

# ASPECTOS FUNDAMENTAIS DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO DE NEODÍMIO METÁLICO EM SAIS FUNDIDOS

Célia A. L. dos Santos e Elisabete J. Pessine

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Coordenadoria de Engenharia e Ciência dos Materiais - MMM  
Comissão Nacional de Energia Nuclear  
C.P. 11049 - Pinheiros - CEP 05422-970  
São Paulo - Brasil

## ABSTRACT

This study has been carried out in order to get knowledge over the  $\text{Nd}^{3+}$  ions electrode process on Pt and Mo electrodes in molten NaCl-KCl (1:1) electrolyte at 700 and 800°C. By using the cyclic voltammetric technique the obtained results showed a single reduction step for the  $\text{Nd}^{3+}$  species with diffusional control.

## RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido visando compreender o processo eletrodico dos íons  $\text{Nd}^{3+}$  em meio de NaCl-KCl (1:1) a 700 e 800°C. Com o emprego da técnica de voltametria cíclica, verificou-se que a redução dos íons  $\text{Nd}^{3+}$  ocorre em uma única etapa de três elétrons, sob controle difusional.

**Palavras-chave:** sal fundido, voltametria cíclica, neodímio, eletrodeposição.

## INTRODUÇÃO

Os metais de terras-raras, TR, vem apresentando maior aplicabilidade tecnológica, principalmente no preparo de ligas mais resistentes à corrosão e mais recentemente, na produção de super-fmãs, como Sm-Co e Nd-Fe-B [1].

Os elementos de terras-raras ocorrem naturalmente em três principais minerais: a bastnasita, a monazita e a xenotima [2]. Por apresentarem propriedades químicas e eletroquímicas bastante semelhantes, torna-se difícil a sua separação. Basicamente eles são separados por troca-iônica ou por extração por solvente e são obtidos na forma de sais ou óxidos de terras-raras. A partir destes compostos pode-se produzir as terras-raras na forma metálica por dois processos: redução metalotérmica e eletrometalúrgica.

A redução metalotérmica, processo comercialmente utilizado, emprega principalmente, os fluoretos de terras-raras como material de partida e como agente redutor, o cálcio [4]. Para a separação do cálcio da liga TR-Ca, faz-se uma destilação e obtém-se os metais de terras-raras puros.

A eletrometalúrgica consiste na eletrólise de haletos de terras-raras (soluto) dissolvidos em uma mistura eutética de haletos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (solvente). Pode-se obter o metal puro ou uma liga, para isto, deve-se utilizar eletrodos de trabalho inertes ou ativos, respectivamente. Esta técnica foi escolhida para o desenvolvimento deste trabalho, por apresentar algumas vantagens, tais como: uma única etapa para a obtenção do metal, reação de eletrodo rápida, redução da reatividade dos metais de TR preparando-se ligas e a possibilidade de efetuar-se estudos da cinética eletroquímica [5].

O estudo da obtenção do neodímio metálico está dividido em duas partes:

(a) estudo do mecanismo de eletrodeposição sobre superfícies ativas e inertes (Fe, Mo e Pt) empregando os métodos da voltametria cíclica e da cronopotenciometria;

(b) estudo da influência de algumas variáveis experimentais sobre a qualidade do eletrodepósito preparado potenciostaticamente e galvanostaticamente.

O sistema em estudo é composto por uma mistura eutética de NaCl-KCl equimolar (solvente) e por  $\text{NdCl}_3$  anidro (soluto). A técnica empregada foi a voltametria cíclica. Neste trabalho abordou-se o estudo eletroquímico da redução do cloreto de neodímio sobre eletrodos de platina e molibdênio (etapa a).

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os ensaios foram realizados em uma câmara cilíndrica de aço inoxidável AISI 304, com sua parte superior e a tampa refrigerada a água. A tampa possui orifícios para a fixação do termopar e dos eletrodos empregados. Para conter os sais utilizou-se cadinho de níquel. O aquecimento foi feito em forno resistivo tipo poço com controlador de potência modelo PJC - ECIL. A figura 1 mostra um esquema da câmara de eletrólise com o cadinho.

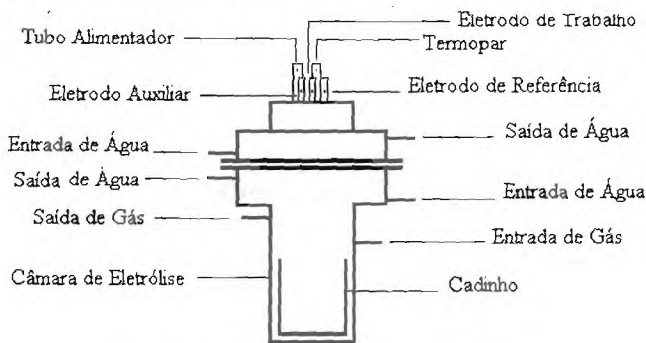


Figura 1. Esquema da câmara de eletrólise com cadinho.

### ELETRODOS:

- De referência: empregou-se o par  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  com membrana de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [6].
- De trabalho: fio de Pt com 0,5 mm de diâmetro e uma haste de Mo com 2,4 mm de largura.
- Auxiliar: cilindro de grafita de alta pureza com 1,0 cm de diâmetro.

### ELETRÓLITO

Utilizou-se reagentes de grau P.A. na preparação do soluto e do solvente. Os gases empregados, tanto no processo químico como no eletroquímico, sofreram tratamento prévio passando por um forno, contendo limalhas de cobre mantidas a  $200^\circ\text{C}$  e a seguir por uma armadilha de sílica-gel, para a retirada de oxigênio e água, respectivamente.

## SOLVENTE

Empregou-se a mistura eutética NaCl-KCl com ponto de fusão de 658°C [7]. As propriedades desta mistura a 697°C [8] são:

- Condutância específica:  $2,331 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
- Densidade :  $1,582 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  ;
- Viscosidade: 1,76 cp;
- Tensão superficial:  $108,3 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ .

O solvente foi desidratado, previamente, sendo aquecido lentamente até 350°C sob atmosfera de nitrogênio e mantido, posteriormente, sob vácuo por 12 horas a uma faixa de temperatura entre 400 e 450°C. Somente após este tratamento fundiu-se a mistura em atmosfera de nitrogênio.

## SOLUTO

O soluto,  $\text{NdCl}_3$  anidro, foi produzido no IPEN. A fase de cloração foi feita em um reator de pyrex, adicionando-se HCl concentrado ao óxido de neodímio, sob aquecimento na faixa de 100 a 120°C e atmosfera de argônio. Na seqüência, fez-se a evaporação da solução a uma temperatura inferior a 100°C e por fim a desidratação, em forno tubular em atmosfera de argônio, com aquecimento lento até 350°C por 8 horas. As análises químicas mostraram que o cloreto produzido possui baixos teores de impurezas, as quais já encontravam-se presentes no óxido empregado como matéria-prima, tabela I. O soluto foi adicionado ao sistema, na forma de pó finamente dividido, com um funil através de um tubo de quartzo inserido na câmara somente para esta finalidade.

Tabela I. Análise semi-quantitativa das impurezas presentes, técnica empregada: espectrográfica de emissão.

Óxido de Neodímio	Cloreto de Neodímio
P < 0,15%	P < 0,15%
Fe < 0,0075%	Fe = 0,01%
Zn < 0,15%	Zn < 0,15%
La < 0,2%	La < 0,2%
Ce < 0,75%	Ce < 0,75%
Pr < 0,25%	Pr < 0,25%
Sm < 0,75%	Sm < 0,25%

As medidas voltamétricas foram feitas com um potenciostato EG&G Company modelo 173, acoplado a um programador modelo 175 e um registrador X-Y modelo RE 0074. Em paralelo ao potenciostato utilizou-se um multímetro Fluke 8050 com alta impedância de entrada para um controle mais preciso dos potenciais desenvolvidos ao longo do processo.

## ESTUDO VOLTAMÉTRICO

Em todos os experimentos, logo após o tratamento de desidratação do eletrólito suporte (solvente) no interior da câmara de eletrólise, foram feitos testes eletroquímicos para identificar a presença de contaminantes.

### Eletrodo de Platina

A figura 2 mostra o voltamograma do eletrólito suporte a 700°C, a uma velocidade de varredura de potencial de 0,1 V.s<sup>-1</sup> e eletrodo com área de 0,10 cm<sup>2</sup>. Observa-se que o domínio eletroquímico do solvente está limitado anodicamente pela oxidação do eletrodo, 1,1 V/E<sub>ref</sub> e catodicamente pelo par K/K<sup>+</sup>, -2,2 V/E<sub>ref</sub>. Pode-se perceber a ausência de contaminantes, uma vez que o perfil do voltamograma não apresenta picos no espaço voltamétrico útil.

Pode-se observar a presença dos picos A/A', figura 3, referentes as etapas de oxidação e redução, respectivamente, do par Nd<sup>3+</sup>/Nd. Em todas as concentrações e sob diversas condições experimentais estudadas, os voltamogramas obtidos apresentaram o mesmo perfil. Este comportamento evidencia que o mecanismo do processo de eletrodeposição dos íons de neodímio apresenta além da etapa de transporte, apenas uma única etapa de transferência de três elétrons:

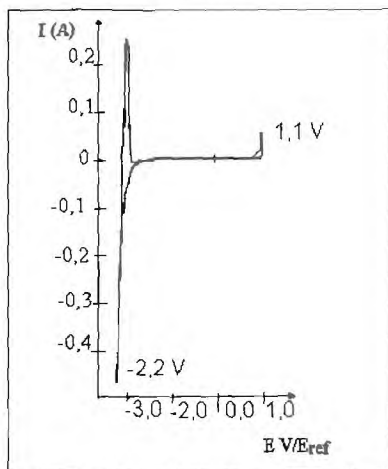
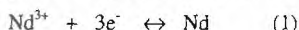


Figura 2 Domínio, eletroquímico do solvente. Eletrodo: Pt. T= 700°C, A= 0,10 cm<sup>2</sup>, v= 0,1 V.s<sup>-1</sup>

Os picos B/B' referem-se às reações de oxidação e redução do eletrodo de trabalho.

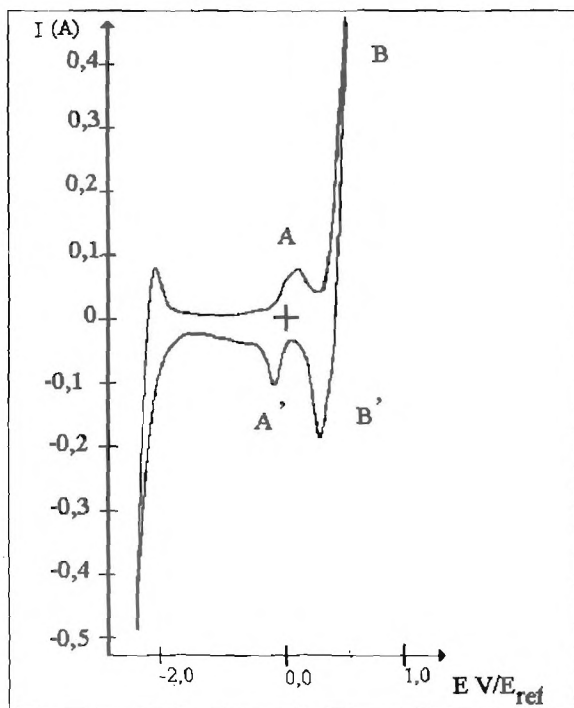


Figura 3. Voltamograma do sistema NaCl-KCl - NdCl<sub>3</sub> 0,05M.  
Eletrodo:Pt, T= 700°C, A= 0,10 cm<sup>2</sup>, v= 1V.s<sup>-1</sup>.

Para interpretar o comportamento observado durante a eletrodeposição dos íons de neodímio, foi utilizada a metodologia da voltametria cíclica que estabelece uma relação linear entre a corrente de pico ( $I_p$ ) com a concentração (C) ou com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potenciais (v).

A equação a seguir, estabelecida por Randles-Sevcik [9], permite então esta interpretação:

$$I_p = (2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (2)$$

onde:

- $I_p$ - corrente de pico (A);
- A- área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ );
- D- coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ );
- C- concentração ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ );
- v- velocidade de varredura ( $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

A figura 4 mostra a variação de  $I_{pc}$  em função de  $v^{1/2}$  para o sistema NaCl-KCl (1:1) com 0,05; 0,10 e 0,20M de  $\text{NdCl}_3$  anidro, a  $700^\circ\text{C}$  revelando a reversibilidade do sistema.

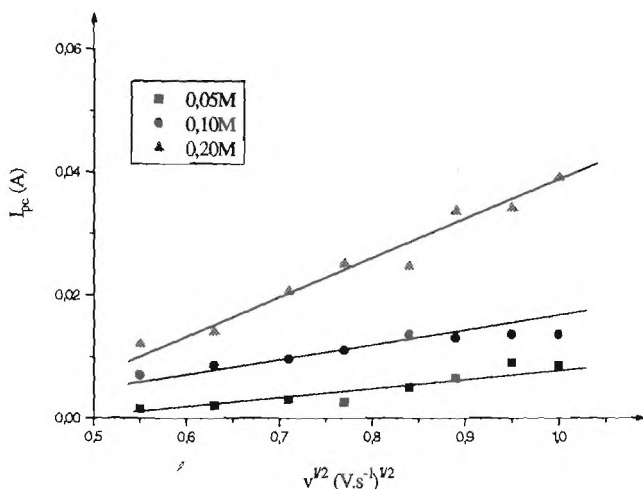


Figura 4.  $I_{pc}$  em função de  $v^{1/2}$  para as concentrações de 0,05; 0,10 e 0,20M. Eletrodo: Pt,  $T=700^\circ\text{C}$ .

A  $800^\circ\text{C}$  observa-se o mesmo comportamento do processo de eletrodeposição do par  $\text{Nd}^{3+}/\text{Nd}$ . A figura 5 traz  $I_{pc}$  em função de  $v^{1/2}$  para as concentrações de 0,05; 0,10 e 0,15M de  $\text{NdCl}_3$ . A linearidade obtida de  $I_{pc}$  em função da concentração sugere fortemente o caráter reversível do sistema também nesta condição experimental. Ao comparar-se os valores de  $I_{pc}$  a  $700$  e  $800^\circ\text{C}$ , percebe-se que há um aumento de corrente de pico catódica,  $I_{pc}$ , com a elevação da temperatura. Isto leva-nos a concluir que o sistema é mais favorecido a  $800^\circ\text{C}$ .

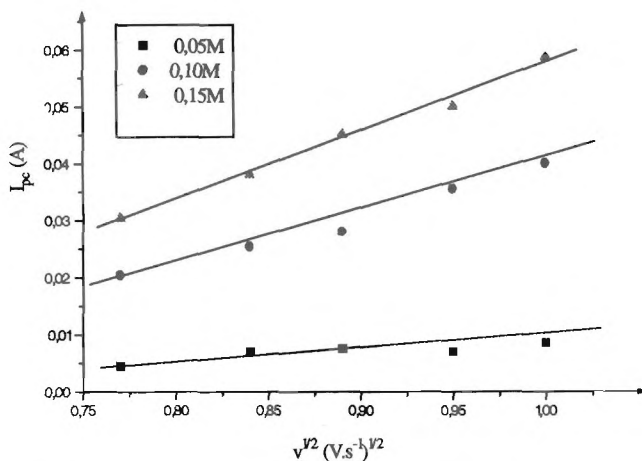


Figura 5.  $I_{pc}$  em função de  $v^{1/2}$  para as concentrações de 0,05; 0,10 e 0,15M.

Eletrodo: Pt,  $T = 800^{\circ}C$ .

### Eletrodo de Molibdênio.

Sobre o eletrodo de Mo foi ensaiado o sistema NaCl-KCl (1:1) com a adição de 0,15M de  $NdCl_3$  anidro a  $700^{\circ}C$ , com área de eletrodo de  $0,14 \text{ cm}^2$ . A figura 6 mostra o voltamograma que apresenta o domínio eletroquímico do eletrólito suporte limitado anodicamente pela oxidação do eletrodo,  $0,9 \text{ V}/E_{ref}$  e catodicamente pelo par,  $K/K^+ - 2,9 \text{ V}/E_{ref}$ . Os picos C/C' referem-se as reações de oxidação e redução do par  $Nd^{3+}/Nd$ , respectivamente. Os picos D/D' estão relacionados às reações de oxidação e redução do eletrodo de trabalho.

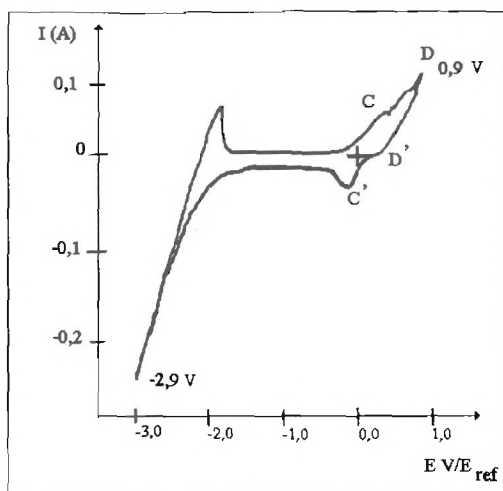


Figura 6. Voltamograma do sistema NaCl-KCl -  $\text{NdCl}_3$  0,15M.  
 $T = 700^\circ\text{C}$ ,  $A = 0,14 \text{ cm}^2$ ,  $v = 0,5 \text{ V.s}^{-1}$ .

Para o sistema NaCl-KCl -  $\text{NdCl}_3$  empregando eletrodo de Mo obteve-se uma relação linear ao fazer-se  $I_{pe}$  em função de  $v^{1/2}$ , como mostra a figura 7.

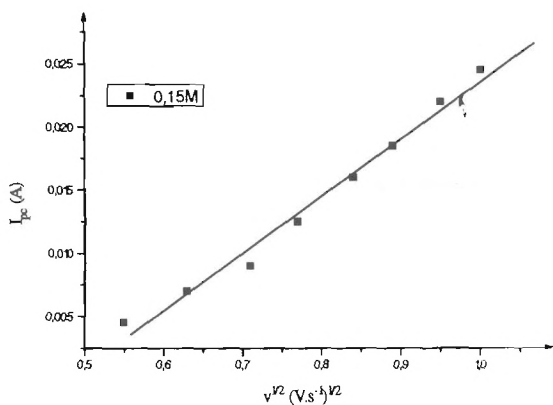
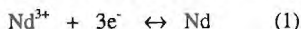


Figura 7.  $I_{pe}$  em função de  $v^{1/2}$  para o sistema NaCl-KCl -  $\text{NdCl}_3$  0,15M. Eletrodo: Mo,  $T = 700^\circ\text{C}$ .

## CONCLUSÕES

A existência de um único pico de oxidação da espécie eletroativa, observado nos voltamogramas, para os eletrodos de Pt e Mo, indica que o processo de oxidação do íon  $\text{Nd}^{3+}$  em meio de NaCl-KCl (1:1), ocorre em uma única etapa envolvendo três elétrons:



Este comportamento mantém-se para o eletrodo de Pt a 800°C.

Conforme mostram os gráficos de  $I_{pc}$  em função de  $v^{1/2}$  para as diversas concentrações, com eletrodo de Pt às temperaturas de 700 e 800°C e com eletrodo de Mo a temperatura de 700°C, a corrente de pico catódica aumenta com a variação da velocidade de varredura de potencial e também com o aumento da concentração da espécie eletroativa, isto leva-nos a concluir que o sistema possui caráter reversível e é controlado pelo transporte de massa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Christophe A. Zing; Mingzong Su; Senlin Du; e Dinxiang Tang; Study of Deposition Mechanism of Neodymium on an Iron Consumable Cathode and a Molybdenum Unconsumable Cathode in NaCl+KCl (1:1) in the Temperature Range 700-850°C, *J. Electroanal. Chem.*, **263**, p. 399-413, 1989.
- [2] Donald R. Sadoway, Fused Salt Electrolysis of Earth Metals; *Rare Earth, Extraction, Preparation and Applications*, p. 345-352, 1988.
- [3] R. B. Heslop; H. Jones; *Química Inorgânica*, p. 686, 1976.
- [4] B. J. Beaudry; P. E. Palmer e K.A. Gschneidner, Jr; Process in the Preparation of High Purity Rare Earth Metals, *Rare Earth, Extraction, Preparation and Applications*, p. 187-191, 1988.
- [5] C. K. Gupta; Sohan Singh; Electrometallurgy in Extraction of Rare Earth Metals and Alloys, *Rare Earth, Extraction, Preparation and Applications*, p. 351-366, 1991.
- [6] Célia A. L. dos Santos ; Elisabete J. Pessine; Gisele R. Felix; Jacques Bouteillon e Marc Henault; Construção e Avaliação de Eletrodos para Uso em Sais Fundidos, *XI CIBAE-IX SIBEE*, p. 251-253, 1994.
- [7] A. J. Bard, Sodium Chloride-Potassium Chloride, Equimolar 1000 K (727°C), *Encyclopedia of Electrochemistry*, p. 85-87, 1970.

- [8] George J. Janz, *Properties of Chlorides and Mixtures*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **4**, p.4,1975.
- [9] Gary A. Mabbott, *An Introduction to Cyclic Voltammetry*, *J. Chem. Education*, **60**, p. 697-701,1983.