

# **Avaliação termodinâmica preliminar da solubilização de lantânio, neodímio e tório com ácido sulfúrico a partir da monazita**

**Felipe Ramalho Pombo**

Bolsista de Capacitação Institucional, Engenheiro Metalúrgico, D. Sc.

**Ronaldo Luiz Correa dos Santos**

Supervisor, Engenheiro Químico, M. Sc.

## **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 ácido sulfúrico. O *software* HSC *Chemistry* foi utilizado para elaborar os diagramas Eh-pH a partir do sistema Th-PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O com ácido sulfúrico. Os valores de entalpia de reação foram usados para elaborar os gráficos da energia livre de Gibbs, correspondentes à solubilização de lantânio e 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 do sistema Th-PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. 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, 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 sulfuric acid. For this purpose, the HSC Chemistry software was used to elaborate the Eh-pH diagrams from the Th-PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system with sulfuric acid. 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 Th-PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system. 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, allowing predict that the possibility of using less energetic conditions than those traditionally for its solubilization, from monazite.

Key words: 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 âmbito do projeto PROTERRARAS. O trabalho está estruturado como segue: a seção 1 apresenta a introdução; a seção 2 diz respeito aos objetivos do trabalho; a seção 3 mostra a metodologia; a seção 4 apresenta os resultados e discussão, onde são contempladas as discussões sobre os diagramas de *Pourbaix* a 25 e a 90°C para o tório, enquanto que para lantânio e neodímio são apresentados os gráficos da dependência da energia livre de Gibbs, de entalpia e da entropia para melhor entender a influência da temperatura na lixiviação desses elementos, a partir da monazita, usando ácido sulfúrico. A seção 5 apresenta as conclusões parciais; a seção 6 traz os agradecimentos, enquanto ao final são apresentadas as referências bibliográficas (seção 7).

Para a análise termodinâmica e as perspectivas tecnológicas decorrentes, foram coletados dados da literatura de forma a construir diagramas de estabilidade das espécies formadas e avaliar a espontaneidade das reações. Os resultados obtidos foram confrontados com outras referências, objetivando viabilizar tecnicamente, em futuro próximo, a proposta de um fluxograma de processo de lixiviação, que use condições menos enérgicas que as tradicionais nessa operação.

## 2. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi realizar uma análise termodinâmica para se avaliar a espontaneidade das reações de solubilização do lantânio e do neodímio contidos na monazita usando ácido sulfúrico. Ainda, a partir do sistema Th-PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O e elaboração de diagramas Eh-pH, numa faixa de temperatura entre 25 e 90°C, espera-se obter subsídios para melhor prever as possibilidades de formação de algumas das espécies solúveis e dos compostos de tório.

## 3. Material e Métodos

A termodinâmica dos processos de lixiviação foi estudada, usando diagramas Eh-pH assim como gráficos das variações de energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) com a temperatura. Foi utilizado o programa aplicativo *HSC Chemistry for Windows*, da Outokumpu Oy (Finlândia), na sua forma licenciada ao Centro de Tecnologia Mineral - CETEM/MCTIC, assim como outras referências da literatura especializada, para a coleta de dados que permitam fazer a avaliação termodinâmica.

É sabido que os diagramas Eh-pH apresentam, em um plano definido pelos eixos Eh e pH, as espécies aquosas dominantes, assim com as possíveis fases sólidas estáveis. Em um diagrama desse tipo, a área de estabilidade sólida está relacionada à condição de saturação. As espécies aquosas dominantes 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. Sua utilização ocorre combinando-se os elementos principais da reação, neste caso essencialmente os elementos das terras-raras, sendo possível, ainda, incluir outros elementos considerados como secundários como participantes das reações. Por exemplo, no caso de um diagrama para o sistema metal-água-sulfato, combinar-se-á os elementos de natureza metálica com os elementos H, O e S. A partir desses diagramas pretende-se avaliar melhor o comportamento das espécies em solução, mas também as condições que levem à dissolução e/ou formação de compostos na faixa de temperatura estudada.

#### 4. Resultados e Discussão

##### 4.1. Diagramas de *Pourbaix* a 25 e a 90°C para os sistemas aquosos com lantânio e neodímio

Os diagramas Eh-pH dos sistemas para La-H<sub>2</sub>O e Nd-H<sub>2</sub>O, embora tenham sido calculados e constem do relatório que ora está sendo elaborado não foram incluídos nesse texto, em razão das limitações de espaço. Entretanto, ainda assim, são usados para efeito de subsidiar a comparação com resultados obtidos em trabalhos similares realizados por outros autores. Para o caso do lantânio os diagramas desse trabalho mostram que a região de estabilidade diminui com o aumento da temperatura, na faixa 25 - 90°C. Foi observada tendência de formação de uma região de estabilidade para La(OH)<sub>3</sub> acima de pH 7, na temperatura de 90°C. Esses resultados estão em consonância com aqueles apresentados no trabalho de Kim e Osseo-Asare (2012). Com relação ao neodímio foi observada essa mesma tendência, qual seja: a diminuição da região de estabilidade de formação do íon Nd<sup>3+</sup> com o aumento de temperatura, numa região de Eh correspondente a -2,3 Volts vs. eletrodo padrão de hidrogênio (V vs. EPH) e 2,0 V vs. EPH e de pH de -2 a 0,5.

Ainda, nesse trabalho foi observado o surgimento de uma região de estabilidade para sulfato de lantânio (La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) a 25°C numa faixa de Eh de 0,25 a 0 e de pH de 4,5 e 8,5. Entretanto, essa região não aparece no diagrama à temperatura 90°C. Esse fato, provavelmente, pode ser atribuído à menor solubilidade do sulfato de lantânio numa faixa de pH de 6,18 a 7,61, tal como refere Alcídio Abrão (1994), como sendo uma propriedade específica para os sulfatos de terras-raras e seus sulfatos duplos com elementos alcalinos em soluções aquosas, em temperaturas mais elevadas.

Além disso, observa-se que, para esse mesmo sistema La-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O a 25 °C, no trabalho de Kim e Osseo-Asare (2012) apareceu uma região de formação de sulfato hidratado (La<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O) ao invés de sulfato de lantânio. Do gráfico se vê que a área ocupada pelo sulfato de lantânio hidratado foi bem maior do que aquela

correspondente ao sulfato de lantânio, se estendendo desde o pH -2 até aproximadamente o pH 10, numa faixa de Eh maior que -2,5 V vs. EPH.

#### 4.2. Diagramas de *Pourbaix* a 25 e a 90°C para sistemas Th-PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O

Para servir de base à avaliação do comportamento do tório foi feita uma comparação com o trabalho de Kim e Osseo-Asare (2012), que também construíram diagramas de equilíbrio do sistema citado. A partir daí busca-se melhor entender o que sucede com esse elemento, durante a solubilização da monazita. Espera-se, portanto, que com o diagrama se possa compreender o comportamento de equilíbrio do tório solubilizado, em relação às faixas de domínio ácido, alcalino e do ambiente oxidante ou redutor, considerando as faixas de pH e de Eh, respectivamente. Faz-se necessário dizer que se espera identificar as regiões de Eh e de pH que favorecem não somente a dissolução de tório e sua especiação, bem como as possibilidades de formação de compostos insolúveis.

Com relação aos diagramas para o sistema Th-H<sub>2</sub>O nota-se, nesse trabalho, que houve a diminuição da região de estabilidade do cátion Th<sup>4+</sup> com o aumento de temperatura. A 25°C essa região compreendia a região de Eh de -1,5 V vs. EPH a 2,0 V vs. EPH e de pH de -2 a 0,5. A 90°C, entretanto, foi observado: o aumento da região de estabilidade da espécie sólida ThO<sub>2</sub> e a diminuição da região de domínio de Th metálico, respectivamente, para as faixas de Eh variando de -2,75 V vs. EPH a 2 V vs. EPH e de -2,75 V vs. EPH a -1,75 V vs. EPH e de pH de 0 a 14 e de -2 a 14, respectivamente. Há que referir que esses resultados são compatíveis com os obtidos no trabalho de Kim e Osseo-Asare (2012).

A Figura 1 apresenta os diagramas Eh-pH para o sistema Th-PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O a 25 e a 90°C. Nota-se, a partir da Figura, o seguinte comportamento das regiões de estabilidade dos íons de fosfato de tório: a região de formação do cátion complexo ThH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>4+</sup> se mantém aproximadamente constante na faixa de temperatura entre 25 e 90°C, correspondendo a uma faixa de Eh entre -0,25 V vs. EPH e 2 V vs. EPH e de pH entre -2 e -0,5. Por outro lado, a região de formação do cátion complexo ThH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>3+</sup> aumentou com a elevação da temperatura, enquanto a região de estabilidade do cátion Th(HPO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>2-</sup> diminuiu com o aumento de temperatura para 90°C.

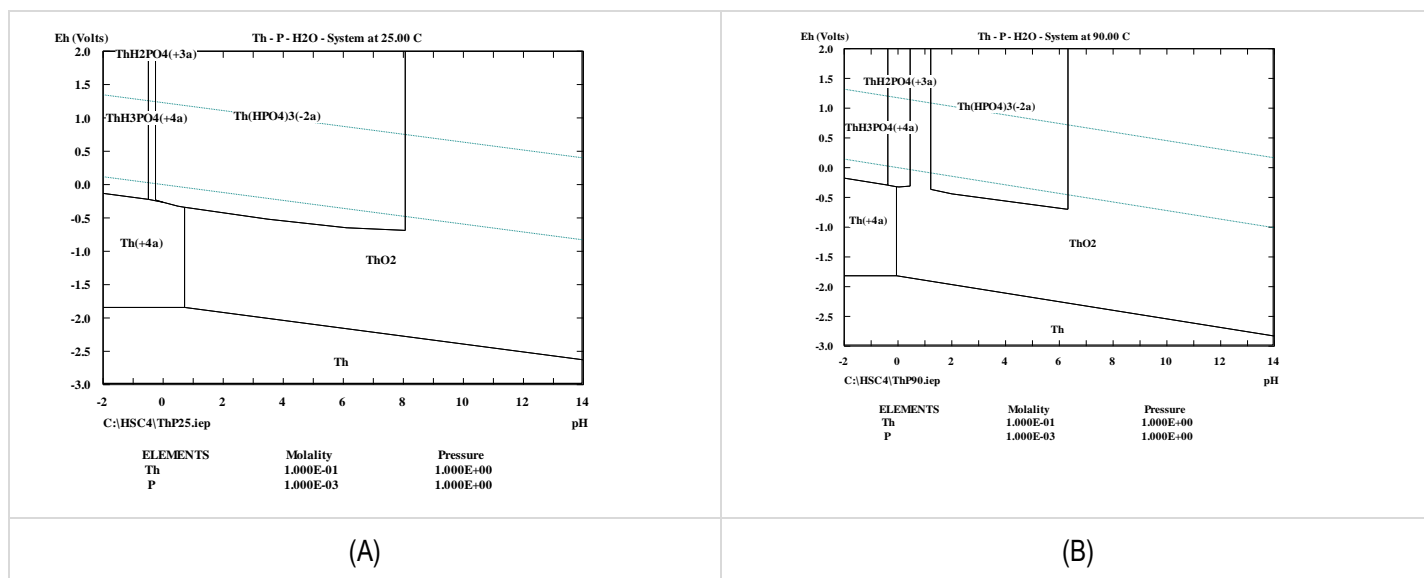


Figura 1. Diagramas Eh-pH para o sistema Th-PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, com [Th] = 10<sup>-1</sup> M e [P] = 10<sup>-3</sup> M. (A) 25 °C. (B) 90 °C.

Comparando os resultados obtidos nesse trabalho com os do trabalho de Kim e Osseo-Asare (2012), nota-se que há diferenças para o domínio das regiões de estabilidade das espécies complexas de fosfato de tório. No trabalho de Kim e Osseo-Asare (2012), foi mostrado que as regiões de estabilidade dessas mesmas espécies estiveram limitadas por uma região de Eh entre -2,0 V vs. EPH e 2,0 V vs. EPH, enquanto a de pH estava entre -2 e 4,5. Esse fato pode ser atribuído, dentre outros fatores, como a concentração do ácido, mas também pela diferença na concentração de tório (10<sup>-3</sup> M), usada para traçar o diagrama naquele trabalho, quando comparada com a usada nesse trabalho (10<sup>-1</sup> M).

Por outro lado, a especiação termodinâmica feita no trabalho de Lapidus & Doyle (2015) mostrou que a presença de fosfato de tório em solução possibilita que aconteça a precipitação de oxalato de tório, ainda que em condições de que se tenha soluções diluídas de tório (10<sup>-3</sup> M), tal como aconteceu no trabalho de Kim e Osseo-Asare (2012). Foi possível observar que ocorre a precipitação de tório em uma faixa de pH compreendida entre moderadamente ácido (pH igual a aproximadamente 4,5) e fortemente ácido (pH < 3) restringindo, portanto, a região de solubilidade das espécies de fosfato de tório, com relação à acidez livre das soluções.

#### 4.3. Interpretação termodinâmica do sistema de lixiviação da monazita com ácido sulfúrico

Foram consideradas, preliminarmente, neste trabalho as seguintes reações:



A Figura 2 mostra a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) com a temperatura, na faixa de 25 a 300°C. Os gráficos foram traçados com os dados da Tabela 1, que foi elaborada com o auxílio do *software* HSC e que mostra também os valores de  $\Delta H^\circ$  e de  $\Delta S^\circ$ . A partir da Figura e dos dados da Tabela se observa a

espontaneidade das reações em toda faixa de temperatura investigada. Ainda se vê que os valores de energia livre de Gibbs padrão partem de valores mais negativos para valores menos negativos de forma linear, em função do aumento da temperatura. Isto indica que as reações de solubilização do  $\text{LaPO}_4$  e do  $\text{NdPO}_4$  com ácido sulfúrico não são extremamente dependentes do aumento da temperatura para acontecerem, tendo em vista a diminuição da energia de Gibbs padrão para as reações da ordem de 15%. Por outro lado se observa que os valores da entalpia padrão, embora sempre negativos na mesma faixa de temperatura, tenham ficado muito próximos entre si, variando aproximadamente em 8%, em comparação à variação dos valores da energia de Gibbs padrão. Isso parece ser concordante com o que foi explicado por Alcídio Abrão, 1994, com relação à diminuição dos produtos de solubilidade dos sulfatos de terras-raras com o aumento da temperatura das soluções.

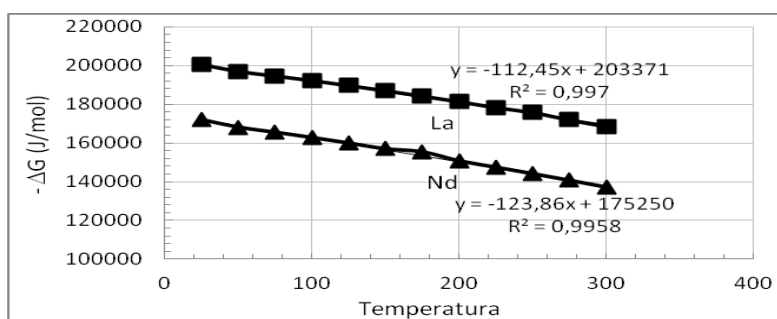


Figura 2. Variações de  $-\Delta G^\circ$  com a temperatura para as reações de lixiviação dos fosfatos de lantânio e de neodímio com ácido sulfúrico.

Tabela 1. Valores de  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta S^\circ$  relativos às reações de lixiviação dos fosfatos de lantânio e de neodímio com ácido sulfúrico na faixa de temperatura de 25-300°C.

Temp. (°C)	La			Nd		
	$\Delta H$ (J/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)	$\Delta G$ (J/mol)	$\Delta H$ (J/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)	$\Delta G$ (J/mol)
25	-249889	-165,594	-200510	-224815	-176,891	-172071
50	-225815	-89,466	-196895	-201012	-101,650	-168159
75	-227359	-94,077	-194610	-202723	-106,751	-165561
100	-229078	-98,834	-192192	-204493	-111,650	-162820
125	-230940	-103,663	-189669	-206288	-116,311	-159979
150	-232927	-108,499	-187016	-208091	-120,708	-157026
175	-235024	-113,315	-184230	-209890	-124,838	-155448
200	-237220	-118,085	-181355	-211669	-128,670	-150779
225	-239505	-122,788	-178335	-213417	-132,302	-147507
250	-241869	-127,420	-175782	-215129	-135,654	-144164
275	-244308	-131,976	-171967	-216794	-138,762	-140737
300	-246814	-136,449	-168615	-218405	-141,637	-137231

A partir da Tabela se observa para os elementos La e Nd que os valores de energia de Gibbs padrão e de entalpia padrão 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 uma certa forma isso se mostra também quando se avalia, na faixa de temperatura de 25-100°C, a variação de  $\Delta H^\circ$  das reações. A variação correspondente foi 8,3% para o lantânio e 9,0% para o neodímio, para valores menos negativos. Observa-se, ainda, que há uma diminuição do calor liberado pelas reações, o qual se pode expressar por  $\Delta H^\circ$  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 padrão nessa faixa superam negativamente, na ordem de 15% os valores calculados para Nd. Ainda, se vê da Tabela que nessa faixa os valores de energia de Gibbs padrão 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 16,3 e 15,1 kJ/mol). Entre 200°C e 300°C percebe-se que essa interdependência se mantém. Entretanto fica mais evidente que as variações de entalpia padrão tendem a diminuir, em ambos os sistemas de reação. Consequentemente haverá menor liberação de calor, com o andamento da reação. Da mesma forma se pode ver para os valores calculados para a energia de Gibbs padrão que nessa faixa de temperatura, atingirão os seus valores menos negativos em toda a série de valores calculados, mostrando em consonância com a teoria, de que haveria uma diminuição relativa da espontaneidade dessas reações, se comparada com as faixas inferiores de temperatura.

## 5. Conclusões parciais

Os diagramas de *Pourbaix* do sistema Th-PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O 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 ThH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>4+</sup> que se mantém constante entre 25 e 90°C, correspondendo a uma faixa de Eh entre -0,25 V vs. EPH e 2 V vs. EPH e de pH entre -2 e -0,5. Entretanto, a região de formação do cátion complexo ThH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>3+</sup> aumentou com a elevação da temperatura, enquanto a região de estabilidade do cátion Th(HPO<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>2-</sup> diminuiu. Observa-se que, a 25°C, foi observada a formação de uma espécie sólida de tório ThO<sub>2</sub> correspondendo a região de Eh entre 2,6 V vs. EPH a 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.

As variações de entalpia padrão e de energia de Gibbs padrão 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 em toda faixa de temperatura. 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 padrão e a variação da entalpia padrão, sugerindo que acima dessa faixa de temperatura se desperdiça energia térmica para o sistema reacional. Observa-se, entretanto, que para os sistemas de lixiviação estudados, 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.

## 6. 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).

## 7. Referências Bibliográficas

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras. Série Tecnologia Mineral**. Rio de Janeiro: CETEM, 1994.
- 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-(PO<sub>4</sub>)-(SO<sub>4</sub>)-H<sub>2</sub>O at 25 °C. **Hydrometallurgy**, v. 113-114, p. 67-78, 2012.
- 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>. Acesso em: 20/06/2016.
- NIAIST - National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. **Atlas of Eh-pH diagrams**. Japão: maio de 2005.