

DIAGRAMAS $\text{LOG}_{10}a\text{-pH}$ DOS SISTEMAS Ta-F-H₂O
E K - Ta - F - H₂O A 25, 60 E 100°C

TSUNEHARU OGASAWARA (1), JÚLIO FARIA DA SILVA FORTE (2), ACHILLES JUNQUEIRA BOURDOT DUTRA (1) E CARLOS MARCELO JUAREZ (3) - P.E.M.M. DA COPPE/UFRJ, CAIXA POSTAL 68505, ILHA DO FUNDÃO, CEP 21945-970 RIO DE JANEIRO-RJ

(1) Professores Adjuntos da COPPE/UFRJ

(2) Formando de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EE/UFRJ

(3) M.Sc., Aluno de Doutorado da COPPE/UFRJ, Prof. da Univ. San Juan, Argentina

ABSTRACT

Data of free energies of formation of the species TaF_7^{2-} (aq), TaF_6^- (aq), TaF_5 (aq), $\text{TaF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s), K_2TaF_7 (s), $\text{K}_2\text{TaF}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s), KTaF_6 (s) and $\text{KTaF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s) at 25°C were reestimated. Then, Eh-pH diagrams of the Ta-F-H₂O and K-Ta-F-H₂O systems at 25, 60 and 100°C have been revised. Later, diagrams of $\log_{10}a\text{-pH}$ were constructed and analysed. The obtained results indicate that, at constant activities of the F and K, the predominance fields of the species do not vary much with the activity of the Ta in the aqueous solution; instead, the predominance fields of the species depend strongly on the activities of the F and K in the solution. The predictions of the obtained diagrams match well with the experimental results in the temperature range of 25 to 100°C, a fact enough to recognize the same diagrams as useful tool for the interpreting and predicting the behaviour of considered systems.

RESUMO

Dados de energias livres de formação das espécies TaF_7^{2-} (aq), TaF_6^- (aq), TaF_5 (aq), $\text{TaF}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s), K_2TaF_7 (s), $\text{K}_2\text{TaF}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s), KTaF_6 (s) e $\text{KTaF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s) a 25°C foram reestimados. A seguir, diagramas Eh-pH dos sistemas Ta-F-H₂O e K-Ta-F-H₂O a 25, 60 e 100°C foram revistos. Depois, diagramas $\log_{10}a\text{-pH}$ foram construídos e analisados. Os resultados obtidos indicam que, na constância das atividades de F e de K, os campos de predominância das espécies não varia muito com a atividade do Ta em solução aquosa; ao contrário, os campos de predominância das espécies depende fortemente das atividades de F e de K na solução aquosa. As previsões dos diagramas concordam bem com os resultados experimentais na faixa de temperatura de 25 a 100°C, um fato suficiente para reconhecer que esses diagramas são uma ferramenta útil para a interpretação e previsão do comportamento dos considerados sistemas.

Palavras chave: tântalo, heptafluotantalato dipotássico, lixiviação fluorídrica, precipitação química, recristalização.

INTRODUÇÃO

A escassez de abordagem termodinâmica aplicada à previsão e interpretação dos sistemas Ta-F-H₂O e K-Ta-F-H₂O nos processos de lixiviação de minérios tantalíferos e subsequente recuperação e purificação do tantalato por precipitação química e recristalização [1,2] já havia sido reconhecida em publicações anteriores que, justamente por isso, se dedicaram à elaboração de diagramas Eh-pH dos referidos sistemas [3,4], numa abordagem empírica em sua origem.

No presente trabalho, adotou-se uma abordagem de origem analítica na estimação dos dados termodinâmicos de interesse e a seguir fez-se revisão dos referidos diagramas Eh-pH. Por fim, estendeu-se a análise termodinâmica mediante a elaboração de diagramas log₁₀a_i-pH.

DADOS TERMODINÂMICOS

Foram utilizados dados termodinâmicos de 2 diferentes origens:

(a) HSC Chemistry for Windows 2.0, da Outokumpu Oy, em sua forma licenciada à COPPE/UFRJ.

(b) Dados estimados de TaF₇²⁻(aq), TaF₆⁻(aq), TaF₅(aq), TaF₅.H₂O(s), K₂TaF₇(s), K₂TaF₇.H₂O, KTaF₆(s), KTaF₆.H₂O, conforme sucintamente assinalado abaixo:

(1°) as energias livres de formação do K₂TaF₇(s) e do KTaF₆(s) a 25°C foram estimadas a partir das energias livres de formação de KF(c) e de TaF₅(c), supondo que estes sais fossem capazes de formar uma solução ideal entre si. As energias livres de formação de K₂TaF₇.H₂O e de KTaF₆.H₂O a 25°C foram estimadas a partir das energias livres de formação dos correspondentes sais anidros, considerando as energias livres de hidratação de sais de acordo com a posição dos elementos na Tabela Periódica. As energias livres dessas substâncias a elevadas temperaturas foram calculadas supondo ser constante o valor de Δc_p° da reação de formação de cada uma destas espécies, com seu valor igual ao de 25°C;

- (2°) as energias livres de formação do TaF_7^{2-} e do TaF_6^- a 25°C foram obtidas a partir da estimativa prévia dos valores de energias livres de cristalização do $K_2TaF_7(aq)$ e do $KTaF_6(aq)$. Os valores das entropias a 25°C foram estimados por métodos conhecidos na literatura [5]. As energias livres de formação destes íons complexos a elevadas temperaturas foram calculadas através do método de Criss & Cobble [5];
- (3°) as entropias de $K_2TaF_7(s)$ e $KTaF_6(s)$ a 25°C foram estimadas por métodos clássicos [5];
- (4°) as capacidades caloríficas molares de $K_2TaF_7(s)$ e de $KTaF_6(s)$ a 25°C foram estimadas por métodos clássicos [5], computando as contribuições caloríficas molares específicas de cada um dos elementos (K, Ta, F) em sólidos. As capacidades caloríficas molares dos referidos fluoretos de tântalo a elevadas temperaturas foram calculadas considerando $\Delta c_p(T) = \Delta c_p(25^\circ C)$ para a formação dos mesmos fluoretos e os valores de $c_p = f(T)$ dos elementos Ta, F₂ e K.

Descrições detalhadas dos cálculos efetuados nestas estimativas encontram-se no Projeto de Formatura de DA SILVA FORTE [6] em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. A Tabela I sumaria os valores de H° , S° e c_p° de cada uma das "espécies estimadas" nos diferentes intervalos de temperatura. Por outro lado, a Tabela II indica as fontes dos dados termodinâmicos de cada uma das espécies de interesse extraídos de HSC Chemistry for Windows 2.0.

CÁLCULO E CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS

Os diagramas Eh-pH foram calculados para selecionadas atividades de F, Ta e K em solução aquosa às temperaturas de 25, 60, 75 e 100°C, com o auxílio do Programa Aplicativo HSC Chemistry for Windows 2.0. Em cada temperatura, os diagramas $\log_{10} a_i$ versus pH (onde $i = Ta, F$ ou K) foram construídos a partir dos diagramas Eh-pH.

Tabela I - Dados Estimados de $H^\circ(298,15K)$ ou $\Delta H^\circ(T_1)$ em kJ.mol^{-1} , $S^\circ(298,15K)$ ou $\Delta S^\circ(T_1)$ em $\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ e de $c_p^\circ = A + B.10^{-3}T + C.10^5T^{-2} + D.10^6T^{-3}$ ($\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) no intervalo $[T_1-T_2]$.

| ESPÉCIE E INTERVALO TEMPERAT.ABSOLUTA | H° ou ΔH° | S° ou ΔS° | A | B | C | D |
|---|-------------------------------|-------------------------------|--------|--------|---------|--------|
| TaF ₂ ² (aq) (*) | -2587,808 | 217,68 | | | | |
| TaF ₃ (aq) (*) | -1059,648 | 245,29 | 1,774 | 3,67 | -9,895 | 0,00 |
| TaF ₆ (aq) (*) | -2255,158 | 231,48 | | | | |
| TaF ₅ .H ₂ O | | | | | | |
| [298,15-400K] | -2206,951 | 206,27 | 164,76 | 62,24 | -9,305 | -70,55 |
| [400-500K] | 0 | 0 | 161,70 | 74,16 | -9,004 | -82,88 |
| [500-1000K] | 0 | 0 | 159,37 | 77,56 | -7,347 | -82,88 |
| K ₂ TaF ₇ | | | | | | |
| [298,15-336K] | -3162,305 | 285,77 | 194,64 | 149,34 | -13,242 | 0,00 |
| [336-500K] | 0 | 0 | 255,32 | -32,73 | -13,242 | 24,64 |
| [500-1000K] | 0 | 0 | 250,99 | -29,33 | -11,715 | 24,64 |
| K ₂ TaF ₇ .H ₂ O | | | | | | |
| [298,15-336K] | -3475,691 | 325,26 | 233,58 | 200,83 | -12,652 | -61,54 |
| [336-400K] | 0 | 0 | 292,26 | 22,94 | -12,652 | -36,90 |
| [400-500K] | 0 | 0 | 285,80 | -23,28 | -11,991 | 22,79 |
| [500-1000K] | 0 | 0 | 283,47 | -19,89 | -10,464 | 22,78 |
| KTaF ₆ | | | | | | |
| [298,15-336K] | -2570,553 | 226,35 | 167,35 | 76,51 | 11,569 | 0,00 |
| [336-500K] | 0 | 0 | 196,95 | -14,53 | 11,569 | 12,32 |
| [500-1037K] | 0 | 0 | 194,62 | -11,13 | -10,042 | 12,32 |
| KTaF ₆ .H ₂ O | | | | | | |
| [298,15-336K] | -2880,818 | 265,68 | 191,79 | 135,07 | -10,979 | -70,55 |
| [336-400K] | 0 | 0 | 221,13 | 44,04 | -10,979 | -58,23 |
| [400-500K] | 0 | 0 | 229,43 | -5,08 | -10,318 | 10,47 |
| [500-1000K] | 0 | 0 | 227,11 | -1,69 | -8,791 | 10,47 |

(*) [298,15K-573,15K]

Tabela II - Fontes dos dados termodinâmicos extraídos do HSC Chemistry for Windows 2.0

| ESPÉCIES | FONTE |
|--|-------|
| Ta(g), TaF ₃ (g), F(g), OF ₂ (g), KO(g), K ₂ (OH) ₂ (g), K ₂ O | [7] |
| TaF ₂ (g), TaF ₃ (g), TaF ₂ , TaF ₃ , KO ₃ | [8] |
| TaO(g), TaO ₂ (g), Ta, Ta ₂ O ₅ , K(g), K ₂ (g), KH(g), KOH(g), K, KH, KOH | [9] |
| Ta, Ta ₂ O ₅ , F ₂ (g), HF(g), KO ₂ , K ₂ O ₂ | [10] |
| KO ₂ , FO(g), FO ₂ (g) | [11] |
| H ₂ F ₂ (g), H ₃ F ₃ (g), H ₄ F ₄ (g), H ₅ F ₅ (g), H ₆ F ₆ (g), H ₇ F ₇ (g), HOF(g), OF(g), O ₂ F(g) | [12] |
| F ₂ O(g) | [13] |
| K ₂ O ₃ | [14] |
| TaF ₃ (aq), TaO ₂ ⁺ (aq), F ⁻ (aq), HF(aq), K ⁺ (aq), KOH(aq) | [15] |

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DIAGRAMAS

Sistema Ta-F-H₂O

As Figuras 1, 3 e 5 mostram os diagramas Eh-pH do sistema Ta-F-H₂O para atividades 1 m (molal) de Ta e 100 m de F em solução aquosa a 25, 60 e 100°C, para atividade 1 m de Ta em solução aquosa. Os campos de predominância das espécies TaF₆⁻, TaF₇²⁻ e Ta₂O₅, dependem notoriamente do pH da solução e da atividade do F na mesma.

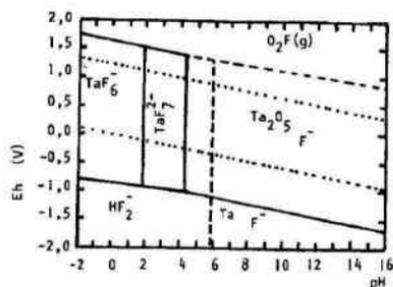


Figura 1. - Diagrama Eh-pH do Sistema Ta-F-H₂O a 25°C para $a_F = 100$ m (molal) e $a_{Ta} = 1$ m.

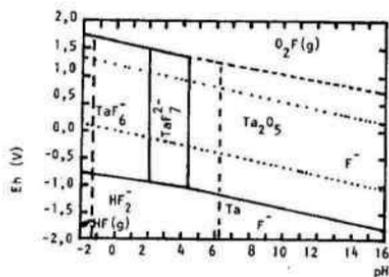


Figura 3. - Diagrama Eh-pH do Sistema Ta-F-H₂O a 60°C para $a_F = 100$ m e $a_{Ta} = 1$ m.

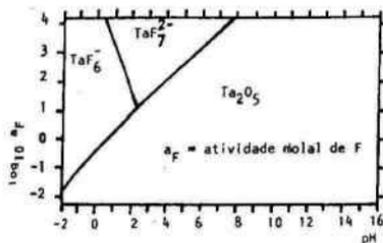


Figura 2. - Diagrama $\log_{10} a_F$ -pH do sistema Ta-F-H₂O a 25°C para $a_{Ta} = 1$ m.

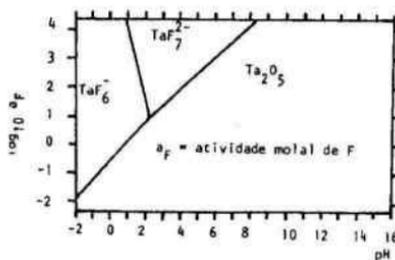


Figura 4. - Diagrama $\log_{10} a_F$ -pH do Sistema Ta-F-H₂O a 60°C para $a_{Ta} = 1$ m.

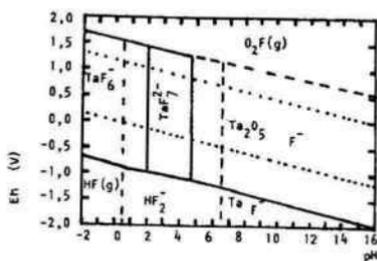


Figura 5 - Diagrama Eh-pH do Sistema Ta-F-H₂O a 100°C para $a_F = 100$ m e $a_{Ta} = 1$ m.

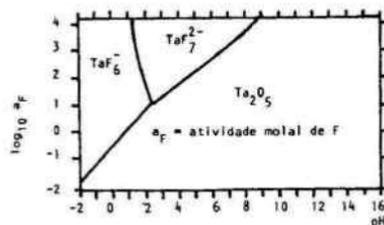


Figura 6 - Diagrama $\log_{10} a_F$ -pH do Sistema Ta-F-H₂O a 100°C para $a_{Ta} = 1$ m.

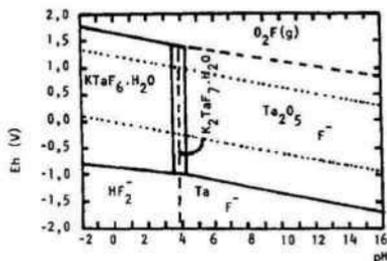


Figura 7 - Diagrama Eh-pH do Sistema Ta-F-K-H₂O a 25°C para $a_F = 1$ m, $a_K = 1$ m e $a_{Ta} = 1$ m.

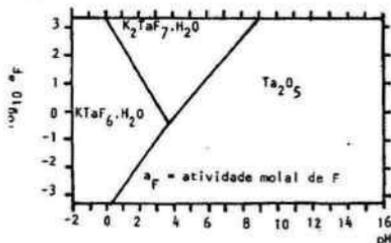


Figura 8 - Diagrama $\log_{10} a_F$ -pH do Sistema Ta-F-K-H₂O a 25°C para $a_K = 1$ m e $a_{Ta} = 1$ m.

Sistema Ta-F-K-H₂O

As Figuras 7, 9 e 11 mostram os diagramas Eh-pH do sistema Ta-F-K-H₂O para $a_{Ta} = 1$ m, $a_K = 1$ m e $a_F = 1$ m a 25, 60 e 100°C, respectivamente, nas mesmas temperaturas, para $a_{Ta} = 1$ m e $a_K = 1$ m. Estes diagramas mostram que em todas as 3 temperaturas os campos de predominância das espécies $K_2TaF_7 \cdot H_2O$, $KTaF_6 \cdot H_2O$ e Ta_2O_5 , dependem do pH e da atividade do F.

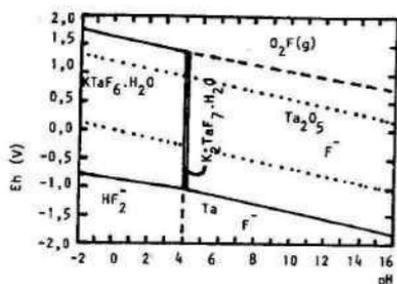


Figura 9 - Diagrama Eh-pH do Sistema Ta-F-K-H₂O a 60°C para $a_F = 1m$, $a_K = 1m$ e $a_{Ta} = 1m$.

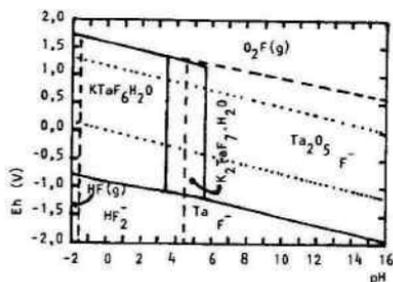


Figura 11 - Diagrama Eh-pH do Sistema Ta-F-K-H₂O a 100°C para $a_F = 1m$, $a_K = 1m$ e $a_{Ta} = 1m$.

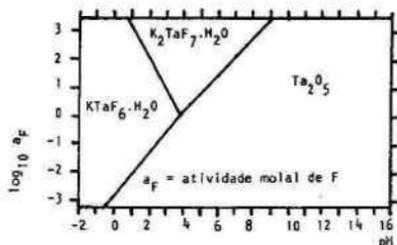


Figura 10 - Diagrama $\log_{10} a_F$ -pH do Sistema Ta-F-K-H₂O a 60°C para $a_K = 1m$ e $a_{Ta} = 1m$.

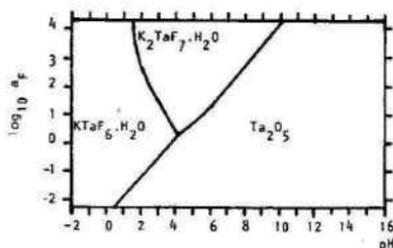


Figura 12 - Diagrama $\log_{10} a_F$ -pH do Sistema Ta-F-K-H₂O a 100°C para $a_K = 1m$ e $a_{Ta} = 1m$.

As Figuras 13 e 15 mostram os diagramas Eh-pH do sistema Ta-F-K-H₂O para $a_F = 10m$, $a_K = 1m$ e $a_{Ta} = 1m$, a 25°C e a 60°C, respectivamente, enquanto que as Figuras 14 e 16 apresentam, respectivamente, nas mesmas temperaturas os diagramas $\log_{10} a_K$ versus pH para $a_F = 10m$ e $a_{Ta} = 1m$. Estes diagramas também mostram que os campos de predominância de $K_2TaF_7.H_2O$, $KTaF_6.H_2O$ e Ta_2O_5 dependem do pH e da atividade do K em solução aquosa. Embora não tenham sido incluídos, os diagramas Eh-pH e $\log_{10} a_K$ -pH a 100°C indicam a mesma dependência observada a 25 e 60°C.

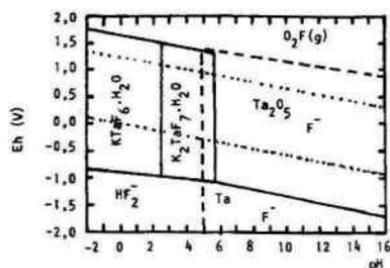


Figura 13 - Diagrama Eh-pH do Sistema Ta-F-K-H₂O a 25°C para $a_F = 10m$, $a_K = 1m$ e $a_{Ta} = 1m$.

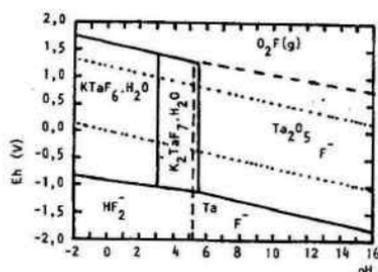


Figura 15 - Diagrama Eh-pH do Sistema Ta-F-K-H₂O a 60°C para $a_F = 10m$, $a_K = 1m$ e $a_{Ta} = 1m$.

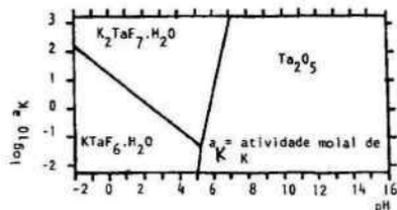


Figura 14 - Diagrama $\log_{10} a_K$ -pH do Sistema Ta-F-K-H₂O a 25°C para $a_F = 10m$ e $a_{Ta} = 1m$.

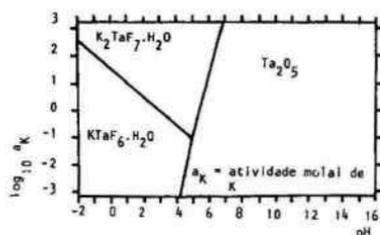


Figura 16 - Diagrama $\log_{10} a_K$ -pH do Sistema Ta-F-K-H₂O a 60°C para $a_F = 10m$ e $a_{Ta} = 1m$.

Diagramas $\log_{10} a_{Ta}$ -pH a 25, 60 e 100°C foram também construídos e analisados, tendo-se observado que os domínios de estabilidade das espécies varia muito pouco com a atividade do Ta em solução aquosa até algo como 10^{-4} molal; para atividades de Ta inferiores a este valor predomina a espécie TaF_6^- em pH inferior a 4, com TaF_7^{2-} tendo o seu lugar numa estreita faixa de pH compreendida entre 4 e 5, dependendo da atividade do Ta em solução.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Dutra [1,2] conseguiu solubilizar $Ta(OH)_5(s)$ em solução de HF (50 p/p) à temperatura ambiente com agitação magnética, sendo que a quantidade de HF empregada correspondia a um excesso de 20% em relação à estequiometricamente necessária. Deste modo, a concentração final da solução foi aproximadamente a seguinte: 28,9m de F e 3,44m de Ta. Pode-se verificar na Figura 17 que, para valores de pH menores do que 3, as espécies estáveis são aquelas dos fluoretos, isto é, TaF_7^{2-} e TaF_6^- . Assim sendo, a dissolução do $Ta(OH)_5(s)$ nas referidas soluções fluorídricas era um evento termodinamicamente previsto ou, expressando-se de outro modo, o diagrama Eh-pH aqui desenvolvido é capaz de fazer previsões termodinamicamente corretas.

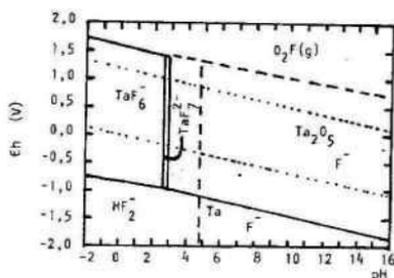


Figura 17 - Diagrama Eh-pH do Sistema Ta-F-K-H₂O a 75°C para $a_{Ta}=3,44m$ e $a_F=28,9m$.

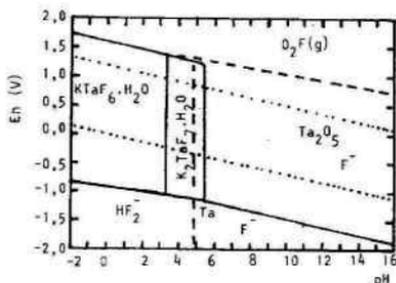


Figura 19 - Diagrama Eh-pH do Sistema Ta-F-K-H₂O a 75°C para $a_{Ta}=8,56m$, $a_K=0,93m$ e $a_F=0,28m$.

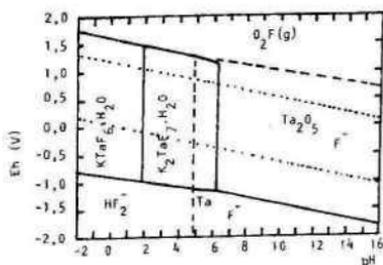


Figura 18 - Diagrama Eh-pH do Sistema Ta-F-K-H₂O a 75°C para $a_{Ta}=19,39m$, $a_K=4,020m$ e $a_F=1,83m$.

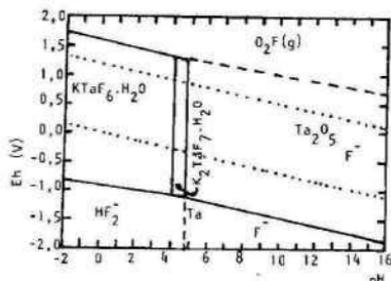


Figura 20 - Diagrama Eh-pH do Sistema Ta-F-K-H₂O a 75°C para $a_{Ta}=3,2m$, $a_K=0,69m$ e $a_F=0,31m$.

Dutra [1,2] conseguiu a precipitação de K_2TaF_7 mediante a titulação da solução inicial de fluoreto de tântalo empregando uma concentração inicial de 50% de KF em peso, correspondendo a 10% em excesso de K em relação à quantidade estequiometricamente necessária, obtendo 84,62% de recuperação de Ta no sal precipitado. Na precipitação a 75°C, as concentrações eram aproximadamente 1,83m de Ta, 19,39m de F e 4,02m de K. A Figura 18 mostra que para estas condições as fases estáveis são $K_2TaF_7 \cdot H_2O$, na faixa de pH entre 2 e 6, e $KTaF_6 \cdot H_2O(s)$, em pH inferior a 2, e, portanto, as condições iniciais eram termodinamicamente favoráveis à precipitação do referido sal.

Ainda no trabalho experimental de Dutra [1,2], a solução final, após o término da precipitação, continha uma concentração aproximadamente igual a 8,56 molal de F, 0,28m de Ta e 0,93m de K. A Figura 19 mostra que para atividade 8,56m de F, 0,93m de K e 0,28m de Ta, as espécies predominantes são $K_2TaF_7 \cdot H_2O(s)$, na faixa de pH entre 3,5 e 5,5, e $KTaF_6 \cdot H_2O(s)$, em pH inferior a 3,5. Assim sendo, a recuperação de K_2TaF_7 no precipitado obtida por Dutra era perfeitamente prevista termodinamicamente pelos diagramas aqui desenvolvidos.

Dutra [1,2] fez também a recristalização do K_2TaF_7 mediante a redissolução do precipitado original empregando uma solução 1 molar de HF, ou 1 molar de HCl, a 75°C num volume correspondente a 90 ml desta solução para cada 10 g de sal. Após o resfriamento sem agitação durante cerca de 60 minutos, resultaram-se cristais aciculares de K_2TaF_7 . A recuperação final de Ta foi de 59,67%. A solução inicial de recristalização do K_2TaF_7 continha uma concentração 3,2 molar de F, 0,31 molar de Ta e 0,69 molar de K. A Figura 20 mostra que para atividades 3,2 molal de F, 0,69m de K e 0,31m de Ta, a espécie termodinamicamente prevista é $K_2TaF_7 \cdot H_2O(s)$, para a faixa de pH entre 4 e 5, e $KTaF_6 \cdot H_2O(s)$, para pH inferior a 4. Aparentemente, esta previsão não concorda com a redissolução obtida por Dutra, indicando que para 75°C, os coeficientes de atividades das espécies de Ta e de F em solução são bem inferiores à unidade. A solução final da recristalização feita por Dutra [1,2] continha uma concentração 1,9 molar de F, 0,127 molar de Ta e 0,254 molar de K. O correspondente diagrama Eh-pH do sistema a 25°C indica que para $a_F = 0,127m$, $a_K = 0,254m$ e $a_{Ta} = 0,127m$, a espécie termodinamicamente estável em pH compreendido entre 3,5 a 4,5 é $K_2TaF_7 \cdot H_2O$ enquanto que no intervalo de pH compreendido entre -2 e 4,5 predomina a espécie $KTaF_6 \cdot H_2O$. Assim sendo o resultado final de Dutra estava previsto termodinamicamente.

Em síntese, os diagramas aqui desenvolvidos são capazes de prever bem o comportamento termodinâmico do sistema Ta-F-K-H₂O em temperaturas de 25°C a 100°C, constituindo uma boa contribuição ao desenvolvimento termodinâmico dos sistemas Ta-F-H₂O e Ta-F-K-H₂O.

CONCLUSÕES

- (1a.) Os diagramas Eh-pH e log₁₀a-pH desenvolvidos no presente trabalho são capazes de explicar corretamente o processo de dissolução de Ta₂O₅ em soluções fluorídricas em temperaturas de 25 a 100°C.
- (2a.) Os resultados experimentais existentes na literatura sobre a precipitação de K₂TaF₇·H₂O a partir de solução fluorídrica de tântalo à temperatura de 75°C são facilmente interpretáveis e previsíveis a partir dos diagramas Eh-pH e log₁₀a-pH aqui desenvolvidos.
- (3a.) O trabalho aqui realizado constitui uma importante contribuição ao desenvolvimento termodinâmico dos sistemas considerados.

AGRADECIMENTOS

Os autores do trabalho agradecem ao CNPq, ao PADCT, à CAPES e à UFRJ, pelo suporte financeiro ao empreendimento e a Eduardo Soares Ogasawara pelo apoio na edição de figuras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Dutra, A.J.B., Extração Eletrolítica de Tântalo em Fluoretos Fundidos, Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, agosto de 1989.
- [2] Silva, F.T., Espinola, A & Dutra, A.J.B., Recuperação de Heptafluortantalato Dipotássico a Partir de Hidróxido de Tântalo, Anais do II Encontro do Hemisfério Sul sobre Tecnologia Mineral, Vol.2, pp.235-250, maio de 1987, Rio de Janeiro-RJ.
- [3] Ogasawara, T., Silva, F.T., Dutra, A.J.B., Diagramas Eh-pH do Sistema Ta-F-H₂O a 25, 60 e 100°C, Anais do 47º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metais, Belo Horizonte-MG, 1992.
- [4] Ogasawara, T., Silva, F.T., Dutra, A.J.B., Diagramas Eh-pH do Sistema Ta-K-F-H₂O a 298, 333 e 373K, Anais do III Encontro do Hemisfério Sul sobre Tecnologia Mineral, Vol. Tecnologia

Mineral I, pp.668-687, São Lourenço-MG, 1992.

- [5] Ogasawara, T., Introdução à Estimação de Dados Termodinâmicos de Interesse Hidrometalúrgico; Estimação de Capacidades Caloríficas Molares; Estimação de Entropias Molares; Cálculo e Estimação de Coeficientes de Atividade de Espécies Dissolvidas em Soluções Aquosas, Capítulos VI a IX, pp.126-225, em "Livro Texto para Termodinâmica Aplicada à Hidrometalurgia", Rupen Adamian, Editor, COPPE/UFRJ PEMM, Projeto PADCT 700310/85, Relatório Final, 30 de outubro de 1990, Rio de Janeiro-RJ, 225p + vi.
- [6] da Silva Forte, J.F., Diagramas pa-pH dos Sistemas Ta-F-H₂O e Ta-F-K-H₂O a 25, 60 e 100°C, Projeto Final do Curso EET-X01, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia da UFRJ, pp.320 + iii, Rio de Janeiro-RJ, março de 1995.
- [7] Barin, I., Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlags Gessellschaft, Weinheim 1989.
- [8] Ruzinov, L.P. & Guljanickij, B.S. Ravnovesnye prevrsoenija metallurgiceskin reaktseij, Moskva, 1975.
- [9] Knacke, O., Kubaschewski, O. & Hesselmann, K., Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1991.
- [10] Barin, I., Thermochemical Data of Pure Substances, VCH Verlags Geselsschaft, Weinheim 1993.
- [11] Pankratz, L.B., Thermochemical Properties of Elements and Oxides, Bulletin 672, Bureau of Mines, United States Department of the Interior, Washington, DC, 1982, 509p.
- [12] Chase, M.W., editor, JANAF Thermochemical Tables, 3rd edition, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 14 (1985), pp.1-1856.
- [13] Barin, I., Knacke, O. & Kubaschewski, O., Thermodynamic Properties of Inorganic Substances, Springer-Verlag, Berlin and New York, NY Supplement 1977.
- [14] Samsonov, G.V., Fiziko-khimicheskie svoistva okislov, "Metallurgiya", Moscow, 1978.
- [15] Bailey, S.M., Churney, K.L., Nuttal, R.L., The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, Selected Values of Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units, Journal of Physical and Chemical Reference Data, 11 (1982), Suppl.No.2.