LTEMPC	1	0.80946058	426.70622	0.0001	0.80946058	426.70622	0.0001
SOURCE	B VALUES	T FOR HO B=0	PROB T	STD ERR B	STD B VALUES		
INTERCEPT	-1.29201856	-55.42126	0.0001	0.02331269	0.0		
LTEMPC	0.45540001	20.65687	0.0001	0.02209435	0.99534563		
	ORS NUMBER	OBSERVED VALUE	PREDICTED VALUE	RESIDUAL			
	1	-1.60531027	-1.60837094	0.00306068			
	2	-1.28064810	-1.29201856	0.01137046			
	3	-1.01799228	-0.97566619	-0.04232609			
	4	-0.79321571	-0.79361191	-0.00260380			
	5	-0.59314307	-0.65931381	0.06617074			
	6	-0.59314307	-0.55747109	-0.03567198			
	7 **	0.0	-0.47425953	0.0			
	8 **	0.0	-0.40390516	0.0			
	SUM OF RESIDUALS			-0.00000000			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS			0.00758799			
	SUM OF SQUARED RESIDUALS - ERROR SS			-0.00000000			
	FIRST ORDER AUTOCORRELATION OF RESIDUALS			-0.41469678			
	DURBIN-WATSON D			2.58726095			
NOTE NO STARRED OBSERVATION WAS INCLUDED IN THE REGRESSION.							
** DEPENDENT VARIABLE MISSING.							

Tabela 3 - Valores de m e lnk, calculados por regressão linear

CONCACID	TEMPSIST	DIAMPART	m	lnk
2	70	68	.263107	-0.00173
4	70	68	.323431	-0.07871
6	70	68	.556093	-0.23442
2	70	115	.244435	-1.85988
4	70	115	.320192	-2.19672
6	70	115	.406718	-1.72325
2	70	163	.256680	-2.19291
4	70	163	.254567	-2.47351
6	70	163	.392308	-1.92949
2	80	68	.322578	-0.39921
4	80	68	.560117	0.24050
6	80	68	.467983	0.50337
2	80	115	.435949	1.58446
4	80	115	.430439	-1.96931
6	80	115	.417348	-1.40583
2	80	163	.331774	-1.96701
4	80	163	.407237	-2.14624
6	80	163	.490745	-1.68077
2	90	68	.461973	0.65138
4	90	68	.532064	0.45545
6	90	68	.400446	0.56306
2	90	115	.608928	-0.92281
4	90	115	.729980	-1.53473
6	90	115	.510468	-1.03319
2	90	163	.621776	-1.52891

Tabela 3 - Valores de m e lnk, calculados por regressão linear

CONCACID	TEMPSIST	DIAMPART	m	lnk
4	90	163	.668129	-1.76509
6	90	163	.456400	-1.29202

Tabela 4 - Valores dos coeficientes de correlação de m e
lnk.

N=27

	CONCACID	TEMPSIST	DIAMPART
m	0.195980	0.699455	0.005228
	0.3272	0.0001	0.9794
lnk	0.054506	0.254898	0.871965
	0.7871	0.1994	0.0001

Tabela 5 - Valores dos parâmetros k_0 e E da equação de ARRHENIUS, calculados por regressão linear.

C_{HCl}	dp	$\ln k_0$	-E/R	E	r^2	Nível de Significância
2	68	11,896	-4073,5	8.147,0	0,99	7,0%
4	68	9,646	-3330,6	6.661,2	0,99	6,0%
6	68	6,266	-2057,6	4.115,2	0,89	21,0%
2	115	15,010	-5.809,5	11.619,0	0,94	16,0%
4	115	9,743	-4.107,8	8.215,6	0,96	12,4%
6	115	10.776	-4.291,5	8.583,0	1,00	4,0%
2	163	9,782	-4.120,1	8.240,2	0,96	12,7%
4	163	10,360	-4.405,9	8.811,8	1,00	3,8%
6	163	9,588	-3.959,3	7.918,6	0,98	9,0%

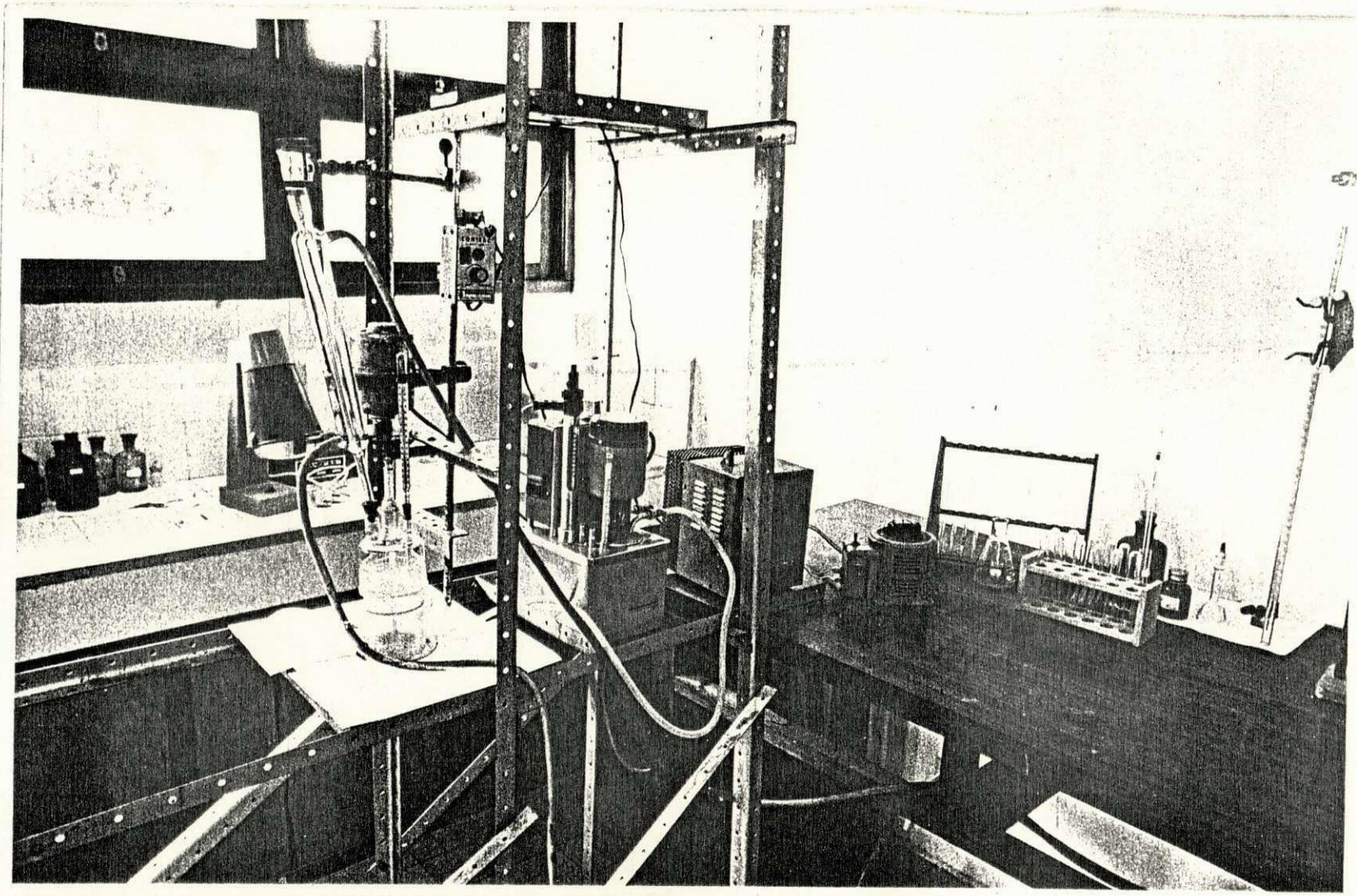


Figura 1. Sistema experimental

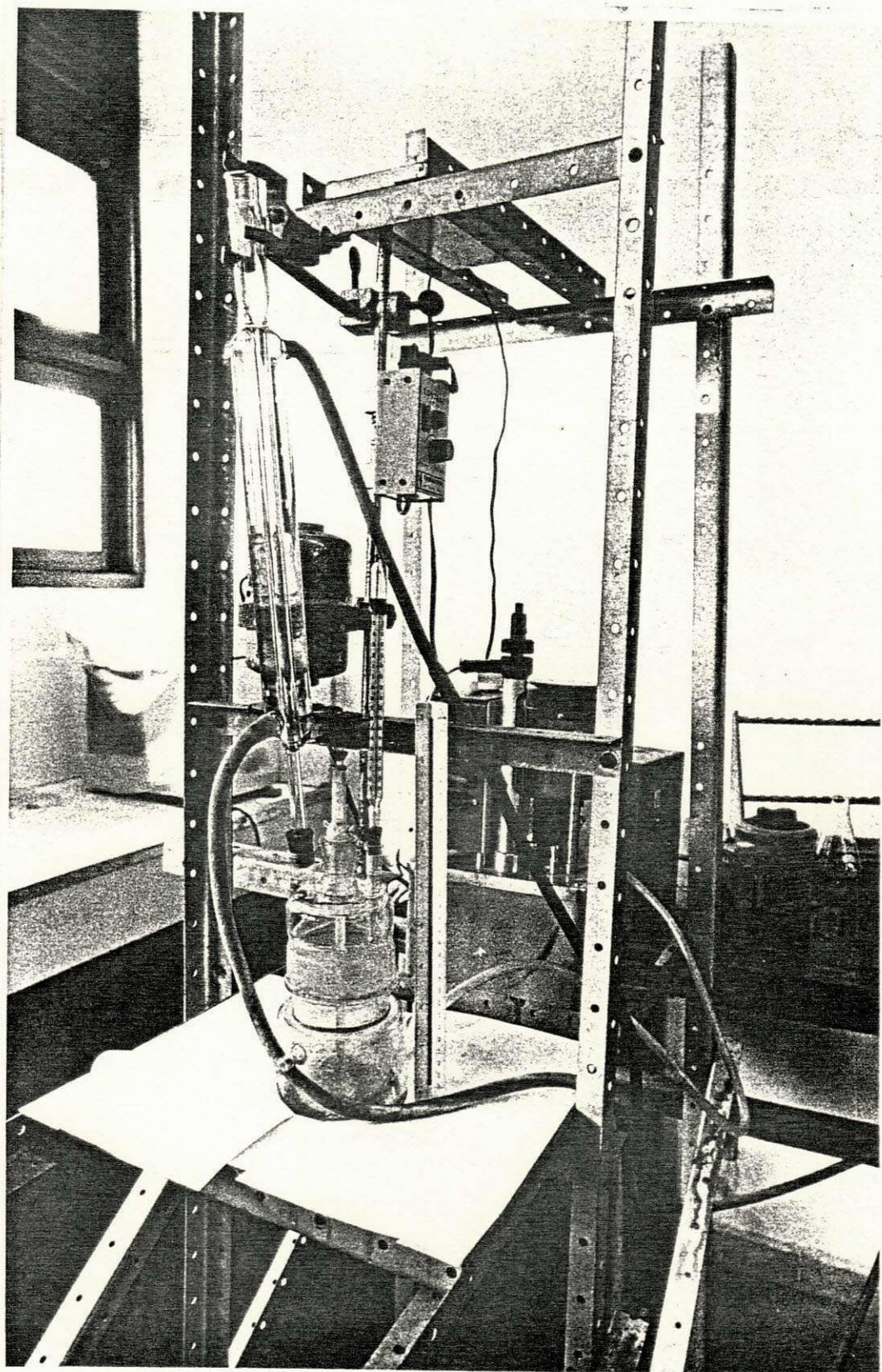


Figura 2. Reator de vidro

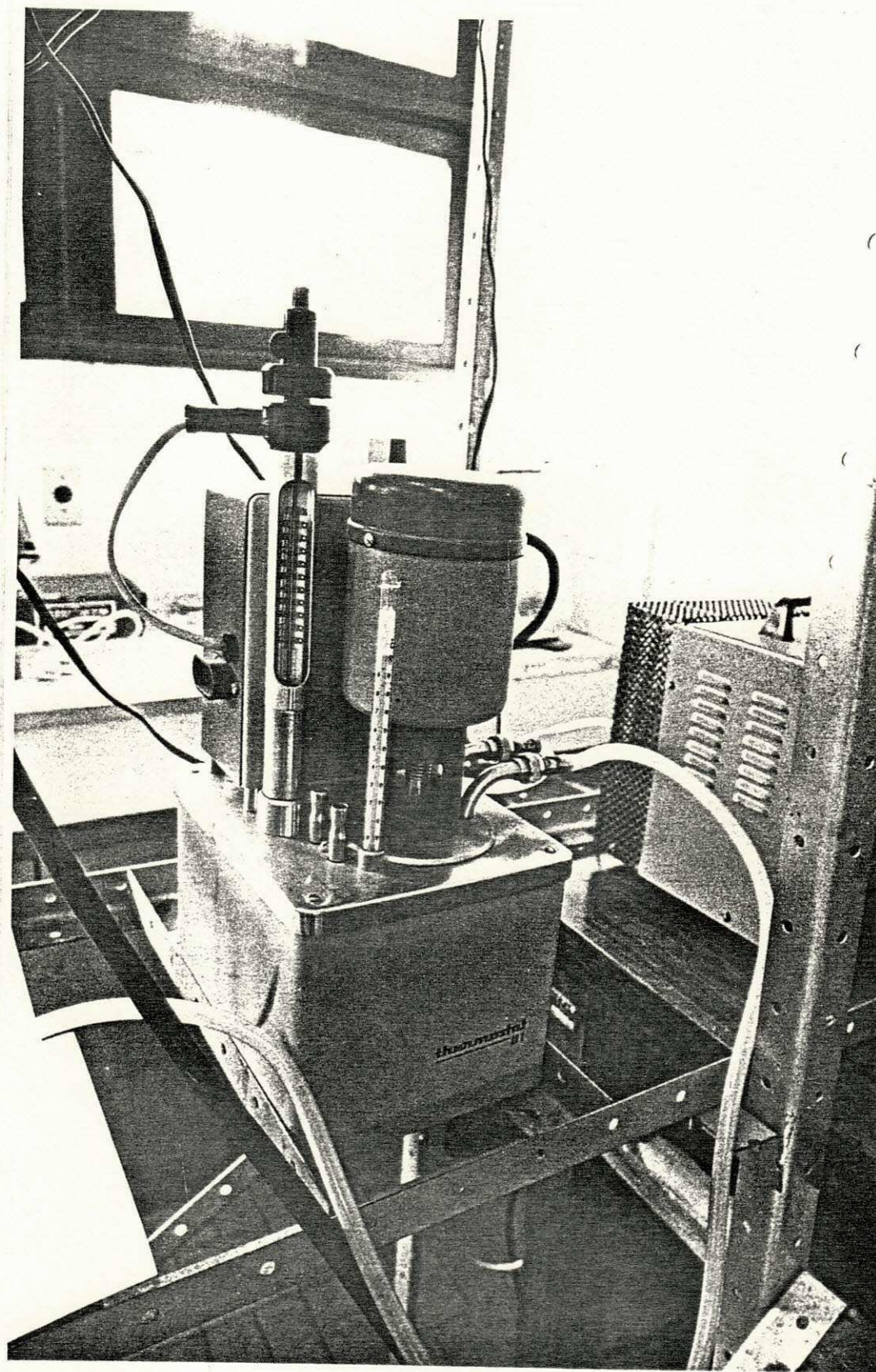


Figura 3. Sistema de controle da temperatura

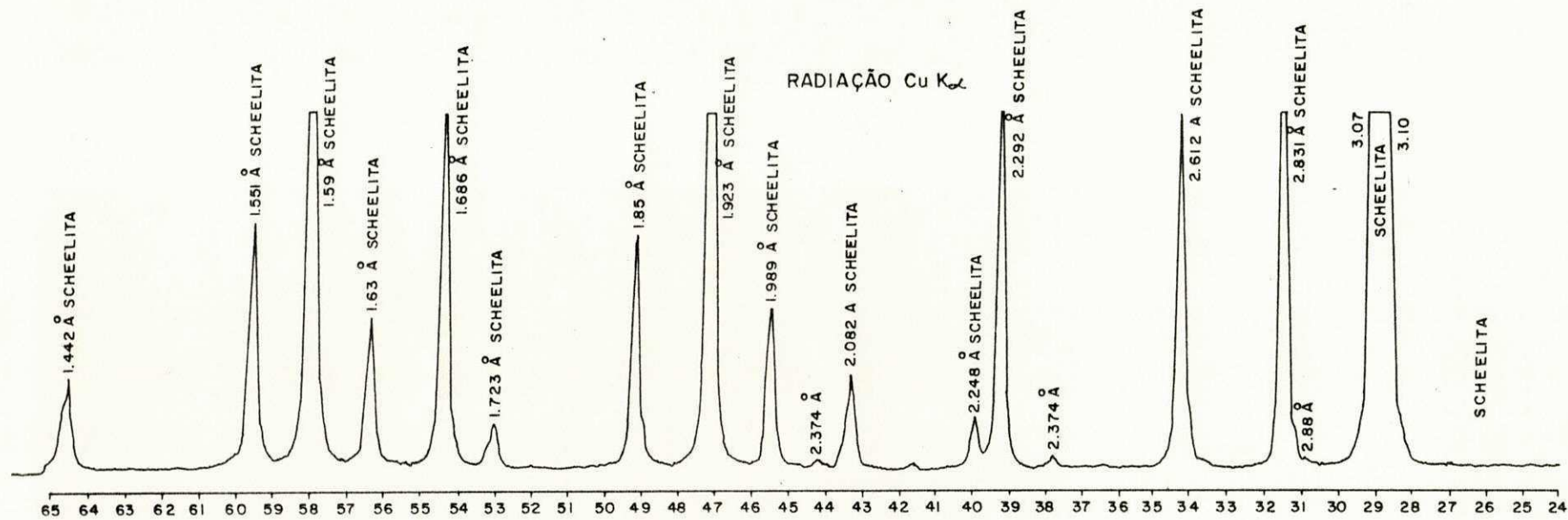
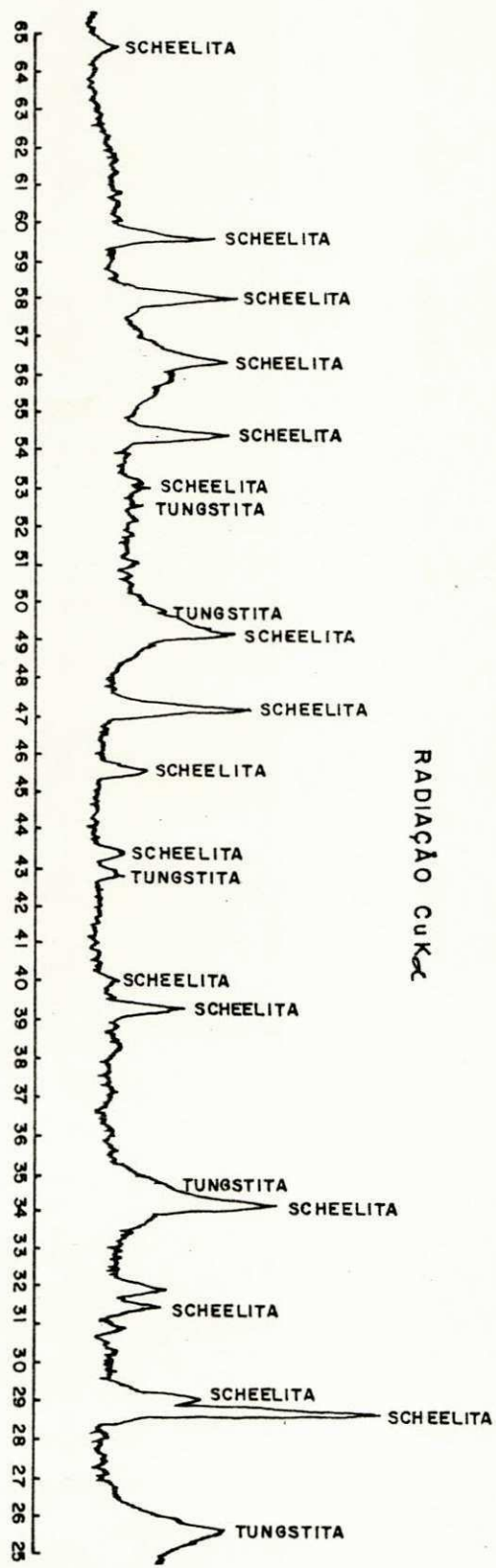


FIG. 4 - DIFRATOGRAMA DA SCHEELITA ANTES DO ATAQUE COM HCl.

FIG. 5 - DIFRATOGRAMA DA SCHEELITA APÓS O ATAQUE COM HCl.



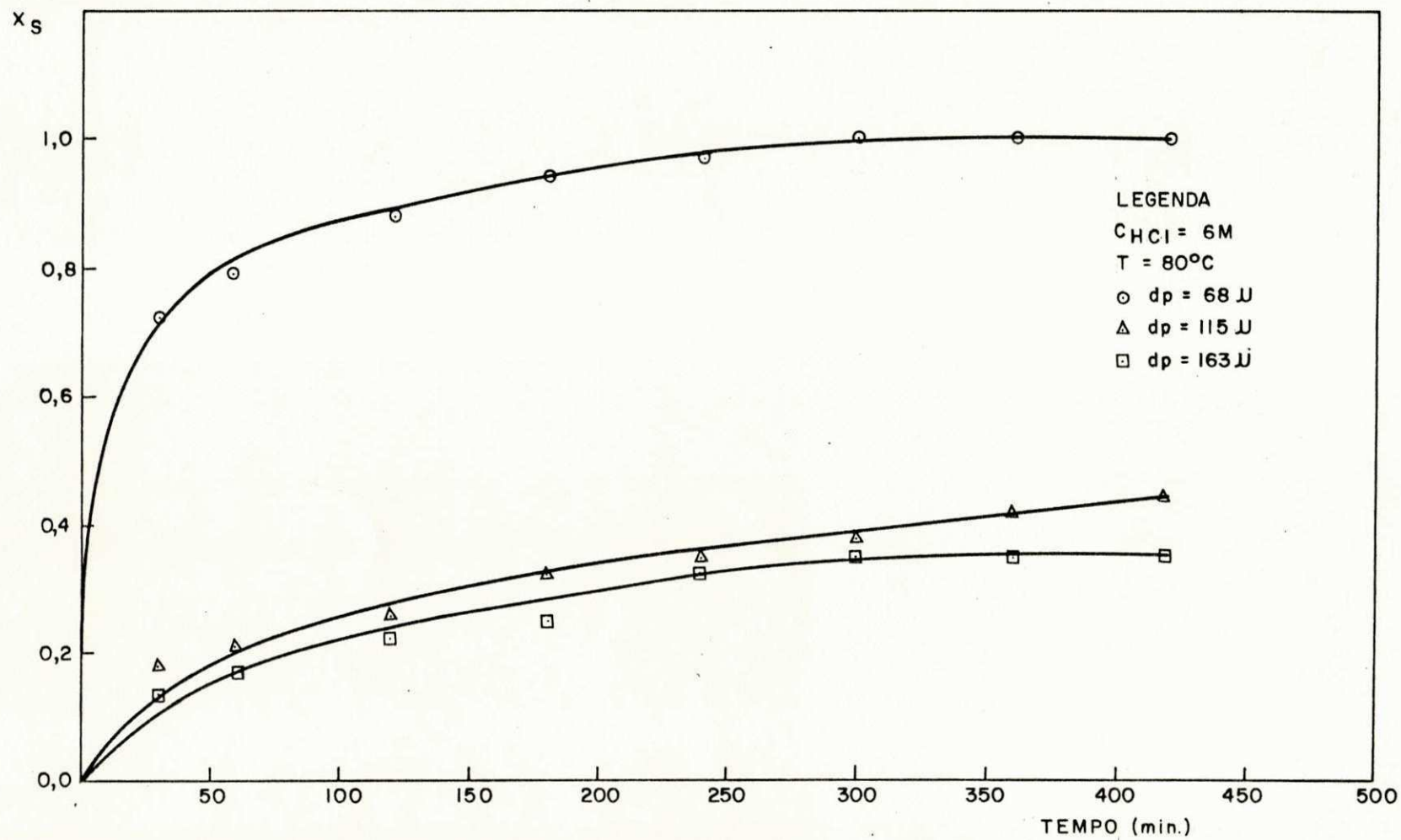


FIG. 6 - EFEITO DO DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS SOBRE A RELAÇÃO X_s-t

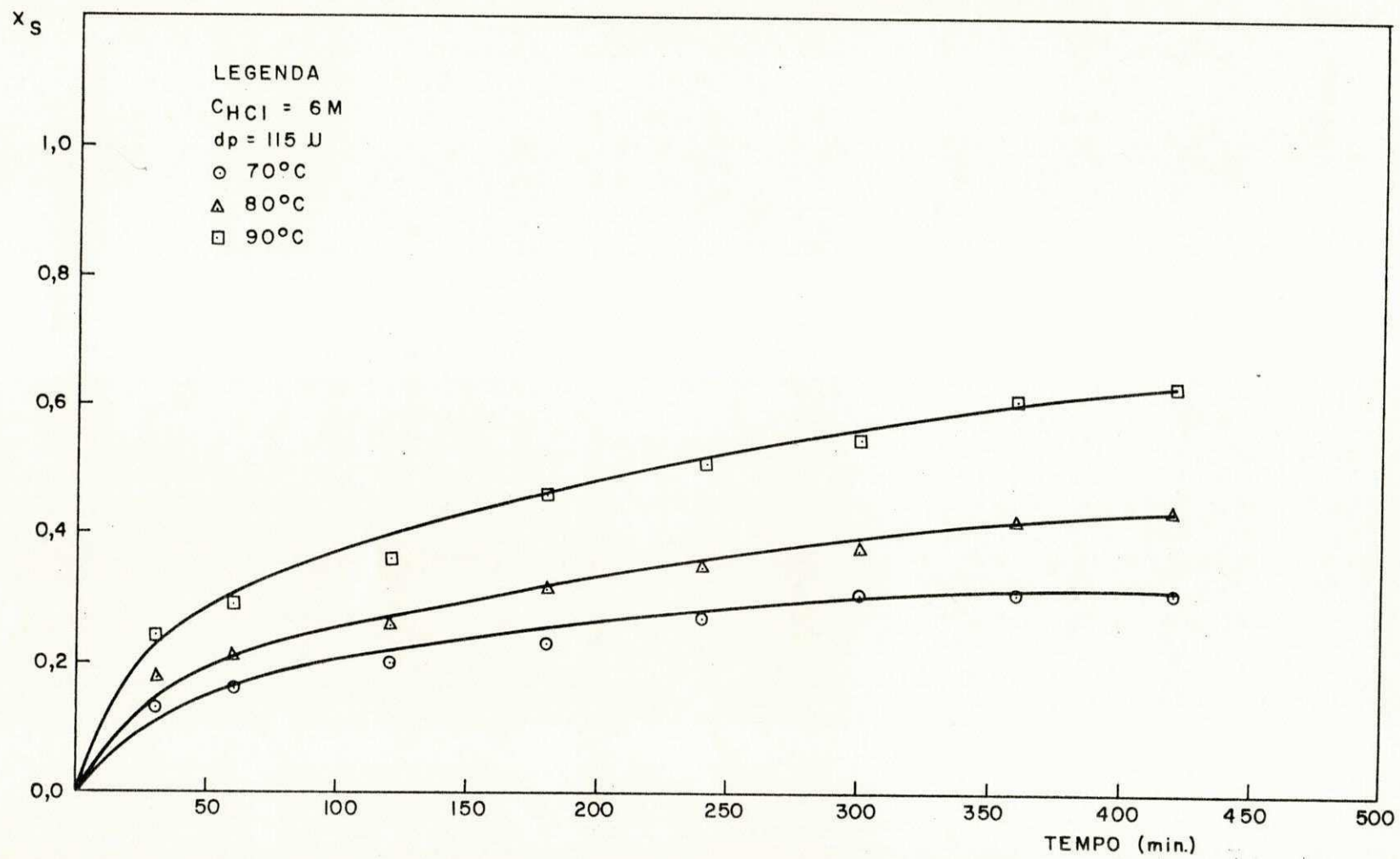


FIG. 7 - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A RELAÇÃO $X_s - t$

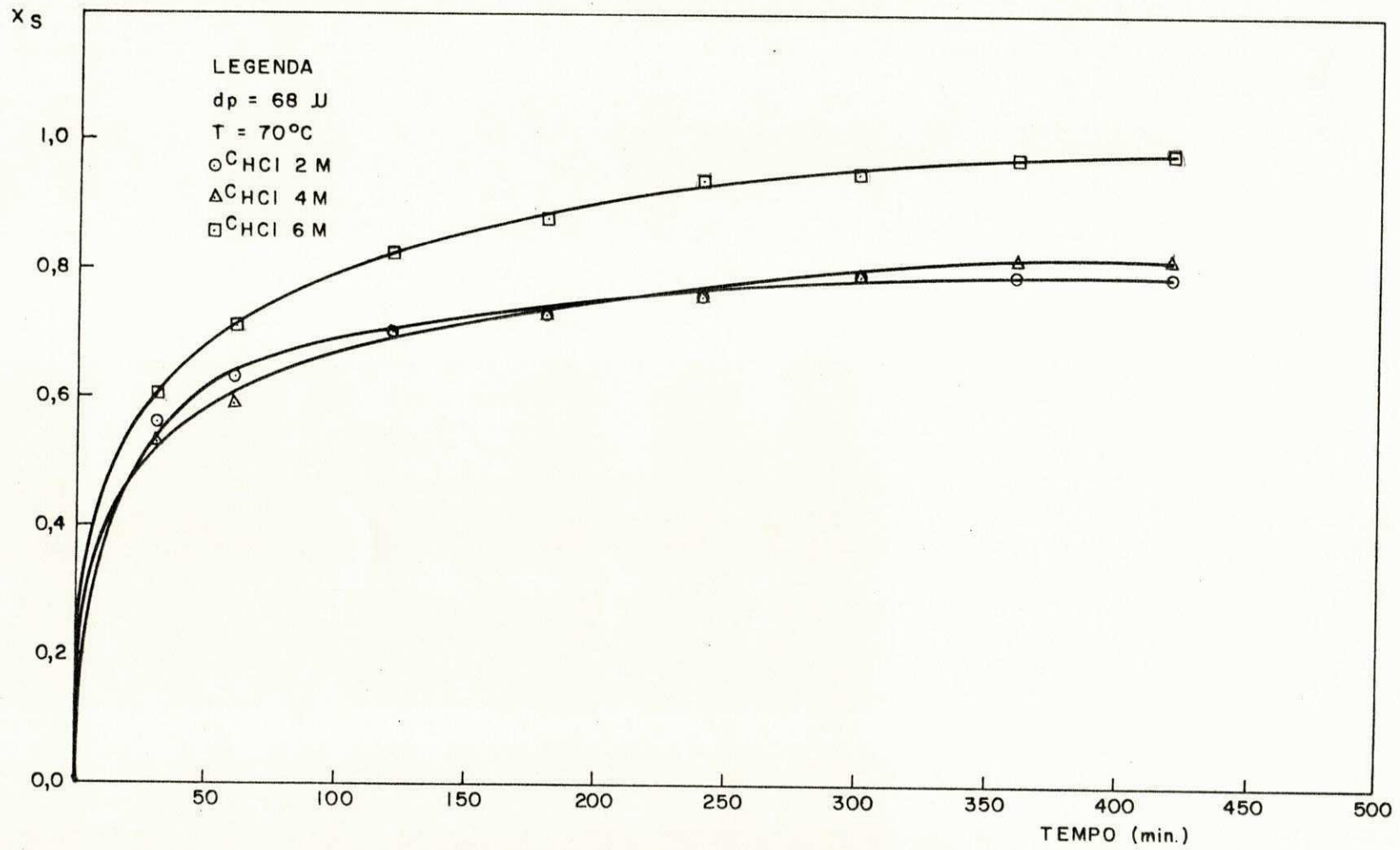


FIG. 8 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO SOBRE A RELAÇÃO $X_s - t$

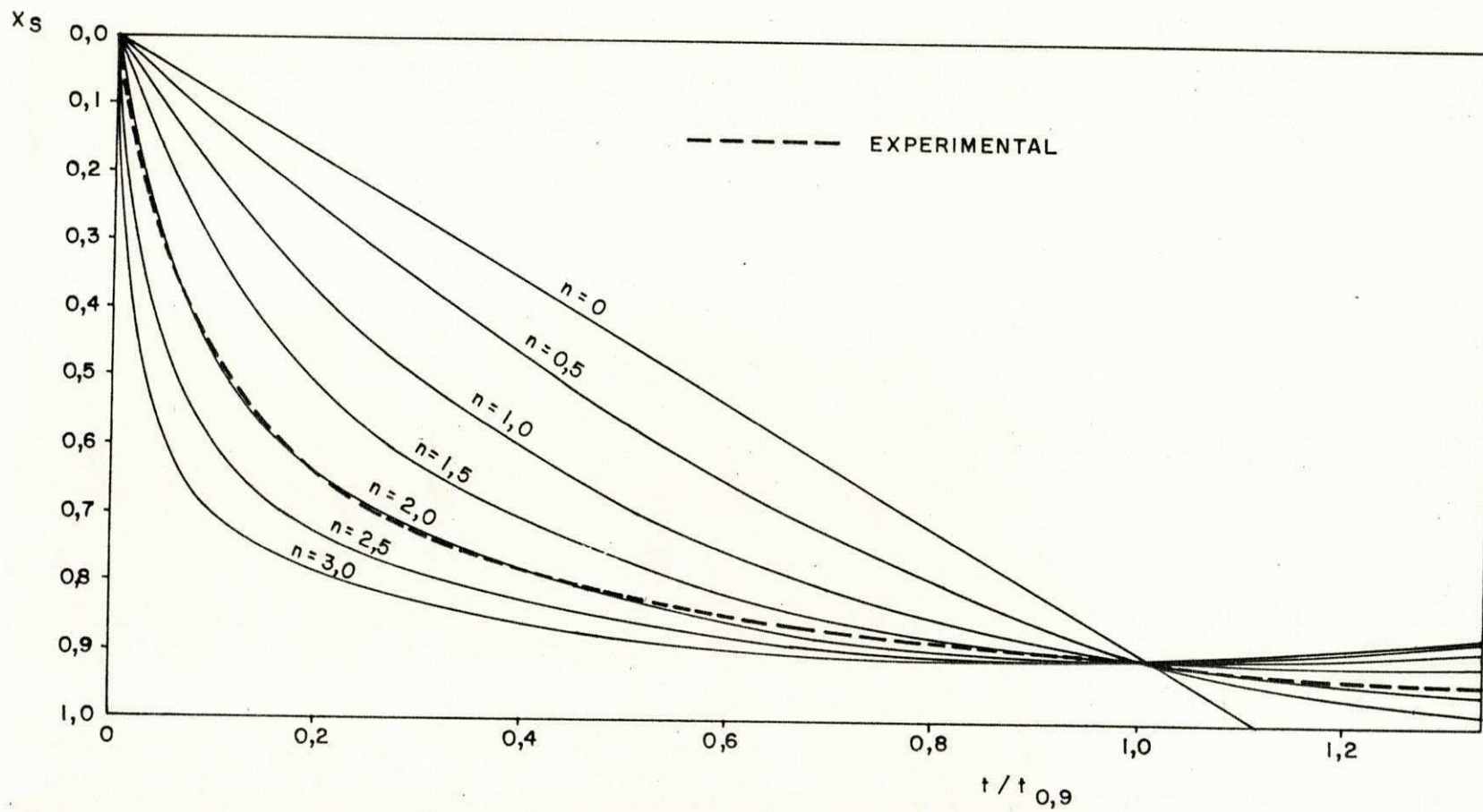


FIG. 9 - MÉTODO DAS CURVAS DE REFERÊNCIA.

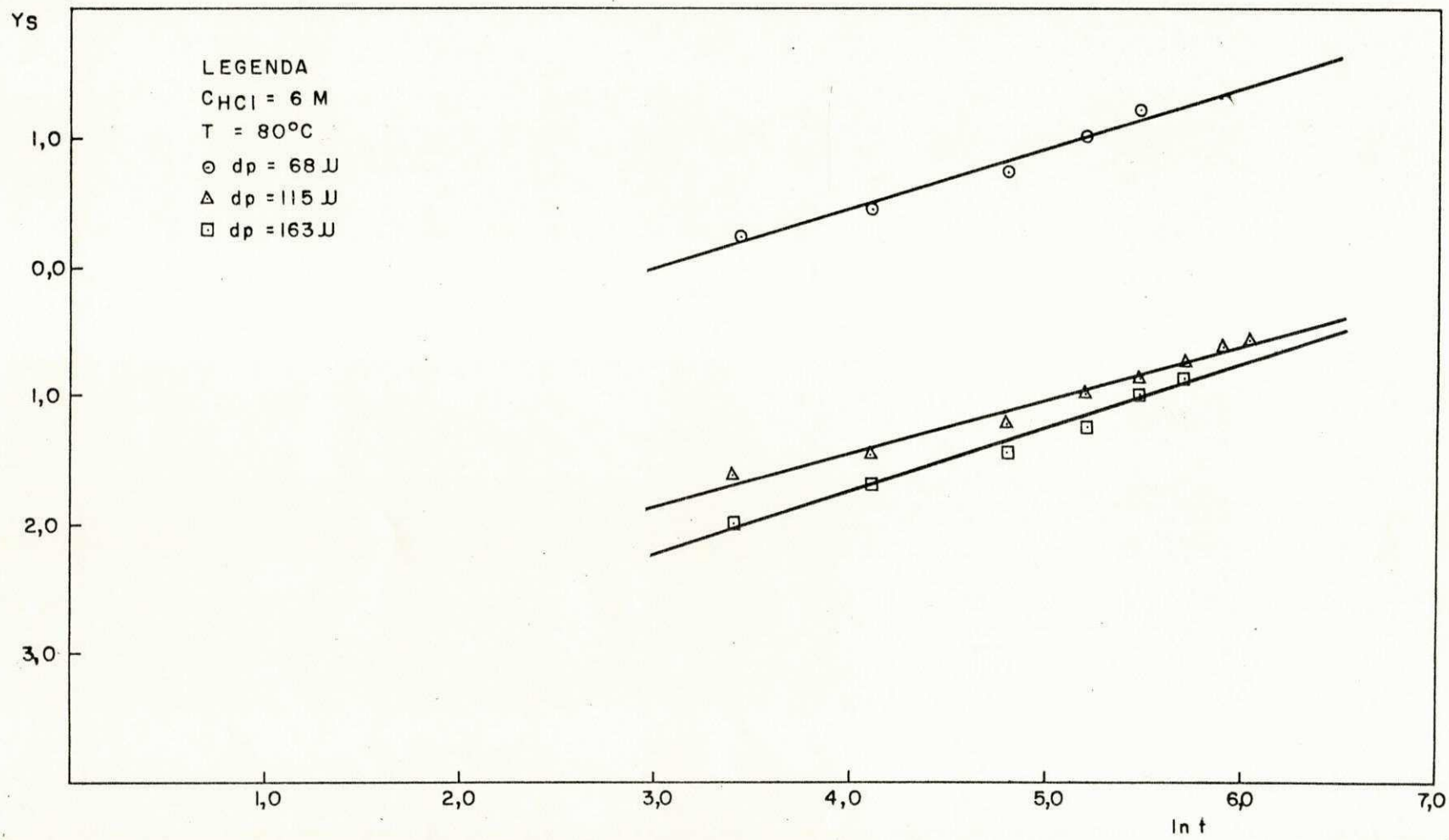


FIG.10 - EFEITO DO DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS SOBRE A RELAÇÃO $Y_s - \ln t$

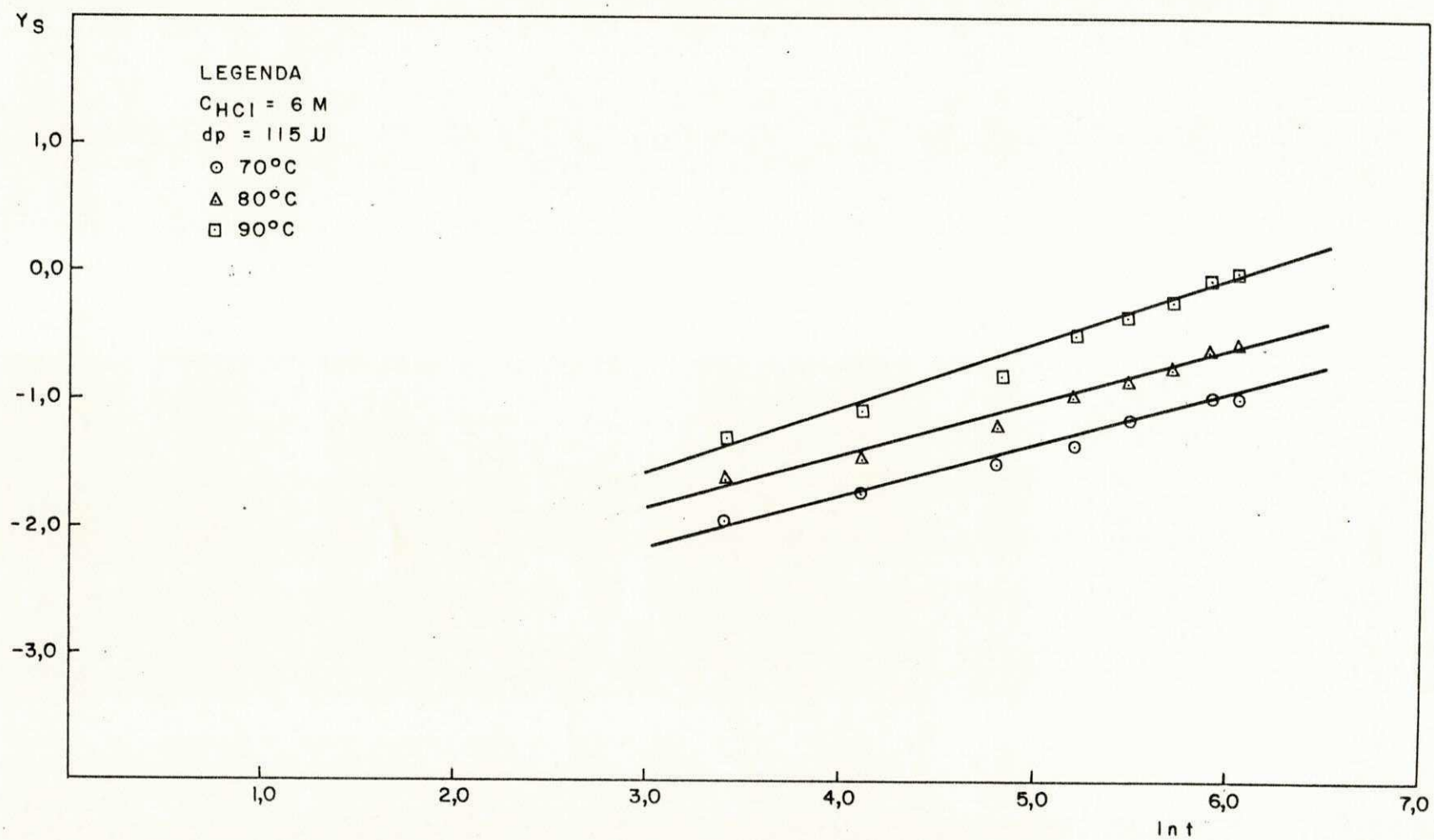


FIG. II - EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE A RELAÇÃO $Y_s - \ln t$

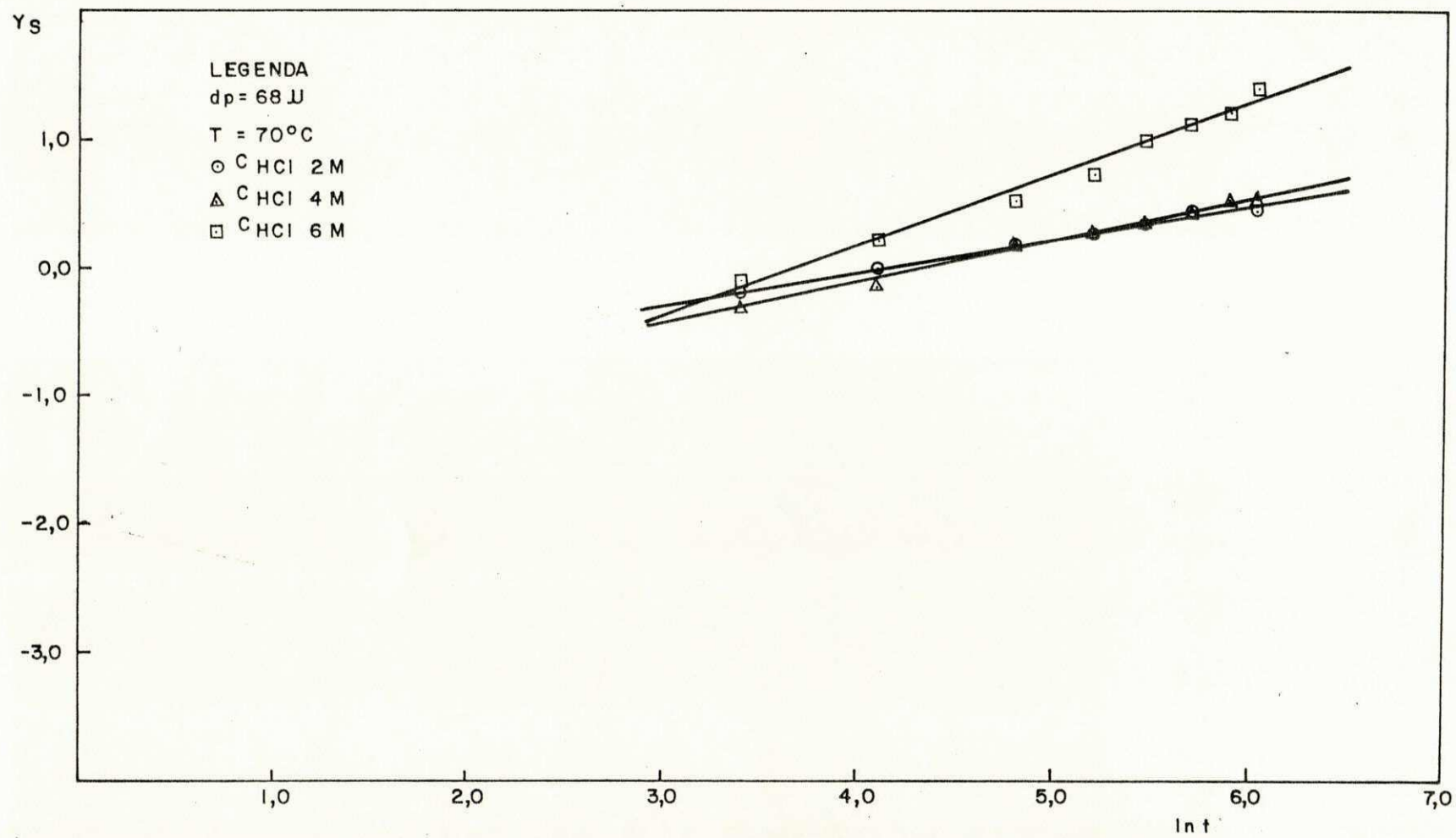


FIG. 12 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO ÁCIDO SOBRE A RELAÇÃO $Y_S - \ln t$

Apêndice A

Análise mineralógica e química do concentrado de scheelita

Tabela 6 - Composição química do concentrado de scheelita utilizado na lixiviação com ácido clorídrico.

Constituintes	%
WO ₃ (óxido tungstico)*	72,75
CaO (óxido de cálcio)*	17,60
SiO ₂ (óxido de silício)	0,45
Mo (molibdênio)	0,56
P (fósforo)	0,03
S (enxofre)	0,50
Fe (ferro)	0,78
Cu (cobre)	0,08

* Valor médio obtido dos concentrados de scheelita, cujos diâmetros correspondem a 68 μ , 115 μ , e 163 μ , respectivamente.

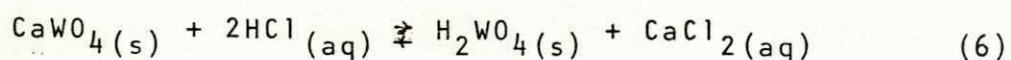
Tabela 7 - Composição mineralógica aproximada do concentrado utilizado na lixiviação com ácido clorídrico¹⁶

Minerais	%
. Scheelita	90
. Molibdenita	2
. Piroxênio	-
. Epidoto	5
. Granada	-
. Magnetita	2

Apêndice B
Cálculo da Conversão

CÁLCULO DA CONVERSÃO

A conversão da scheelita foi calculada com base na equação estequiométrica:

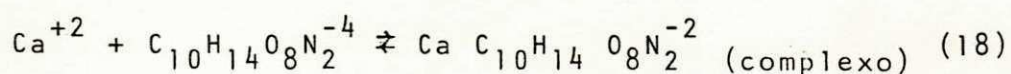


Cálculo do nº de moles de scheelita que reagiu, em função do volume de EDTA 0.025N

Da equação estequiométrica (6):

1 mol de CaWO_4 equivale a 2 Moles de HCl

1 Mol de Ca reage com 1 Mol de EDTA, complexometricamente pela reação:



1000cc de EDTA 0,025N equivalem a 0,025 equivalentes de Ca

80000cc de EDTA 0,025N equivalem a 1Mol de Ca
portanto: 1cc de EDTA gasto na titulação para dosar íons Ca^{+2} corresponde a $1,25 \times 10^{-5}$ moles de Ca

O volume da mistura contido no reator foi de 150cc e, após a filtração de alíquotas retirados para fazer amostragem, diluiu-se 1cc da fase líquida (filtrado), para 50cc e, titulou-se exatamente 10cc da fase líquida (diluída); ou seja; 0,2cc da mistura reagente foram titulados.

O nº real de moles de Ca que reage com 1cc de EDTA 0,025N é: $1,25 \times 10^{-5} \times 750$; ou seja, 1cc de EDTA 0,025 = $9,375 \times 10^{-3}$ moles de Ca que reagiu ou $9,375 \times 10^{-3}$ moles de

CaWO_4 que foi convertido em ácido túngstico.

Cálculo do número inicial de moles de scheelita

$$n_s^o = \frac{m_s \times P/P(s)}{M_s} = \frac{5,0000\text{g} \times P/P(s)}{287,88\text{g/mol}} \quad (19)$$

Como foram utilizados concentrados de scheelita com as seguintes P/P e dp, respectivamente:

$$P/P(s_1) = 92,14\% ; dp = 68\mu$$

$$P/P(s_2) = 89,90\% ; dp = 115\mu$$

$$P/P(s_3) = 89,00\% ; dp = 163\mu$$

$$n_{s_1}^o = \frac{5,0000 \times 0,9214}{287,88} = 16,003 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$n_{s_2}^o = \frac{5,0000 \times 0,8990}{287,88} = 15,614 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

$$n_{s_3}^o = \frac{5,0000 \times 0,8900}{287,88} = 15,458 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

Cálculos do fator de conversão do nº de moles de scheelita que reagiu em moles%

$$n_s^o \text{ moles foi convertido } n_s \text{ moles;} \quad \rightarrow n_s \% = \frac{100}{n_s^o} n_s$$

100 moles foi convertido $n_s\%$ moles

$$n_s \% = f(s) \cdot n_s \quad (20)$$

$$\text{onde } f(s) = \frac{100}{n_s^o} \quad (21)$$

Para os concentrados utilizados neste trabalho, obt_e ve-se os seguintes fatores de conversão:

$$f(s_1) = \frac{100}{n_{s_1}^o} = \frac{100}{16,003 \times 10^{-3}}$$

$$f(s_1) = 6,2488 \times 10^3$$

$$f(s_2) = \frac{100}{n_{s_2}^o} = \frac{100}{15,614 \times 10^{-3}} = 6,4045 \times 10^3$$

$$f(s_3) = \frac{100}{n_{s_3}^o} = \frac{100}{15,458 \times 10^{-3}}$$

$$f(s_3) = 6,4691 \times 10^3$$

Cálculo dos moles %

Sendo V (cc), o volume de EDTA 0,025N gasto em cada titulação, o nº de moles de scheelita convertida é obtido pela expressão:

$$n_s = V(\text{cc}) \times 9,375 \times 10^{-3} \quad (22)$$

e os moles % são calculados pela expressão:

$$n_s \% = f(s) \times V(\text{cc}) \times 9,375 \times 10^{-3} \quad (23)$$

portanto, para os concentrados com diâmetros iguais a 68 μ , 115 μ e 163 μ , tem-se:

$$n_{s_1} \% = 58,583 V(\text{cc}) \quad (24)$$

$$n_{s_2} \% = 60,042 V(\text{cc}) \quad (25)$$

$$n_{s_3} \% = 60,648 V(\text{cc}) \quad (26)$$

$$X_s = \frac{n_s \%}{100} \quad (27)$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GONÇALVES DE OLIVEIRA, WASHINGTON. Notas sobre o tungstênio. Jornal Horizonte, J.Pessoa, 1977,V.3, P-7-13
2. ZADRA, J.B. - Milling and Processing Tungsten. Bureau of Mines Information Circular 7912, P.99-103, 1959.
3. TRAJANO, R.B., JÚNIOR H.J. e BRUNO J.B. - Scheelita - Concentração e purificação. 1º Congresso Latino-Americano de Mineralogia. S.Paulo, Setembro, 1970.
4. SEVRYUKOV N., KUFMIN, B. - General Metallurgy Peace Publishers, Moscou.
5. WESSEL F.W. e McClain R.S. - An Investigation of some variables in the treatment of scheelite with soda ash. Bureau of Mines Report of Investigation 5280, dezembro 1956.
6. ZELIKMAN. A.N. e KREIN, O.E. - Metallurgy of Rare Metals, Oldbourne Press, London (1966).
7. HABASKI. FATHI - Principles of Extractive Metallurgy vol. 2, Hidrometallurgy, Gordon and Beach, New York, 1970.
8. LI, K.C. - Chemical Processing Tungsten Ores and Concentrates. Journal of Metals V.14 nº 6, junho 1962, P. 413-417.
9. GOW, W.A, e VEZINA, J.A. - A New Way to Tungsten. Engineering and Mining Journal, Vol. 171, nº 7, julho 1970.
10. VEZINA, J.A. e GOW, W.A. - Continuous Process for Production of High-purity Tungstic Trioxide from scheelite. In Advances in Extractive Metallurgy (London: Institution of Mining and Metallurgy, 1967, P.759-75.

11. FORWARD, FRANK A. e VIZSOLYI A. - Ethilene Glycol Leach Process for Producing High Purity Tungstic Acid from Tungsten Ores. Internation Mineral Processing Congress, Londres 1963.
12. SMITH, R.L. - The Sequestration of Metal. Chapman and Hall, London, 1959, P.83-4.
13. PAYNE C.M. - The Extraction of Tungsten Values from Scheelite Ores Using a sequestering agent. New Zeland Journal of Science, Vol. 12, Março 1969, P.13-26.
14. MEERÇOI, G.A. e PABIOK, R.A. - Study of Heterogeneous Reactions with application of Grinding and Mixing (acid decomposition of Scheelite) Zurnal Neorganicheskoi Ximie, 1957, Vol 2, P. 1377-82.
15. VEZINA, J.A. e GOW, W.A. - A Process for Preparing Tungsten Trioxid of High Purity from Canadian Scheelite Concentrates. The Canadian Mining and Metallurgical Bulletin for, Montreal, december 1966, P-1418-22.
16. OLIVEIRA, JOSÉ FARIAS. - Cinética de Lixiviação da Scheelite com Ácido Clorídrico. Tese de Mestrado, PUC, Rio de Janeiro, dezembro 1972.
17. WALAS, STANLEY M. - Reaction Kinetcs for Chemical Engineers, International Student Edition. University of Kansas, Tokyo 1979. P. 35-38.
18. MEMÓRIA, JOSÉ MARIA P. - Curso de Estatística Aplicada à Pesquisa Científica. Escola Científica. Escola de Veterinária, Universidade Federal de Minas Gerais- Belo Horizonte, 1972, P. 112 -17.