

Série Tecnologia Mineral

Análise termodinâmica da solubilização de lantânio, neodímio e tório na lixiviação ácida da monazita

Felipe Ramalho Pombo

Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

**Análise Termodinâmica da Solubilização de Lantânio,
Neodímio e Tório na Lixiviação Ácida da Monazita**

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Michel Miguel Elias Temer Lulia

Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES

Gilberto Kassab

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia, Inovações e
Comunicações

Elton Santa Fé Zacarias

Secretário-Executivo

Paulo Roberto Pertusi

Diretor de Gestão das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais
da Secretaria Executiva

Luiz Henrique da Silva Borda

Coordenador-Geral das Unidades de Pesquisa e Organizações
Sociais

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Fernando Antonio Freitas Lins

Diretor

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais

Claudio Luiz Schneider

Coordenador de Processos Minerais

Durval Costa Reis

Coordenador de Administração

Robson de Araújo D'Ávila

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Coordenador de Apoio Tecnológico às Micro e Pequenas Empresas

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

ISSN 0103-7382

ISBN -978-85-8261-061-9

STM - 95

Análise Termodinâmica da Solubilização de Lantânio, Neodímio e Tório na Lixiviação Ácida da Monazita

Felipe Ramalho Pombo

Engenheiro Metalúrgico, D.Sc. Programa de Planejamento Energético da COPPE/UFRJ. Bolsista PCI do CETEM/MCTIC.

Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos

Eng. Químico, MSc, Eng. Metalúrgica e Materiais, Pesquisador Titular do CETEM/MCTIC.

CETEM/MCTIC

2016

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

Marisa Bezerra de Mello Monte

Editora

Claudio Luiz Schneider

Subeditor

CONSELHO EDITORIAL

Arnaldo Alcover Neto (CETEM), Fernando A. Freitas Lins (CETEM), Regina Coeli C. Carrisso, (CETEM), Reiner Neumann (CETEM), Ronaldo Luiz C. dos Santos (CETEM), Achilles Junqueira B. Dutra (UFRJ), Antonio E. Clark Peres (UFMG), José Aury de Aquino (CDTN), José Farias de Oliveira (UFRJ), Lino R. de Freitas (CVRD), Luciano Tadeu da S. Ramos (CVRD), Mário Rui M. Leite (IGM-PORTUGAL) e Mauício L. Torem (PUC-RIO).

A Série Tecnologia Mineral publica trabalhos na área minerometalúrgica. Tem como objetivo principal difundir os resultados das investigações técnico-científicas decorrentes dos projetos desenvolvidos no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Valéria Cristina de Souza

Coordenação Editorial

Editoração Eletrônica

Revisão

Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos

Pombo, Felipe Ramalho

Análise termodinâmica da solubilização de lantânio, neodímio e tório na lixiviação ácida da monazita / Felipe Ramalho Pombo [et al.]. __Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2016.

49p.: il. (Série Tecnologia Mineral, 95)

1. Hidrometalurgia. 2. Termodinâmica. 3. Lixiviação. 4. Terras-Raras. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Pombo, Felipe Ramalho. III. Santos, Ronaldo Luiz Corrêa. IV. Título. V. Série.

CDD – 669.0283

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVO	10
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3.1 Lixiviação Ácida da Monazita	12
3.2 Lixiviação Alcalina da Monazita	16
4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	18
4.1 Principais Grandezas Físico-Químicas Consideradas: Entalpia, Entropia e Energia Livre de Gibbs	18
5 METODOLOGIA	24
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
6.1 Diagramas de <i>Pourbaix</i> a 25 e 90°C para Sistemas com Lantânio e Neodímio	25
6.2 Diagramas de <i>Pourbaix</i> a 25 e 90°C para Sistemas com Tório	32
6.3 Interpretação Termodinâmica do Sistema de Lixiviação da Monazita com Àcido Sulfúrico	36
7 CONCLUSÕES	43
8 AGRADECIMENTOS	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

RESUMO

O processamento clássico da monazita para a extração de terras-raras inicia, em geral, com uma sequência de processos físicos de concentração. Posteriormente são aplicados tratamentos químicos sequenciais, usando álcalis e ácidos ou ácidos diretamente, para solubilizar esses elementos. O objetivo desse trabalho, o qual é um extrato de um relatório de atividades, que ora vem sendo elaborado no âmbito do projeto PROTERRARAS, é avaliar a influência da temperatura na suscetibilidade das reações de solubilização de lantânio, neodímio e tório da monazita, usando o ácido sulfúrico. O *software* HSC *Chemistry* foi utilizado para elaborar os diagramas Eh-pH a partir de sistemas aquosos com os elementos mencionados. Os valores de entalpia de reação foram usados para elaborar os gráficos da energia livre de Gibbs, correspondentes à solubilização de lantânio e de neodímio, em função da temperatura. Os diagramas Eh-pH a 25 e a 90°C mostraram as regiões de estabilidade das fases aquosa e sólida dos elementos lantânio, neodímio e tório com fosfato e sulfato. Os gráficos da energia livre de Gibbs e da variação da entalpia, para os elementos lantânio e neodímio ajudaram a melhor entender a influência da temperatura na dissolução desses elementos com ácido sulfúrico, permitindo prever que há possibilidade de se utilizar condições menos enérgicas do que as tradicionalmente empregadas para a sua solubilização, a partir da monazita.

Palavras-chave

Hidrometalurgia, termodinâmica, lixiviação, terras-raras

ABSTRACT

The traditional processing of monazite to the extraction of rare-earths begin, in general, with a sequence of physical processes for concentration. Posteriorly are applied sequential chemical treatments, using alkalis and acids or acids directly to solubilize these elements. The objective of this study, which is an extract of an activity report which is been developed in the context of the PROTERRARAS project, is to assess the influence of temperature in the susceptibility of the lanthanum, neodymium and thorium solubilization reactions from monazite using the sulfuric acid. For this purpose, the HSC Chemistry software was used to elaborate the Eh-pH diagrams from the aqueous systems with the mentioned elements. The reaction enthalpy values were used to develop the graphs of Gibbs free energy, corresponding to the solubilization of lanthanum and neodymium, as a function of temperature. The Eh-pH diagrams at 25 and 90 °C indicate the regions of stability of the aqueous and solid species of the elements lanthanum, neodymium and thorium with phosphate and sulfate. The graphics of the Gibbs free energy and the change in enthalpy, for the lanthanum and neodymium elements, helped to better understand the influence of temperature on the dissolution of these elements with sulfuric acid, allowing predict that the possibility of using less energetic conditions than those traditionally for its solubilization, from monazite.

Keywords

Hydrometallurgy, thermodynamics, leaching, rare earths

1 | INTRODUÇÃO

Este trabalho visa apresentar um extrato das atividades de pesquisa realizadas durante o projeto “Avaliação termodinâmica e tecnológica da lixiviação de minérios e concentrados contendo terras-raras”, no período de 11 (onze) meses, estando incluído no projeto PROTERRARAS e sendo integrante do Programa de Capacitação Institucional do Centro de Tecnologia mineral - CETEM.

O projeto PROTERRARAS se trata de um projeto maior estruturante que atende a uma demanda do MCTIC denominada “apoio à retomada da pesquisa e do desenvolvimento tecnológico e inovação na área de terras-raras no Centro de Tecnologia Mineral”. Portanto, identificam-se como fundamentais a execução das seguintes ações pelo CETEM: a retomada da formação de recursos humanos e da capacitação da infraestrutura laboratorial e executar pesquisas e desenvolvimento tecnológico no processamento das terras-raras.

O trabalho está estruturado como segue: a seção 1 apresenta a introdução; a seção 2 descreve o objetivo; a seção 3 diz respeito à revisão bibliográfica sobre a lixiviação da monazita; a seção 4 se refere aos fundamentos teóricos das principais grandezas físico-químicas consideradas: Entalpia, Entropia e Energia Livre de Gibbs; a seção 5 mostra a metodologia do trabalho; a seção 6 apresenta os resultados e discussões, onde são contemplados os diagramas de *Pourbaix* a 25 e a 90°C para sistemas com lantânio, neodímio e tório, enquanto que para o lantânio e o neodímio são apresentados os gráficos da dependência da energia livre de Gibbs, da entalpia e da entropia para melhor entender a influência da temperatura na lixiviação desses elementos com o ácido sulfúrico, a partir da monazita.

A seção 7 se refere às conclusões; a seção 8 traz os agradecimentos; enquanto ao final são apresentadas as referências bibliográficas.

2 | OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi realizar uma análise termodinâmica para se avaliar a espontaneidade das reações de solubilização do lantânio, do neodímio e do tório na lixiviação da monazita com o ácido sulfúrico. Para a referida análise foram utilizados os diagramas Eh-pH dos sistemas com lantânio, neodímio e tório, numa faixa de temperatura entre 25 e 90°C, para identificar algumas das possibilidades de formação de espécies solúveis e/ou compostos desses elementos. No tocante à avaliação da tendência de solubilização, foram calculadas as variações da Energia Livre de Gibbs, da Entalpia e da Entropia das reações dos elementos acima citados numa ampla faixa de temperatura (25-300°C).

3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os elementos de terras-raras (ETR) são relativamente abundantes na crosta terrestre, estando presentes em aproximadamente 200 minerais. Podemos citar como sendo os mais importantes economicamente, até então., a bastnaesita, a monazita, as argilas de adsorção e a xenotima (GUPTA & KRICHNAMURTHY, 1992).

Os ETR são classificados, usualmente, em dois subgrupos: a fração leve ou subgrupo do cério (terras céricas), compreendendo os elementos de números atômicos 57 a 63 (La a Eu), e a fração pesada ou subgrupo do ítrio (terras ítricas). Neste último subgrupo estão contidos os elementos de números atômicos 64 a 71 (Gd a Lu), além do próprio ítrio.

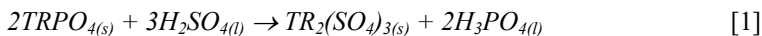
De acordo com Panda *et al.* (2014), existem dois métodos que têm sido utilizados classicamente, em escala industrial, para o processamento químico de concentrados de monazita e/ou xenotima: a rota alcalina, com hidróxido de sódio, e a rota ácida, com ácido sulfúrico. Segundo o autor acima, NaOH 50% (em m/v) solubiliza 99,99 % de fosfato em 170 °C, em condições de densidade da polpa de 100 g/L em 4 h. A cinética de lixiviação do fosfato se ajustou bem com o modelo “controle químico da reação”, ou seja, $1 - (1 - X)^{1/2} = k_c t$, $E_a = 58,04$ kJ/mol. Em seguida, a mistura de hidróxido de terras-raras foi lixiviada com 6 N de HCl a 90 °C, na condição de 60 g/L de densidade da polpa por 2 h para recuperar aproximadamente 95 % de elementos de terras-raras da mistura de hidróxidos.

3.1 | Lixiviação Ácida da Monazita

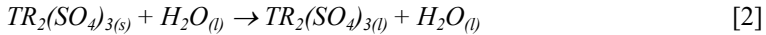
Por outro lado, há citações de que com o tratamento ácido, dependendo da razão quantidade de ácido/minério, da temperatura e da concentração do ácido, tanto o tório como as terras-raras podem ser total ou seletivamente solubilizados para, então, as terras-raras serem posteriormente recuperadas da solução (GUPTA & KRICHNAMURTHY, 2004).

O processo de recuperação de terras-raras baseado na precipitação dos seus sulfatos duplos com Na tem encontrado crescente aplicação industrial. Sulfatos duplos de ítrio e de terras-raras pesadas são bastante solúveis e solubilizam junto com o tório. Mesmo no processo de neutralização, ítrio e terras-raras pesadas são precipitados junto com tório como um composto básico. Entretanto, as terras-raras são recuperáveis da fração do tório por meio de extração por solventes, com o objetivo principal de purificação de tório e urânio, tal como praticado pela indústria nuclear (GUPTA & KRICHNAMURTHY, 2004).

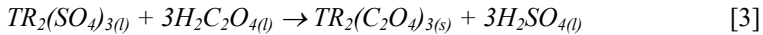
Uma das mais usadas rotas ácidas de lixiviação é realizada em duas etapas: digestão por meio de calcinação (*roasting* ou *baking* sulfúrica seguida da dissolução da massa reacional com água. O concentrado de monazita (e/ou xenotima) previamente moído é adicionado a uma solução de ácido sulfúrico concentrado (93-98%). A relação usada em ambos os processos, em termos da massa de ácido sulfúrico, varia em torno de um valor médio de 2:1, equivalendo, em geral, a um excesso estequiométrico de ácido de aproximadamente 200%. A reação é exotérmica e a temperatura é mantida entre 200 a 230°C. O tempo de reação pode variar entre 2 e 24 horas. A xenotima (e/ou monazita) é, desta forma, convertida em sulfato anidro de TR e ácido fosfórico, conforme representado pela equação [1]:



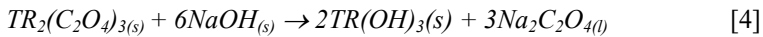
O sulfato de TR é então lixiviado com água, de acordo com a equação [2], sendo solubilizado e separado do resíduo insolúvel (zirconita, sílica, cassiterita e outros minerais insolúveis) por filtração.



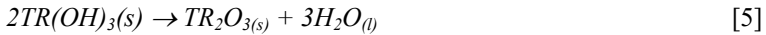
Após a lixiviação descrita acima, o ácido oxálico poderá ser adicionado para a precipitação de oxalato de TR, conforme a equação [3]:



A etapa seguinte de recuperação consiste na caustificação do oxalato precipitado. Esta reação é conhecida como metátase (equação [4]):



A seguir ocorre a calcinação do hidróxido, onde o mesmo é desidratado formando óxido (equação [5]) (RIBEIRO, 2014):



O tório que permaneceu em solução após a precipitação dos oxalatos pode ser recuperado por extração por solventes, cabendo ressaltar que o tipo de ácido usado na lixiviação determinará o tipo de solvente selecionado para extração. Portanto, o ácido nítrico será utilizado para a dissolução quando o solvente disponível para extração for o tributilfosfato (TBP), pois apenas os nitratos podem formar complexos neutros com o TBP. Outros agentes de extração de TRs e Th, como por exemplo o ácido 2-etilhexil fosfônico (HDEHP), permitem a extração de complexos iônicos contendo TRs, a partir de soluções de ácido clorídrico (RIBEIRO, 2014).

Como já mencionado, o tório, assim como o urânio, devem ser recuperados seletivamente da solução, pois consistem em impurezas. Lapidus & Doyle (2015), entretanto, estudaram a possibilidade de

fazer a lixiviação seletiva de tório e urânio de monazita, usando oxalato de amônio em temperaturas próximas a ambiente variando o pH, o tamanho de partícula, a concentração de fosfato e de oxalato e a temperatura. O estudo termodinâmico mostrou que a presença de ânions fosfato restringiu a solubilidade de ambos elementos, e que a solubilidade de tório também diminuiu com a formação de oxalato de tório sólido em $\text{pH} < 3$.

Abreu & Moraes (2010) realizaram um estudo de lixiviação direta ácida de monazita seguida de precipitação para extração de TRs, nas seguintes condições: agente de precipitação (NaCl , Na_2SO_4 , NaOH); quantidade de reagente na precipitação e TR (1,5 até 11 vezes a quantidade estequiométrica); e tempo de reação entre 0,5 e 3 horas. Na_2SO_4 foi o agente de precipitação mais eficiente, sendo obtido um percentual de recuperação de terras-raras de 91,2%.

Com relação à lixiviação com ácido nítrico, Stone *et al.* (2016) realizaram um estudo comparando a pré-lixiviação de concentrados de fosfatos de terras-raras com os ácidos perclórico, clorídrico, nítrico e fosfórico. Foi estudada uma amostra de fluorapatita, que em geral está associada a outros minerais de terras-raras tais como a monazita.

Segundo os mesmos autores, o objetivo da etapa de pré-lixiviação de concentrados ou minérios é remover o cálcio que interfere na liberação de elementos de terras-raras no *baking* ácido devido à precipitação de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Contudo, resultados de estudos anteriores na pré-lixiviação de alguns concentrados usando-se os ácidos clorídrico e nítrico mostraram que quantidades significativas de terras-raras também são solubilizadas o que é um fato indesejado.

Outros estudos obtiveram na pré-lixiviação com ácido nítrico a dissolução de 97% e de 94% para cálcio e fósforo, respectivamente, enquanto a extração de terras-raras leves (La, Ce, Pr e Nd) foi de 40%. Foram usadas as seguintes condições: densidade da polpa (% de sólidos

em peso/peso - 38; temperatura - 22-60°C; concentração de ácido - 54% em peso/peso. Os resultados do trabalho de Stone *et al.* (2016) apresentaram alta taxa de lixiviação de cálcio e fosfato com HClO_4 , HCl e HNO_3 , mas baixa taxa de lixiviação com H_3PO_4 . Elevadas eficiências de lixiviação de cálcio, de fosfato e de fluoreto e de outros íons metálicos são consistentes com a formação de espécies complexas de fosfato e fluoreto em solução. Os elementos de terras-raras presentes nesse resíduo concentrado mostraram eficiências de lixiviação mais elevadas com HClO_4 , HCl e HNO_3 .

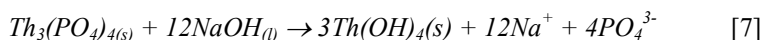
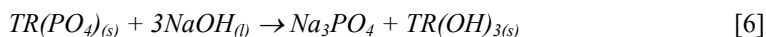
Outros pesquisadores usaram o ácido nítrico para a dissolução de monazita e outros metais associados de apatitas (fosforitos) contendo monazita. O ácido nítrico foi mais eficiente para lixiviar elementos de terras-raras de fosforitos do que o ácido sulfúrico (KUMARI *et al.*, 2015).

Ainda de acordo com Kumari *et al.* (2015), durante a lixiviação, o ferro e o fósforo permanecem no resíduo devido à formação de complexos de fosfato férrico que são pouco solúveis em ácido nítrico. Uma recuperação de terras-raras de 87-90% foi obtida durante a lixiviação em autoclave na faixa de temperatura de 180-220°C. A lama resultante deve ser filtrada visando separar a torta contendo concentrado de nióbio para posterior processamento. O filtrado foi tratado com carbonato de sódio para precipitar o concentrado de terras-raras para posterior tratamento visando produzir sais puros de terras-raras.

3.2 | Lixiviação Alcalina da Monazita

O primeiro desenvolvimento prático do tratamento com soda cáustica para o processamento de terras-raras é atribuído a Rhoden e Peltier (1957). Um outro trabalho de referência foi conduzido no *Battelle Memorial Institute*, segundo Gupta & KRICHNAMURTHY (2004).

Uma outra referência cita que na rota alcalina, o concentrado de monazita e/ou xenotima finamente moído é adicionado a uma solução concentrada de hidróxido de sódio, de acordo com as equações [6] e [7]. A temperatura de reação é mantida entre 200 e 300°C para a xenotima e 140 e 160°C para a monazita, por um período de três a nove horas. Nessa rota, o fósforo é solubilizado na forma de fosfato trissódico, um dos maiores atrativos do uso industrial desse método (RIBEIRO, 2014).



Dependendo do grau de seletividade da lixiviação, os elementos de terras-raras podem ser cristalizados ou submetidos a outras etapas de purificação, como a extração por solventes. Caso o material tenha se submetido à dissolução com ácido sulfúrico, poderá ser realizada a precipitação por meio da formação de sais duplos de sulfato de sódio de terras-raras (RIBEIRO, 2014)

Outros autores consideram que para o melhor endendimento dos fatores que afetam a lixiviação de minérios e/ou concentrados de terras-raras, existe uma ferramenta importante que consiste na elaboração dos diagramas Eh-pH (ou diagramas de *Pourbaix*). Estes diagramas apresentam as regiões de estabilidade dos cátions metálicos em solução e das espécies sólidas presentes no sistema. KIM & Osseo-Asare (2012) mostraram os diagramas Eh-pH para o sistema Th-,La-,Nd-,Ce-, (PO_4) - (SO_4) - H_2O a 25°C, que foram traçados com o

auxílio do *software* HSC versão 5.0. Os diagramas para os sistemas M-H₂O mostraram que hidróxidos de terras-raras se formam em soluções alcalinas (pH > 7,5).

Para os sistemas M-PO₄, a amplitude da região de estabilidade de um dado composto TRPO₄ foi citada como sendo muito dependente do grau de cristalinidade do material. Essa acertiva poderi ser comprovada mediante a comparação dos diferentes valores dos produtos de solubilidade desses compostos. Com relação ao sistema M-PO₄-SO₄ pode-se observar a formação de complexos solúveis de metal-sulfato e sulfatos insolúveis em regiões relativamente ácidas (KIM & OSSEO-ASARE, 2012).

Seguindo esta mesma linha de raciocínio apresenta-se adiante a metodologia usada nesse trabalho para traçar os diagramas Eh-pH, assim como calcular a energia livre de Gibbs, e entalpia e a entropia, buscando melhor entender os processos de lixiviação da monazita e a interrelação entre alguns elementos de terras-raras e tório.

4 | FUNDAMENTOS TEÓRICOS

4.1 | Principais Grandezas Físico-Químicas Consideradas: Entalpia, Entropia e Energia Livre de Gibbs

A Energia Livre de Gibbs (ou função de Gibbs) é definida da seguinte forma (LOWER, 2016):

$$G = H - TS, \quad [8]$$

onde H é a Entalpia (em J/mol), T é a temperatura (em K) e S é a entropia do sistema (em J/mol.K). H, T e S são funções de estado. Portanto, G também é. Desse modo, para qualquer mudança no estado, tem-se a seguinte relação:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [9]$$

Deseja-se incorporar, na equação acima, a mudança global de entropia ΔS_{total} , que é o critério para definir o que seria uma mudança espontânea de um dado estado. Inicia-se com a definição (LOWER, 2016):

$$\Delta S_{total} = \Delta S_{viz} + \Delta S_{sis}, \quad [10]$$

onde ΔS_{viz} é a mudança de entropia da vizinhança e ΔS_{sis} é a mudança de entropia do sistema, propriamente dita.

Deseja-se, então, tirar o termo ΔS_{viz} . Já que as reações sendo de caráter exotérmicas ou endotérmicas, serão acompanhadas por um fluxo de calor q_p através da fronteira do sistema. A mudança de entalpia da reação ΔH é o fluxo de calor para dentro do sistema a partir das vizinhanças (LOWER, 2016). Portanto, $\Delta S_{viz} = -q_p/T = -\Delta H/T$. Reescrevendo a equação (10):

$$\Delta S_{total} = (-\Delta H/T) + \Delta S_{sis}, \quad [11]$$

que é equivalente a:

$$-T\Delta S_{total} = \Delta H - T\Delta S_{sis}. \quad [12]$$

Como $-T\Delta S_{total}$ é igual a ΔG , tem-se a equação [9], que define a mudança de energia livre de Gibbs para um dado processo.

A energia livre e , portanto, a espontaneidade de uma reação, depende das mudanças de entalpia e entropia de uma reação. Pode-se mencionar que as reações serão classificadas como “motriz de energia” ou “motriz de entropia” dependendo de se o termo ΔH ou se o termo $T\Delta S$ predomina. Entretanto deve-se lembrar que quando se calcula ΔS_{total} , por meio dessa equação o que se expressa é um único critério para mudança espontânea de estado com relação a uma determinada relação. Logo, a Função Gibbs (G) diminuirá em qualquer processo ocorrendo à temperatura e pressão constantes, sendo acompanhado por uma mudança global na entropia sempre que acontecer uma reação espontânea (LOWER, 2016).

A função entalpia é definida pela fórmula:

$$H = U + PV, \quad [13]$$

onde U é a Energia Interna (em J), P é a pressão (em Pa) e V é o volume (em m^3) (ADAMIAN & ALMENDRA, 2002).

Na maioria dos casos se está interessado na variação de entalpia que um dado sistema sofre, ao passar por uma transformação que o leva de um estado A para um estado B. Desta forma, convencionou-se que a entalpia dos elementos químicos puros, em seu estado mais estável, a 298,15 K e 1 atm de pressão, é igual a zero (ADAMIAN & ALMENDRA, 2002).

Segundo MACEDO (1981), a função entropia é expressa pela segunda lei da termodinâmica, cujo enunciado pode ser o seguinte: “Todo o

sistema tem uma função de estado extensiva, a entropia do sistema, que pode ser definida a menos de uma constante arbitrária. A variação infinitesimal de entropia de um sistema (dS) satisfaz sempre à desigualdade:

$$dS \geq dq/T, \quad [14]$$

onde dq é a quantidade de calor trocada entre o sistema e o exterior e T é a temperatura absoluta do sistema. O sinal de igualdade só vale nas transformações infinitesimais reversíveis, enquanto o sinal de maior vale em qualquer transformação não-reversível.” (MACEDO, 1981).

Num processo isobárico, a variação de entropia é dada pela seguinte relação:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \quad [15]$$

onde C_p é a capacidade calorífica do sistema a p constante e T é a temperatura (MACEDO, 1981).

A função Gibbs tem a utilidade fundamental de ser a única variável que determina se uma dada mudança química é termodinamicamente possível. Dessa forma, se a energia livre dos reagentes é maior que a dos produtos, a entropia global aumentará, quando a reação acontecer e, então, a reação tenderá a ocorrer espontaneamente. Ou, se ao invés disso a energia livre dos produtos excede a dos reagentes, então a reação não acontecerá na direção escrita, mas tenderá a proceder na direção inversa.

Uma importante consequência do caminho descendente da energia livre é que uma vez ela alcance seu mínimo valor possível, a mudança global chega a um impasse, o que representa o estado do equilíbrio químico.

Essas relações são sintetizadas como segue:

$\Delta G < 0$: reação procede espontaneamente para a direita: $A \rightarrow B$.

$\Delta G < 0$: reação procede espontaneamente para a esquerda: $A \leftarrow B$.

$\Delta G = 0$: a reação está em equilíbrio; as quantidades de A e B permanecem inalteradas, isto é, não acontece a reação.

A influência da temperatura (LOWER, 2016)

Considerando-se a condição para acontecer mudança espontânea:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0, \quad [16]$$

torna-se, portanto, evidente aparente que a dependência de ΔG com a temperatura depende quase inteiramente da mudança de entropia associada ao processo.

Existem quatro possibilidades que regulam a influência da temperatura com relação à espontaneidade de um processo, dependendo dos sinais respectivos de ΔH e ΔS , conforme a seguir:

1) $\Delta H < 0$ e $\Delta S > 0$. Os termos ΔH e $T\Delta S$ serão negativos, e então ΔG será negativo independentemente da temperatura. Assim, uma reação exotérmica cuja entropia aumenta será espontânea em todas as temperaturas.

2) $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$. Se a reação for suficientemente exotérmica pode forçar ΔG negativo somente em temperaturas abaixo de $|\Delta S| < |\Delta H|$. Isso significa que existe uma temperatura $T = \Delta H/\Delta S$ na qual a reação estará em equilíbrio; a reação somente procederá espontaneamente abaixo dessa temperatura.

3) $\Delta H > 0$ e $\Delta S > 0$. O aumento de entropia deve sobrepor a desvantagem de um processo endotérmico tal que $|T\Delta S| > |\Delta H|$. Já que o efeito da temperatura é ampliar a influência de um ΔS positivo, o processo será espontâneo em temperaturas acima de $T = \Delta H/\Delta S$.

4) $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$. Nestas condições, a reação não ocorrerá espontaneamente em nenhuma temperatura.

Em resumo considera-se para o cálculo da energia padrão de Gibbs as seguintes definições conforme a seguir:

Energia Livre de Gibbs padrão (LOWER, 2016)

Consideram-se as seguintes definições:

- **Gases:** pressão parcial de 1 atmosfera;
- **Líquidos puros:** o líquido sob uma pressão (hidrostática) de 1 atm;
- **Solutos:** uma concentração efetiva de 1 mol L^{-1} (1 mol dm^{-3});
- **Sólidos:** o sólido puro sob pressão de 1 atm;
- Não existe realmente nenhuma “temperatura padrão”, mas devido à maioria das tabelas termodinâmicas listarem valores para 298,15 K (25 °C), esta temperatura é usualmente implícita;
- Estas mesmas definições se aplicam a entalpias padrões e energias internas;
- Não deve-se confundir esses estados termodinâmicos padrões com a “temperatura e pressão padrão” amplamente empregada em cálculos de lei de gás.

Assim, a energia Livre padrão de formação é obtida combinando-se a entalpia padrão de formação e a entropia padrão (Eq. [17]):

$$\Delta G_f^\circ = \Delta H_f^\circ - T\Delta S_f^\circ \quad [17]$$

e então determina-se a Energia Livre padrão da reação de acordo com a expressão abaixo:

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta G_{f(\text{produtos})}^\circ - \sum \Delta G_{f(\text{reagentes})}^\circ \quad [18]$$

5 | METODOLOGIA

Para a análise termodinâmica foram levantados dados da literatura de forma a construir diagramas de estabilidade das espécies de lantânio, de neodímio e de tório durante o processo de lixiviação das terras-raras. Os valores de energia livre de formação e reacionais, entre outros parâmetros termodinâmicos, nesse caso específico para elementos/compostos de Terras-raras (ETR), serão muito úteis nas investigações e previsões com relação aos processos de lixiviação.

A termodinâmica dos processos de lixiviação foi estudada, usando diagramas Eh-pH assim como gráficos das variações de Energia Livre de Gibbs (ΔG°) e de Entalpia (ΔH°) com a temperatura dos sistema de lixiviação com o ácido sulfúrico. Foi utilizado o programa aplicativo *HSC Chemistry for Windows*, da Outokumpu Oy (Finlândia), em sua forma licenciada ao Centro de Tecnologia Mineral - CETEM/MCTIC, e outras bases da literatura, para a coleta de dados e para fazer a avaliação termodinâmica.

Os diagramas Eh-pH apresentam, em um plano definido pelos eixos Eh e pH, as espécies aquosas dominantes e as fases sólidas estáveis de uma dado sistema resultante da lixiviação. Em um diagrama desse tipo, a área de estabilidade sólida está relacionada diretamente à condição de saturação da solução. As espécies aquosas dominantes colocadas nos respectivos gráficos podem fornecer informações que são fundamentais para entender melhor os processos de solubilização, mas também de sorção e de formação dos colóides (NIAIST, 2005).

Conforme já mencionado, para o traçado dos diagramas Eh-pH utilizou-se o *software HSC Chemistry*, versão 4. A sua utilização ocorre combinando-se o elemento principal da reação, neste caso essencialmente os elementos lantânio e neodímio, assim como o tório, com os elementos secundários participantes das reações. Por exemplo, no caso de um diagrama para o sistema metal-água-sulfato, combina-se o elemento metálico com os elementos H, O e S.

6 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 | Diagramas de *pourbaix* a 25 e a 90°C para Sistemas com Lantânio e Neodímio

La-H₂O

A Figura 1 apresenta os diagramas Eh-pH para o sistema La-H₂O a 25 e a 90°C. Como pode ser observado, a região de estabilidade do La³⁺ diminui com o aumento da temperatura, enquanto a região de estabilidade do La(OH)₃ inicia em pH 7 a 25°C. No entanto, na temperatura de 90°C essa faixa inicia em torno do pH 4 sendo mantido entretanto na mesma faixa de Eh que corresponde a -2,4 V vs. EPH.

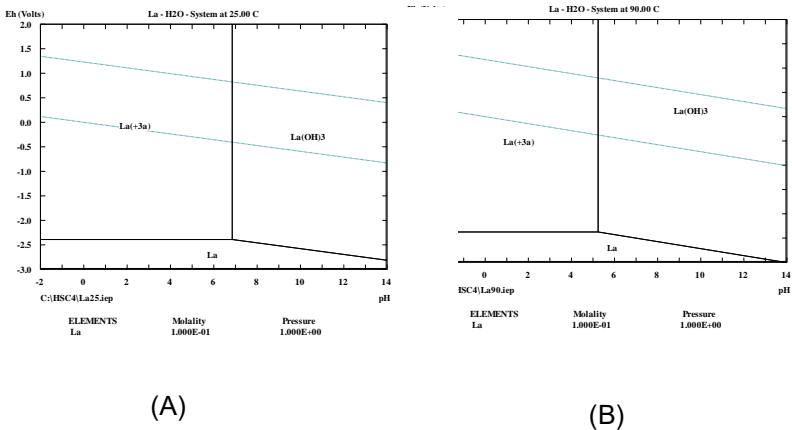


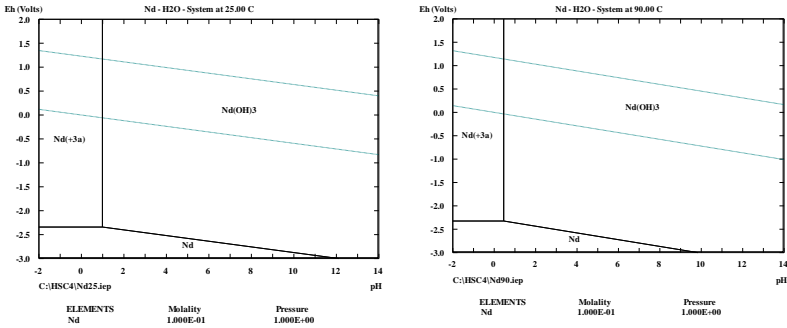
Figura 1. Diagramas Eh-pH para o sistema La-H₂O, com [La] = 10⁻¹ M. (A) 25 °C. (B) 90°C.

Os diagramas da Figura 1A (sistema La-H₂O a 25 °C) estão em consonância com aqueles apresentados no trabalho de Kim & Osseo-Asare (2012), cabendo ressaltar que o pH para a formação do La(OH)₃ foi maior neste trabalho, estando em torno de 8.

Nd-H₂O

A Figura 2 mostra os diagramas Eh-pH para o sistema Nd-H₂O a 25 e a 90°C. Observa-se a diminuição da região de estabilidade do Nd³⁺ com o aumento de temperatura, que se situava numa região de Eh correspondente a -2,3 Volts vs. eletrodo padrão de hidrogênio (V vs. EPH) e 2,0 V vs. EPH, enquanto a faixa de pH variava de -2 a 1 à temperatura de 25°C. A 90°C, entretanto, observa-se que houve a diminuição da região de estabilidade do Nd elementar e o aumento da região de formação do Nd(OH)₃ em regiões de pH de domínio fortemente ácido, em torno de 1.

No caso do sistema Nd-H₂O a 25 °C (Figura 2A) nota-se que há uma grande diferença no pH onde inicia a precipitação do Nd(OH)₃ com relação ao trabalho de Kim & Osseo-Asare (2012). Nesse trabalho de Kim & Osseo-Asare (2012) a precipitação do Nd(OH)₃ é referida como ocorrendo em uma faixa de pH alcalino (aproximadamente 7,5). Essa diferença pode ser atribuída à diferentes concentrações iniciais de Nd na solução e, por conseguinte, nos produtos de solubilidade. No trabalho de Kim & Osseo-Asare (2012) a concentração de Nd foi de 10⁻³, enquanto nesse estudo foi utilizada a concentração de 10⁻¹.



(A)

(B)

Figura 2. Diagramas Eh-pH para o sistema Nd-H₂O, com [Nd] = 10⁻¹ M. (A) 25 °C. (B) 90°C.

Brookins (1983) apresentou um estudo mostrando que a distribuição de elementos de terras-raras no ambiente do oceano pode ser explicada em termos de diagramas Eh-pH. Este autor calculou dados empíricos para as espécies de elementos de terras-raras a partir da literatura, para complementar os dados experimentais disponíveis.

Observa-se a precipitação do hidróxido de terras-raras no trabalho de Brookins (1983), para o caso do lantânio em pH 11, cabendo mencionar que foi utilizada uma atividade de 10⁻⁶ para o íon La³⁺. A partir desse trabalho se pode melhor entender porque a região de estabilidade de formação do Nd(OH)₃ encontrada nesse nosso trabalho foi diferente daquela verificada por Kim & Osseo-Asare (2012).

La-SO₄-H₂O

A Figura 3 mostra os diagramas Eh-pH para o sistema La-SO₄-H₂O a 25 e a 90°C. Nota-se o surgimento da região de estabilidade do sulfato de lantânio (La₂(SO₄)₃) a 25°C, numa faixa de Eh de 0,25 a 0 V *vs.* EPH e na faixa de pH de 4,5 e 8,5. Entretanto, essa região não aparece no diagrama a 90°C, provavelmente devido à menor solubilidade do La₂(SO₄)₃ com o aumento de temperatura, tal como referiu Alcídio Abrão (1994), como sendo uma propriedade específica para os sulfatos de terras-raras e seus sulfatos duplos formados com elementos alcalinos em soluções aquosas, em temperaturas mais elevadas. Além disso, observa-se o aumento da região de estabilidade do La(OH)₃ com o aumento da temperatura, que se deslocou da faixa inicial de pH 7 a 25°C para o valor de cerca de pH 5 a 90°C.

Com relação à Figura 3A, observa-se que, para o sistema La-SO₄-H₂O a 25 °C e em condições similares, no trabalho de Kim & Osseo-Asare (2012) aparece uma região de sulfato hidratado (La₂(SO₄)₃.9H₂O) ao invés de sulfato de lantânio, que é bem maior, se estendendo desde o pH -2 até aproximadamente o pH 10, numa faixa de Eh maior que -2,5 V *vs.* EPH. Nota-se também que no trabalho mencionado não aparece a região de estabilidade do cátion La³⁺.

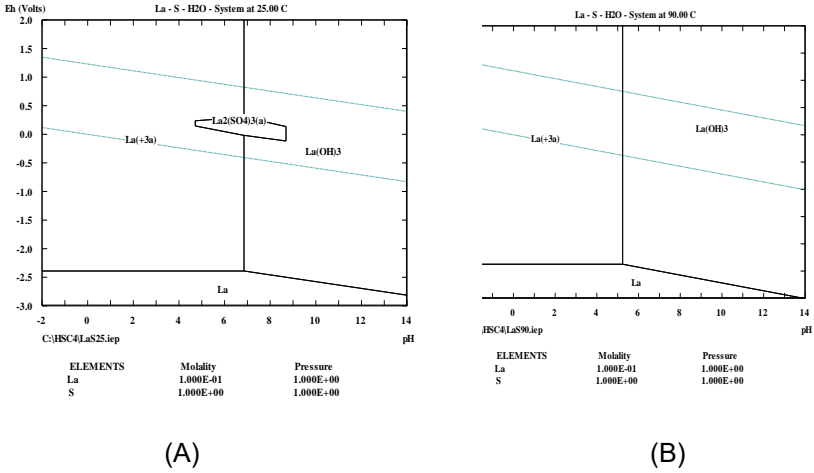


Figura 3. Diagramas Eh-pH para o sistema La-SO₄-H₂O, com [La] = 10⁻¹ M e [S] = 1 M. (A) 25 °C. (B) 90°C.

Nd-SO₄-H₂O

A Figura 4 apresenta os diagramas Eh-pH para o sistema Nd-SO₄-H₂O a 25 e a 90°C.

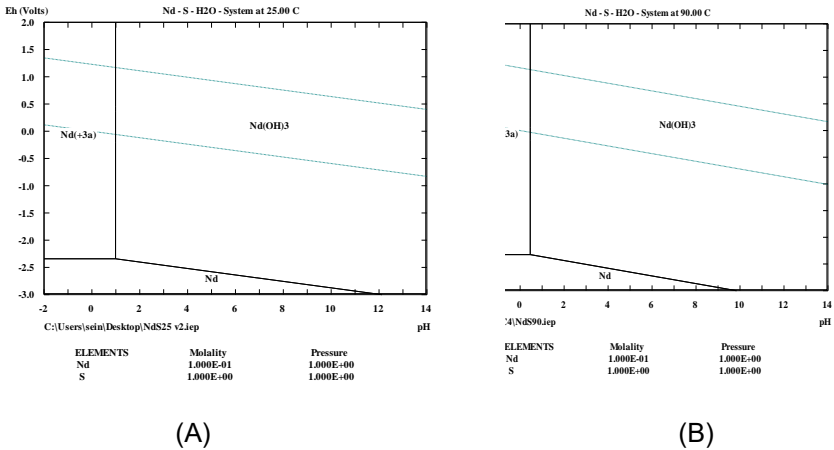


Figura 4. Diagramas Eh-pH para o sistema Nd-SO₄-H₂O, com [Nd] = 10⁻¹ M e [S] = 1 M. (A) 25 °C. (B) 90°C.

Observa-se que, no trabalho de Kim & Osseo-Asare (2012) existe uma região de estabilidade de sulfato hidratado de neodímio (Nd₂(SO₄)₃·9H₂O), que não aparece no diagrama nesse trabalho, embora tenham sido utilizadas condições similares conforme mostrado na Figura 4A. Além disso, nota-se que a região de estabilidade do cátion Nd³⁺ não aparece naquele mesmo trabalho. Entretanto, esta região surgiu no diagrama Eh-pH traçado nesse nosso trabalho quando se usou uma concentração maior de ânions SO₄, de 10⁻² M, ficando evidente a mesma região de estabilidade do composto acima mencionado numa faixa de domínio de pH ácido similar àquela mostrada no diagrama da Figura 2A.

La-PO₄-H₂O

A Figura 5 apresenta os diagramas Eh-pH para o sistema La-PO₄-H₂O a 25 e a 90°C. Observam-se a diminuição da região de estabilidade do cátion La³⁺ com o aumento da temperatura para 90°C, assim como o aumento da região de estabilidade do LaPO₄. Observa-se ainda que a região de estabilidade do LaPO₄ se estendeu do pH 3,5 até o pH 8, iniciando em um valor de Eh um pouco superior a -0,75 V vs. EPH.

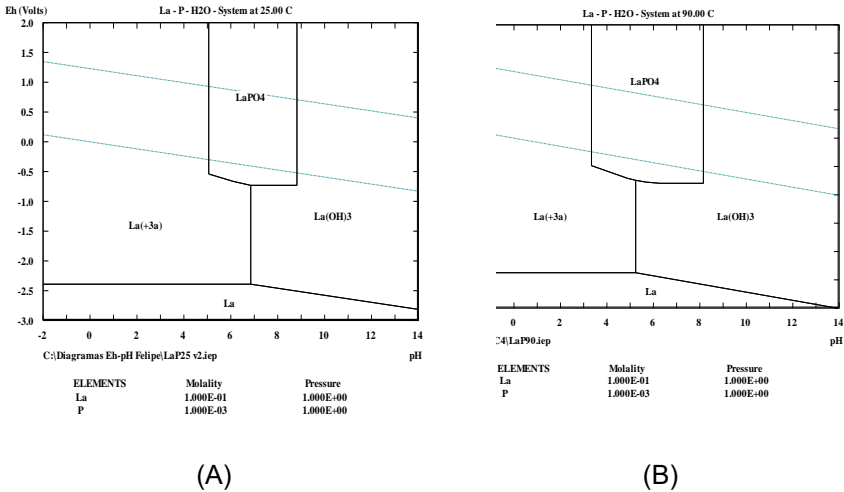


Figura 5. Diagramas Eh-pH para o sistema La-PO₄-H₂O, com [La] = 10⁻¹ M e [P] = 10⁻³ M]. (A) 25 °C. (B) 90°C.

Nd-PO₄-H₂O

A Figura 6 mostra os diagramas Eh-pH para o sistema Nd-PO₄-H₂O a 25 e a 90°C. Observa-se que houve a diminuição da região de estabilidade do cátion Nd³⁺ e o aumento da região de estabilidade do Nd(OH)₃ com o aumento de temperatura.

Cabe frisar que os diagramas dos sistemas La-PO₄-H₂O e Nd-PO₄-H₂O do trabalho de Kim & Osseo-Asare (2012) foram traçados com concentrações menores de terras-raras (da ordem de 10⁻³ M). Entende-se que isso pode explicar porque a região de estabilidade do LaPO₄ foi diferente daquela mostrada na Figura 5A quando se usou a concentração de 10⁻¹ M. Portanto duas ordens de grandeza maior do que a usada naquele trabalho.

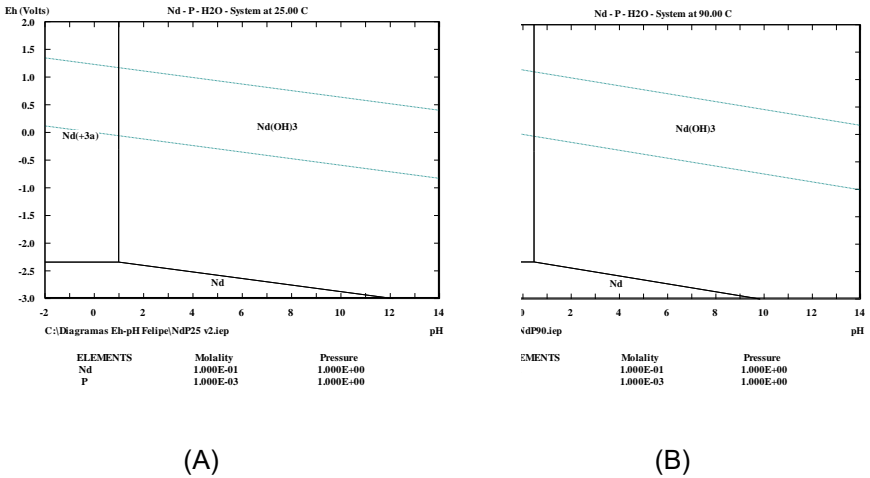


Figura 6. Diagramas Eh-pH para o sistema Nd-PO₄-H₂O, com [Nd] = 10⁻¹ M e [P] = 10⁻³ M. (A) 25 °C. (B) 90°C.

6.2 | Diagramas de *pourbaix* a 25 e a 90°C para Sistemas com Tório

Th-H₂O

A Figura 7 apresenta os diagramas Eh-pH para o sistema Th-H₂O a 25 e a 90°C.

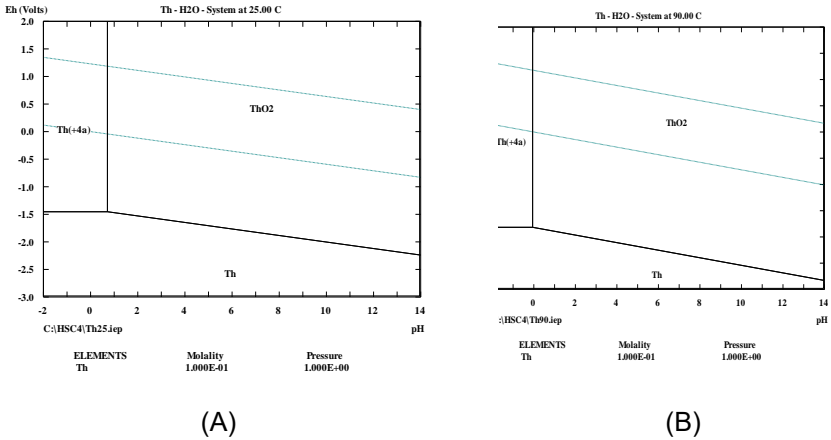


Figura 7. Diagramas Eh-pH para o sistema Th-H₂O, com [Th] = 10⁻¹ M. (A) 25 °C. (B) 90°C.

Observa-se a diminuição da região de estabilidade do cátion Th⁺⁴ com o aumento de temperatura para 90°C. A 25°C essa região compreendia a região de Eh de -1,5 a 2,0 V vs. EPH em uma faixa que se estende por uma região de domínio fortemente ácido desde pH menor que 0 até pH próximo de 1. A 90°C, entretanto, foi observado o aumento da região de estabilidade da espécie sólida ThO₂, assim como a diminuição da região de domínio de Th elementar, respectivamente, para as faixas de Eh que variam de -2,75 a 2 V vs. EPH e de -2,75 a -1,75 V vs. EPH. Por outro lado as regiões de pH variaram respectivamente entre 0 e 14 e de pH -2 a 14. Estes resultados foram compatíveis com aqueles obtidos no trabalho de Kim & Osseo-Asare (2012), ainda que se tenha utilizado uma concentração mais elevada nesse trabalho (10⁻¹ M).

Th-SO₄-H₂O

A Figura 8 mostra os diagramas Eh-pH para o sistema Th-SO₄-H₂O a 25 e a 90°C.

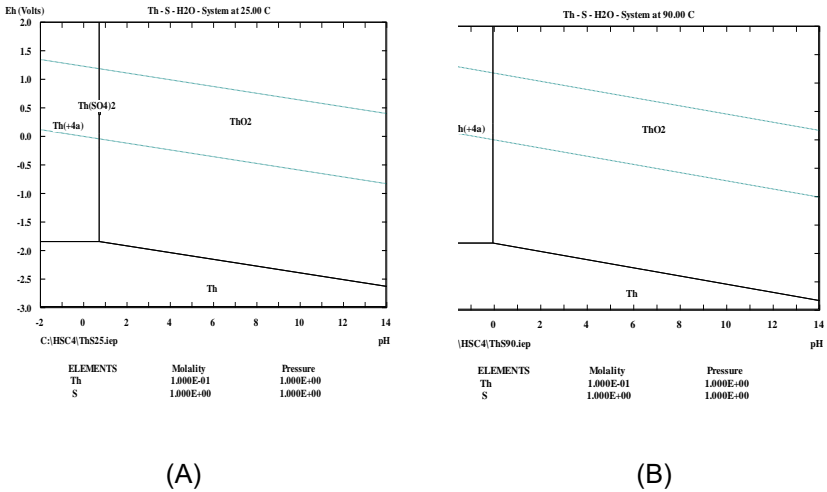


Figura 8. Diagramas Eh-pH para o sistema Th-SO₄-H₂O, com [Th] = 10⁻¹ M e [S] = 1 M. (A) 25 °C. (B) 90°C.

Observa-se, das figuras acima, a diminuição das regiões de estabilidade do cátion Th⁴⁺ e do Th elementar, além do aumento da região de estabilidade do ThO₂, quando se aumenta a temperatura de 25 para 90°C. Nota-se também que houve o desaparecimento da região de estabilidade do sulfato de tório (Th(SO₄)₂) com o aumento da temperatura de 25 para 90°C, fato que pode ser atribuído à diminuição de seu produto de solubilidade nas condições utilizadas.

Os resultados apresentados na Figura 8A foram da mesma forma concordantes aqueles mostrados no trabalho de Kim & Osseo-Asare (2012). A diferença é que no referido trabalho a região de estabilidade do Th(SO₄)₂ foi bem maior do que a que foi obtida nesse trabalho.

Th-PO₄-H₂O

A Figura 9 apresenta os diagramas Eh-pH para o sistema Th-PO₄-H₂O a 25 e a 90°C.

Nota-se, a partir da Figura 9, o seguinte comportamento quanto às regiões de estabilidade dos íons complexos de fosfato de tório: a região de formação do cátion complexo Th₃PO₄⁴⁺ se mantém aproximadamente constante na faixa de temperatura entre 25 e 90°C, correspondendo a uma faixa de Eh entre -0,25 e 2 V vs. EPH e de pH entre -2 e -0,5. A região de formação do cátion complexo ThH₂PO₄³⁺ aumenta com a elevação da temperatura, enquanto a região de formação do Th(HPO₄)₃²⁺ diminui com o aumento de temperatura de 25 para 90°C.

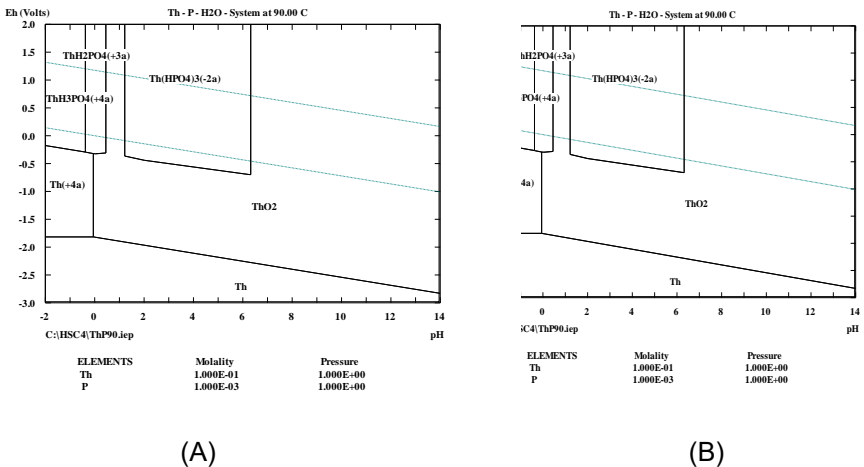


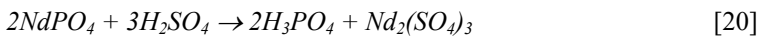
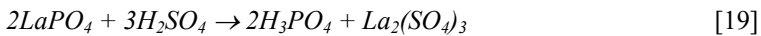
Figura 9. Diagramas Eh-pH para o sistema Th-PO₄-H₂O, com [Th] = 10⁻¹ M e [P] = 10⁻³ M]. (A) 25 °C. (B) 90°C.

Comparando com o trabalho de Kim & Osseo-Asare (2012), notam-se que há diferenças na formação das espécies de fosfato de tório, além dessas regiões de estabilidade serem em geral menores nesse trabalho. Essa alteração pode ser atribuída ao fato de que aqueles diagramas foram traçados usando uma concentração menor de tório, de 10^{-3} M. As espécies foram as seguintes: $\text{Th}(\text{H}_3\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)^{3+}$; $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; e $\text{Th}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Foi mostrado ainda que as regiões de estabilidade dessas mesmas espécies estiveram limitadas por uma região de Eh entre -2,0 e 2,0 V vs. EPH, enquanto a faixa de pH estava entre -2 e 4,5, portanto, se estendendo desde uma faixa extremamente ácida até uma fracamente ácida.

A análise termodinâmica do trabalho de Lapidus & Doyle (2015) mostrou que a solubilidade do tório alcança um valor mínimo aproximadamente em pH 3,5, devido à formação da espécie sólida de oxalato ($\text{Th}(\text{Ox})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

6.3 | Interpretação Termodinâmica do Sistema de Lixiviação da Monazita com Ácido Sulfúrico

Foram consideradas, neste trabalho, a ocorrência das seguintes reações para descrever a solubilização de lantânio e de neodímio presentes na monazita:



A Tabela 1 mostra as variações de H, S e G para a reação de solubilização do fosfato de lantânio com ácido sulfúrico na faixa de temperatura até 300°C.

A Figura 10 apresenta a variação das entalpias (ΔH) reacionais para a reação de solubilização do lantânio numa faixa de temperatura de 25 até 300°C. Observa-se que há um aumento do valor de entalpia de 25 para 50°C, o que pode ser entendido como a necessidade de se fornecer uma pequena quantidade de calor ao sistema para a reação acontecer. Acima de 50°C, nota-se que há uma diminuição linear dos valores calculados de entalpia com o aumento de temperatura, indicando que não seria mais necessário o fornecimento de calor para a reação de lixiviação ocorrer.

Tabela 1. Valores das grandezas físico-químicas relativas à reação de solubilização do fosfato de lantânio com ácido sulfúrico.

Temp. (°C)	H (J/mol)	S (J/K.mol)	G (J/mol)	K	Log(K)
0	-246848	-154,942	-204522	1,302E+039	39,114
25	-249889	-165,594	-200510	1,357E+035	35,133
50	-225815	-89,466	-196895	6,765E+031	31,830
75	-227359	-94,077	-194610	1,586E+029	29,200
100	-229078	-98,834	-192192	8,063E+026	26,907
125	-230940	-103,663	-189669	7,673E+024	24,885
150	-232927	-108,499	-187016	1,223E+023	23,087
175	-235024	-113,315	-184230	2,994E+021	21,476
200	-237220	-118,085	-181355	1,052E+020	20,022
225	-239505	-122,788	-178335	5,029E+018	18,701
250	-241869	-127,420	-175782	3,130E+017	17,495
275	-244308	-131,976	-171967	2,446E+016	16,389
300	-246814	-136,449	-168615	2,333E+015	15,368

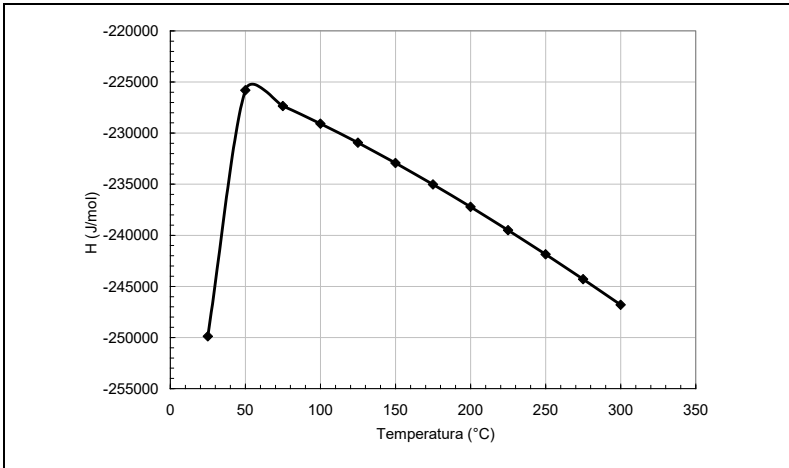


Figura 10. H vs. temperatura da reação de solubilização do LaPO_4 com ácido sulfúrico.

A Tabela 2 mostra as variações de H, S e G para a reação de solubilização do fosfato de neodímio com ácido sulfúrico.

A Figura 11 mostra a variação das entalpias (ΔH) reacionais com a temperatura para a reação de solubilização do fosfato de neodímio com ácido sulfúrico numa faixa de temperatura de 25 até 300°C.

Tabela 2. Valores das grandezas fisico-químicas relativas à solubilização do fosfato de neodímio com ácido sulfúrico.

Temp. (°C)	H (J/mol)	S (J/K.mol)	G (J/mol)	K	Log(K)
0	-221388	-164,891	-176347	5,320E+033	33,726
25	-224815	-176,891	-172071	1,410E+030	30,149
50	-201012	-101,650	-168159	1,530E+027	27,185
75	-202723	-106,751	-165561	6,946E+024	24,842
100	-204493	-111,650	-162820	6,240E+022	22,795
125	-206288	-116,311	-159979	9,770E+020	20,990
150	-208091	-120,708	-157026	2,421E+019	19,384
175	-209890	-124,838	-155448	8,807E+017	17,945
200	-211669	-128,670	-150779	4,433E+016	16,647
225	-213417	-132,302	-147507	2,945E+015	15,469
250	-215129	-135,654	-144164	2,485E+014	14,395
275	-216794	-138,762	-140737	2,581E+013	13,412
300	-218405	-141,637	-137231	3,216E+012	12,507

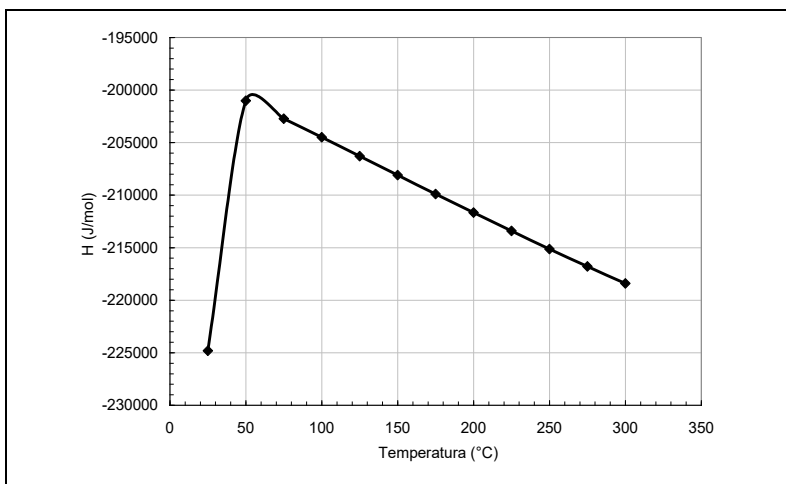


Figura 11. H vs. temperatura da reação de solubilização do NdPO_4 com ácido sulfúrico.

Observa-se, a partir da Figura 11, o aumento da entalpia com o aumento da temperatura entre 25 e 50°C. Isso como já citado anteriormente se deve ao indicativo de que há a necessidade de se fornecer pequena quantidade de calor ao sistema para o início da reação nessa faixa de temperatura. Acima de 50°C, ao aumento de temperatura está associado um decréscimo linear dos valores de entalpia, indicando que não seria mais necessário o aporte de calor para a reação ocorrer.

A Figura 12 mostra a variação da energia livre de Gibbs (G) com a temperatura, na faixa de 25 a 300°C. Os gráficos foram traçados com os dados das Tabelas 1 e 2, que foram elaboradas com o auxílio do *software* HSC e que mostra também os valores de H e de S. A partir da Figura 12 e dos dados das Tabelas 1 e 2 se observa que há um indicativo termodinâmico para a espontaneidade das reações de solubilização de lantânio e de neodímio em meio sulfúrico em toda

faixa de temperatura investigada. Ainda é possível ver da mesma Figura que os valores de energia livre de Gibbs partem de valores mais negativos a partir de 25°C de forma linear para valores menos negativos, em função do aumento da temperatura. Isto indica que as reações de solubilização do LaPO_4 e do NdPO_4 com ácido sulfúrico não são extremamente dependentes de um aumento significativo da temperatura para acontecer. Isso pode ser demonstrado uma vez que a diminuição da energia livre de Gibbs na faixa entre 25 e 300°C para ambas as reações correspondem a um valor da ordem de 15% na faixa investigada.

Por outro lado se observa que os valores da entalpia, embora tenham sido sempre negativos na mesma faixa de temperatura, foram muito próximos entre si, tendo variado somente em aproximadamente 8% por toda faixa de temperatura investigada.

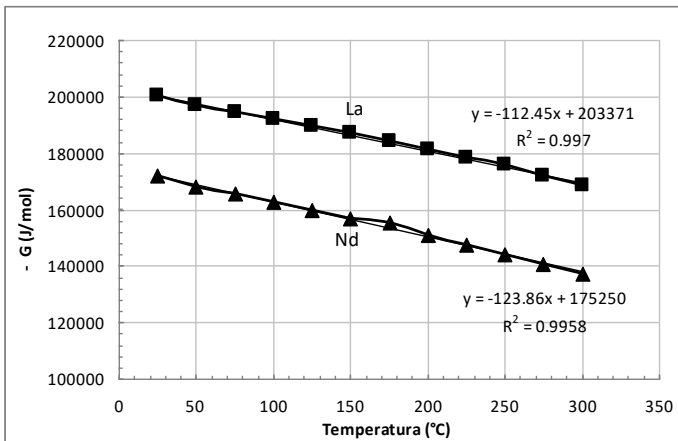


Figura 12. Variações de $-G$ com a temperatura para as reações de lixiviação dos fosfatos de lantânio e de neodímio com ácido sulfúrico.

A partir das Tabelas 1 e 2 se observa para os elementos La e Nd que os valores de energia de Gibbs e de entalpia são muito próximos em toda faixa investigada. Considerando que a partir dos valores dessas grandezas se pode prever os respectivos comportamentos de dissolução, é possível dizer que ambos se aproximam muito, em termos de suscetibilidade de reação. Entretanto, será possível prever com base nos valores calculados para a energia de Gibbs padrão que, preferencialmente, acontecerá a dissolução de La em relação ao Nd, em qualquer proporção que se encontrem numa amostra de monazita. De certa forma isso pode ser visto quando se avalia, na faixa de temperatura de 25-100°C, a variação de entalpia das reações. Essa variação na entalpia correspondente a 8,3% para o lantânio e 9,0% para o neodímio, sempre, entretanto, seguindo de valores mais negativos em entalpia para menos negativos a medida que a temperatura aumentou.

Observa-se, ainda, que há uma diminuição do calor liberado pelas reações, o qual se pode expressar pela variação de entalpia das reações entre 100°C e 200°C, que foi calculado em 3,4% tanto para o lantânio quanto para o neodímio, para valores mais negativos. Permanece, entretanto, ainda que os valores calculados para energia de Gibbs nessa faixa superam negativamente, na ordem de 15% os valores calculados para Nd. Ainda, se vê das Tabelas que nessa faixa os valores de energia de Gibbs para La (entre cerca de 19 e 18,2 kJ/mol) estão mais próximos entre si do que os anotados para Nd (entre cerca de 16 e 15 kJ/mol). Entre 200 e 300°C percebe-se que essa interdependência se mantém. Entretanto fica mais evidente que as variações de entalpia tendem a diminuir, em ambos os sistemas de reação, com o aumento de temperatura. Consequentemente haverá menor liberação de calor, com o andamento da reação. Da mesma forma se pode ver que os valores calculados para a energia de Gibbs nessa faixa de temperatura serão sempre negativos. Assim, em consonância com a teoria, é de se prever que embora as reações de solubilização sejam espontâneas na faixa investigada haverá uma diminuição relativa dessa espontaneidade à medida que se aumenta a temperatura.

7 | CONCLUSÕES

Nos sistemas La-H₂O e Nd-H₂O, nota-se que a região de estabilidade do cátion metálico diminui com o aumento da temperatura, para o La numa faixa de Eh maior que -2,4 V vs. EPH e de pH menor que 5,5 e para o Nd numa faixa de Eh maior que -2,4 V vs. EPH e de pH menor que 0,5 a 90°C; enquanto a região de estabilidade do hidróxido aumenta.

Com relação aos diagramas Eh-pH para o sistema La-SO₄-H₂O, foi observado o surgimento da região de estabilidade do sulfato de lantânio a 25°C, numa faixa de Eh de 0,25 a 0 V vs. EPH e na faixa de pH de 4,5 e 8,5. Entretanto, essa região não aparece no diagrama a 90°C, provavelmente devido a menor solubilidade do La₂(SO₄)₃ com o aumento de temperatura, como mencionado por Alcídio Abrão. Os diagramas do sistema La-PO₄-H₂O apresentam o aumento da região de estabilidade do LaPO₄, que se estende do pH 3,5 até o pH 8, numa faixa de Eh um pouco superior a -0,75 V vs. EPH a 90°C.

Os diagramas de *Pourbaix* do sistema Th-PO₄-H₂O a 25 e a 90°C mostraram a existência de algumas das prováveis regiões de estabilidade de fases líquidas e sólidas resultantes de uma simulação de solubilização de monazita, resultando predominantemente na formação de fosfato de tório. Foi identificada uma região de formação do cátion complexo ThH₃PO₄⁴⁺ que se mantém constante entre 25 e 90°C, correspondendo a uma faixa de Eh entre -0,25 e 2 V vs. EPH e de pH entre -2 e -0,5. Entretanto, a região de formação do cátion complexo ThH₂PO₄³⁺ aumentou com a elevação da temperatura, enquanto a região de formação do Th(HPO₄)₃²⁺ diminuiu. A 25°C, foi observada a formação de uma espécie sólida de tório ThO₂, correspondendo a região de Eh entre 2,6 e 2 V vs. EPH e em ampla faixa de pH. Há que se ressaltar que embora a simulação tenha

identificado essa fase, consideramos que ainda se faz necessário refinar esse exercício para melhor definir as demais fases estáveis desse sistema.

Pôde ser observado, para o lantânio e para o neodímio, o aumento do valor de entalpia de 25 para 50°C, o que pode ser entendido como a necessidade de se fornecer uma pequena quantidade de calor ao sistema para a reação acontecer. Acima de 50°C, nota-se que há uma diminuição linear dos valores calculados de entalpia com o aumento de temperatura, indicando que não seria mais necessário o fornecimento de calor para a reação de lixiviação ocorrer.

As variações de entalpia e de energia de Gibbs mostraram que as reações de dissolução para La e Nd da monazita com ácido sulfúrico são espontâneas em toda faixa de temperatura estudada. La sempre se mostrou mais suscetível à solubilização do que Nd. Os resultados mostraram que a lixiviação não é fortemente dependente do aumento de temperatura. Se pode ver a partir dos resultados que em temperaturas mais elevadas que 150°C começa a diminuir a energia de Gibbs e a variação da entalpia, sugerindo que acima dessa faixa de temperatura se desperdiça energia térmica para o sistema reacional. Sugere-se, entretanto, que temperaturas elevadas ou excessivas apenas seriam vantajosas caso as perdas de calor do sistema sejam compensadas com uma cinética mais rápida ou com um aumento significativo no rendimento das reações.

8 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTIC) e ao CNPq pela concessão da bolsa de pesquisa a um dos autores (Felipe Pombo).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRÃO, A. Química e tecnologia das terras-raras. Série Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro: CETEM, 1994.
- ABREU, D. R. & MORAES, C. A. Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide. *Mineral Engineering*, v. 23, p. 536-540, 2010.
- ADAMIAN, R., ALMENDRA, E. Físico-química: uma aplicação aos materiais. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2002.
- BROOKINS, D. G. Eh-pH diagrams for the rare earth elements at 25 °C and one Bar Pressure. *Geochemical Journal*, v. 17, p. 223-229, 1983.
- GUPTA, C. K. & KRICHNAMURTHY, N. Extractive metallurgy of rare earths. *International Materials Reviews*, v. 37, n. 5, 1992.
- GUPTA, C. K. & KRICHNAMURTHY, N. Extractive metallurgy of rare earths. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- KIM, E. & OSSEO-ASARE, K. Aqueous stability of thorium and rare earth metals in monazite hydrometallurgy: Eh-pH diagrams for the systems Th-, Ce-, La- Nd-(PO₄)-(SO₄)-H₂O at 25 °C. *Hydrometallurgy*, v. 113-114, p. 67-78, 2012.
- KUMARI, A., PANDA, R., JHA, M. K., KUMAR, J. R. & LEE, J. Y. Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review. *Minerals Engineering*, v. 79, p. 102-115, 2015.
- LAPIDUS, G. T. & DOYLE, F. M. Selective thorium and uranium extraction from monazite: I. Single-stage oxalate leaching. *Hydrometallurgy*, v. 154, p. 102-110, 2015.
- LOWER, S. The Gibbs function (Gibbs Energy). Disponível em: <http://www.chem1.com/acad/webtext/thermeq/TE4.html>. Acessado em: 20/06/2016.

MACEDO, H. Físico-química I. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A., 1981.

NIAIST - NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL
SCIENCE AND TECHNOLOGY. Atlas of Eh-pH diagrams. Japão:
Maio de 2005.

PANDA, R., KUMARI, A., JHA, M. K., HAITI, J., KUMAR, V., KUMAR,
J. R. & LEE, J. Y. Leaching of rare earth meals (REMs) from Korean
monazite concentrate. Journal of Industrial and Engineering
Chemistry, v. 20, p. 2035-2042, 2014.

RIBEIRO, V. M. Breve revisão bibliográfica dos processos de lixiviação de
minérios e concentrados de terras-raras. Série estudos e documentos.
Rio de Janeiro: CETEM, 2014.

STONE, K., BANDARA, A. M. T. S., SENANAYAKE, G. &
JAYASEKERA, S. Processing of rare earth phosphate concentrates:
A comparative study of pre-leaching with perchloric, hydrochloric,
nitric and phosphoric acids and deportment of minor/major elements.
Hydrometallurgy, v. 163, p. 137-147, 2016.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2015, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 300 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Tecnologia Mineral

STM - 94 - Separação de Terras Raras a partir da Extração por Solvente: Revisão sobre o uso dos extratantes ácidos organofosforados. Ysrael Marrero Vera, 2015.

STM - 93 - Quartzito de Várzea do Seridó - PB: Tecnologia de Lavra e de Beneficiamento. Francisco Wilson Hollanda Vidal, Antonio Rodrigues de Campos e Julio Cesar Guedes Correia, 2015.

STM - 92 - APL Gemas e Joias do Rio Grande do Sul: Estudo de Caso, Pesquisa Geológica, Lavra e Beneficiamento. José Ferreira Leal, Altair Flamarion Klippel e Francisco Wilson Hollanda Vidal, 2013.

STM - 91 - Terras Raras: Aplicações Atuais e Reciclagem. Flávia Alves Ferreira e Marisa Nascimento, 2013.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ

Geral: (21) 3867-7222

Biblioteca: (21) 3865-7218 ou 3865-7233

Telefax: (21) 2260-2837

E-mail: biblioteca@cetem.gov.br

Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.



Missão Institucional

Desenvolver tecnologias inovadoras e sustentáveis, e mobilizar competências visando superar desafios nacionais do setor mineral.

O CETEM

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é um instituto de pesquisas, vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações - MCTIC, dedicado ao desenvolvimento, à adaptação e à difusão de tecnologias nas áreas minerometalúrgica, de materiais e de meio ambiente.

Criado em 1978, o Centro está localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, na Cidade Universitária, no Rio de Janeiro e ocupa 20.000m² de área construída, que inclui 25 laboratórios, 4 plantas-piloto, biblioteca especializada e outras facilidades.

Durante seus 38 anos de atividade, o CETEM desenvolveu mais de 800 projetos tecnológicos e prestou centenas de serviços para empresas atuantes nos setores minerometalúrgico, químico e de materiais.