



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO
ÍON La^{3+} EM MEIO A CLORETOS FUNDIDOS.
A FORMAÇÃO DE LaNi_5**

CRISTIANE DIAS

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientadora:
Dra. Elisabete Jorge Pessine

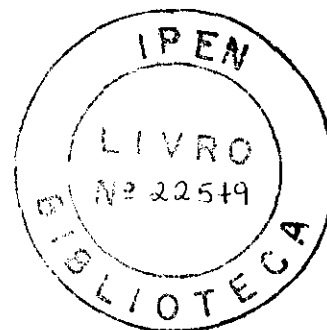
**São Paulo
2002**



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**O ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ÍON La^{3+}
EM MEIO A CLORETOS FUNDIDOS.
A FORMAÇÃO DE LaNi_5**

CRISTIANE DIAS



Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para obtenção
do Grau de Mestre em Ciências na
Área Reatores Nucleares de
Potência e Tecnologia do
Combustível Nuclear.

Orientadora:
Prof. Dra. Elisabete Jorge Pessine

**São Paulo
2002**

*“A Deus e ao mestre dos mestres o meu
eterno agradecimento”.*

*Aos meus pais, irmãos e para
João; sempre presentes”.*

Agradecimentos

À Dra. Elisabete Jorge Pessine pela orientação e apoio no decorrer de meu trabalho.

Ao CNPq pelo suporte financeiro e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) pela oportunidade da realização deste estudo.

Aos amigos e colegas Damaris Fernandes, Olandir V. Correa, Luís Carlos E. Silva, Clarice T. Kunioshi, Célia A. L. dos Santos, Hamilta O. Santos, Edson Garcia Gomes, Edson e Edilson de Jesus, Renato, Gerhard, Mara, Fernanda, Kellie, Luzinete P. Barbosa e Isaac J. Sayeg que acompanharam e ajudaram em várias etapas desse trabalho, meu agradecimento.

A todos os funcionários e técnicos das oficinas, laboratórios e bibliotecas do Instituto e da Universidade de São Paulo, sem os quais este trabalho não teria prosseguimento.

A todos que ajudaram direta ou indiretamente, na execução deste projeto.

Muito obrigada.

O ESTUDO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ÍON La^{3+} EM MEIO A CLORETOS FUNDIDOS. A FORMAÇÃO DE LaNi_5

CRISTIANE DIAS

RESUMO

O comportamento eletroquímico do íon La^{3+} foi estudado para a determinação dos parâmetros de obtenção do composto intermetálico LaNi_5 , em meio de cloretos fundidos.

O mecanismo de redução/reoxidação do lantânio e a formação do composto intermetálico foram investigados por voltametria cíclica, cronopotenciometria e deposição galvanostática, sobre eletrodos de molibdênio e níquel.

O eletrólito empregado foi a mistura eutética NaCl-KCl (1:1) com LaCl_3 anidro como soluto, nas concentrações de $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ a 2 mol.L^{-1} e no intervalo de temperaturas de 700°C a 800°C . O LaCl_3 anidro foi preparado por lenta desidratação do cloreto de lantânio hidratado, com fluxo de HCl e aquecimento até 300°C .

Os resultados indicaram que o comportamento eletroquímico do lantânio sobre molibdênio é quase-reversível e que a deposição ocorre em uma etapa de transferência de três elétrons. Sobre níquel observou-se a formação de compostos intermetálicos de fases distintas, por interdifusão.

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) e difração de raios X mostrou que a composição dos eletrodepósitos é fortemente influenciada pela temperatura de trabalho e concentração de LaCl_3 no banho. A predominância da fase LaNi_5 foi obtida para a concentração de 2 mol.L^{-1} em LaCl_3 a 750°C e densidades de corrente catódica até 100 mA.cm^{-2} .

THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR STUDY OF La^{3+} ION IN FUSED CHLORIDES BATH. THE LaNi_5 FORMATION

CRISTIANE DIAS

ABSTRACT

The electrochemical behaviour of La^{3+} ion was studied in fused chlorides bath, with purpose to obtain LaNi_5 formation parameters.

The lanthanum reduction/reoxidation mechanism and intermetallic compound formation were investigated by cyclic voltammetry, chronopotentiometry and galvanostatic electrodeposition.

The electrolyte employed was eutectic mixture NaCl-KCl (1:1) with anhydrous LaCl_3 as solute, since $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ up to 2 mol.L^{-1} , between 700°C and 800°C . The anhydrous LaCl_3 was prepared by lanthanum chloride slow dehydration with HCl flow and heating until 300°C .

Over molybdenum, results depicted that lanthanum electrochemical behaviour was quasi-reversible and electrodeposition occurred in a charge transfer step with three electrons. In nickel, intermetallic compound formation was observed by interdiffusion.

The scanning electronic microscopy (SEM-EDS) and X ray diffraction analysis indicated that layers composition depend on temperature and solute concentration in fused bath. Mainly LaNi_5 intermetallic compound was formed with LaCl_3 anhydrous concentration of 2 mol.L^{-1} at 750°C , with cathodic current density until 100 mA.cm^{-2} .

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos e Aspectos Relevantes	5
2.. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. Introdução	6
2.2. A obtenção de metais de terras-raras e suas ligas	6
2.3. Aplicações das técnicas da voltametria e da cronopotenciometria	13
3.FUNDAMENTOS TEÓRICOS	15
3.1. Introdução	15
3.2. Os sais fundidos	17
3.2.1. Modelo de vacâncias	21
3.2.2. Modelo de vazios	21
3.3. Conceitos eletroquímicos	24
3.3.1. Introdução	24
3.3.2. Equilíbrio Eletroquímico	24
3.3.3. Cinética Eletroquímica	26
3.3.4. Transporte de Massa	29
3.4. Os métodos eletroquímicos	32
3.4.1. A voltametria cíclica	32
3.4.1.1. Reações reversíveis	36
3.4.1.2. Reações quase-reversíveis	38
3.4.1.3. Reações irreversíveis	38
3.4.2. Cronopotenciometria	40
3.4.3. Eletrodeposição Galvanostática	42
3.5. Interdifusão	43

4. METODOLOGIA	45
4.1. Introdução	45
4.2. Preparação da mistura eletrolítica	45
4.2.1. Obtenção do soluto: o cloreto de lantânio anidro	45
4.2.1.1. Desidratação com arraste de $\text{HCl}_{(v)}$ e argônio	49
4.2.1.2. Desidratação com arraste de $\text{HCl}_{(g)}$ e argônio	50
4.2.2. Pré-tratamento do solvente (NaCl-KCl)	52
4.2.3. Caracterização do LaCl_3 anidro por titulação complexométrica	53
4.3. Estudo eletroquímico para a formação da liga LaNi_5 em meio a NaCl-KCl (1:1) fundido	55
4.4. A caracterização física	64
4.4.1. A difração de raios X	64
4.4.2. A microscopia eletrônica	66
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	
5.1. O soluto: LaCl_3 anidro	68
5.2. O eletrodo de referência: Ag/AgCl em NaCl-KCl (1:1) com membrana de Al_2O_3	71
5.3. O solvente: NaCl-KCl equimolar	
5.3.1. Introdução	73
5.3.2. Eletrodo de molibdênio	73
5.3.3. Eletrodo de níquel	74
5.4. Estudo eletroquímico após a adição de LaCl_3 anidro	77
5.4.1. Eletrodeposição dos íons de La^{3+} sobre molibdênio	79
5.4.1.1. Influência da concentração dos íons de La^{3+}	79
5.4.2. Eletrodeposição dos íons de La^{3+} sobre níquel	79
5.4.2.1. Influência da concentração de lantânio no sistema La-Ni	85
5.4.2.2. Influência da variação da velocidade de varredura	90

5.4.2.3. Influência da variação da temperatura	91
5.4.3. Eletrodeposição galvanostática	92
6. CONCLUSÕES	96
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Diagrama da configuração da célula Ni-MH.	2
Figura 1.2	Diagrama do processo de formação eletroquímica de um composto intermetálico.	4
Figura 3.1	Diagrama do modelo de vazios.	21
Figura 3.2	Diagrama de fases NaCl-KCl.	22
Figura 3.3	Diagrama de fases LiCl-KCl.	23
Figura 3.4	Diagrama da dupla camada elétrica.	25
Figura 3.5	Variação dos perfis de concentração com a distância, onde: C – concentração; C_0^0 - concentração da espécie eletroativa no interior da solução; C_0^N - concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo e x – distância da superfície do eletrodo.	31
Figura 3.6	Diagrama do controle de potencial aplicado em relação ao tempo, em voltametria cíclica (E_i : potencial inicial, E_r : potencial de inversão, E_f : potencial final).	33
Figura 3.7	Diagrama de instrumentação típica da voltametria.	34
Figura 3.8	Voltamograma cíclico, conforme previsto na teoria de Nicholson e Shain.	37
Figura 3.9	Cronopotenciometria.	40
Figura 3.10	Ilustração esquemática da interface do eletrodo durante o processo de interdifusão.	44
Figura 4.1	Diagrama do processo de obtenção do LaCl_3 anidro.	45
Figura 4.2	Diagrama do clorador/desidratador 1.	49
Figura 4.3	Diagrama do clorador/desidratador 2.	51
Figura 4.4	Arranjo da célula eletrolítica e do forno resistivo.	56
Figura 4.5	Diagrama do forno resistivo tipo poço.	57
Figura 4.6	Desenho do cadinho de grafita.	58
Figura 4.7	Diagrama da configuração do eletrodo de referência.	59
Figura 4.8	Diagrama da configuração dos eletrodos de trabalho.	61
Figura 4.9	Diagrama da configuração dos porta-eletrodos.	62
Figura 4.10	Sistema de purificação dos gases de entrada e saída da célula eletrolítica.	63
Figura 4.11	Perfil das análises por difração de raios X, para materiais distintos.	65
Figura 4.12	Diagrama da interação do feixe primário com a amostra.	67
Figura 5.1	Molhabilidade da membrana de Al_2O_3 no eletrodo de referência, em NaCl-KCl (1:1), (a) 700 °C e (b) após 48 horas, a 700 °C.	71
Figura 5.2	Molhabilidade da membrana de Al_2O_3 no eletrodo de referência, em NaCl-KCl (1:1) após 48 horas, a 700 °C (a), a 750 °C (b) e a 800 °C (c).	72

Figura 5.3	Comportamento eletroquímico do eletrodo de molibdênio a 700 °C (área: 0,31 cm ²) em NaCl-KCl (1:1) e velocidade de varredura de 35 mV.s ⁻¹ .	74
Figura 5.4	Comportamento eletroquímico do eletrodo de molibdênio a 700 °C (área: 0,31 cm ²) em NaCl-KCl (1:1) e velocidades de varredura de 50, 100 e 300 mV.s ⁻¹ , ipa: corrente de pico anódica e ipc: corrente de pico catódica.	75
Figura 5.5	Comportamento eletroquímico do eletrodo de níquel a 700 °C, (área: 0,31 cm ²) em NaCl-KCl (1:1) e velocidade de varredura de 35 mV.s ⁻¹ .	77
Figura 5.6	Comportamento eletroquímico do eletrodo de níquel a 700 °C, (área: 0,31 cm ²) em NaCl-KCl (1:1), velocidades de varredura de 100, 500 e 600 mV.s ⁻¹ ; ipa: corrente de pico anódica e ipc: corrente de pico catódica.	78
Figura 5.7	Voltamogramas cíclicos de 0,25 mol.L ⁻¹ de LaCl ₃ a 700 °C sobre molibdênio (área: 0,31 cm ²) e velocidades de varredura de 20 e 35 mV.s ⁻¹ .	79
Figura 5.8	Voltamograma cíclico de 0,25 mol.L ⁻¹ LaCl ₃ a 700 °C sobre molibdênio (área: 0,31 cm ²) e velocidade de varredura de 35 mV.s ⁻¹ .	80
Figura 5.9	Diagrama de fases La-Mo.	81
Figura 5.10	Voltamogramas cíclicos de 0,25 mol.L ⁻¹ e 0,50 mol.L ⁻¹ em LaCl ₃ a 700 °C, sobre eletrodo de molibdênio (área: 0,31 cm ²) e velocidade de varredura de 20 mV.s ⁻¹ .	81
Figura 5.11	Voltamogramas cíclicos de 0,50 mol.L ⁻¹ em LaCl ₃ a 750 °C, sobre molibdênio (área: 0,31 cm ²) e velocidades de varredura de 20 e 50 mV.s ⁻¹ .	82
Figura 5.12	Voltamogramas cíclicos de 0,50 mol.L ⁻¹ em LaCl ₃ sobre molibdênio (área: 0,31 cm ²) e velocidade de varredura de 20 mV.s ⁻¹ , a 700 °C e 800 °C.	83
Figura 5.13	Cronopotenciogramas com eletrodo de molibdênio, a 700°C, em NaCl-KCl (1:1) e 1 mol.L ⁻¹ em LaCl ₃ .	84
Figura 5.14	Voltamograma cíclico de 0,25 mol.L ⁻¹ em LaCl ₃ a 700 °C, sobre níquel (área: 0,31 cm ²) e velocidade de varredura de 100 mV.s ⁻¹ .	85
Figura 5.15	Diagrama de fases La-Ni.	86
Figura 5.16	Voltamogramas cíclicos de 0,25 mol.L ⁻¹ e 0,50 mol.L ⁻¹ em LaCl ₃ a 700 °C, sobre níquel (área: 0,31 cm ²) e velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹ .	87
Figura 5.17	Influência da variação do limite catódico sobre o perfil dos voltamogramas cíclicos.	88
Figura 5.18	Cronopotenciogramas de 1 mol.L ⁻¹ em LaCl ₃ com níquel, a 700°C.	89
Figura 5.19	Voltamogramas cíclicos de 0,75 mol.L ⁻¹ em LaCl ₃ a 700 °C, sobre níquel (área: 0,31 cm ²) e velocidades de varredura de 50, 100, 200 e 500 mV.s ⁻¹ .	90
Figura 5.20	Voltamogramas cíclicos de 0,50 mol.L ⁻¹ em LaCl ₃ a 700 °C (a) e 800 °C (b), sobre níquel (área: 0,31 cm ²) e velocidade de varredura de 100 mV.s ⁻¹ .	91

Figura 5.21	Micrografia da superfície de uma amostra de níquel, submetida à eletrodeposição galvanostática, $i = -50 \text{ mA.cm}^{-2}$, por 1800 segundos a 750°C .	92
Figura 5.22	Micrografia da superfície de uma amostra de níquel, submetida à eletrodeposição galvanostática, $i = -50 \text{ mA.cm}^{-2}$, por 7200 segundos a 750°C .	93
Figura 5.23	Difratograma de raios X da amostra.	93
Figura 5.24	Micrografia da superfície de uma amostra de níquel, submetida à eletrodeposição galvanostática, $i = -50 \text{ mA.cm}^{-2}$, por 7200 segundos a 750°C . (A) Observada logo após obtida e (B) Verificação após 164 dias.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Famílias de compostos intermetálicos formadores de hidretos.	1
Tabela 3.1	Algumas propriedades físicas dos sais fundidos, em comparação ao meio aquoso.	17
Tabela 3.2	Composição e propriedades dos eletrólitos a 700 °C.	20
Tabela 4.1	Propriedades físico-químicas da mistura NaCl-KCl equimolar (700°C)	52
Tabela 4.2	Propriedades físicas da grafita utilizada nos experimentos.	57
Tabela 4.3	Escala de potenciais padrão de redução (V) em relação ao par Ag^+/Ag (fração molar $x = 0,01$).	60
Tabela 5.1	Valores teóricos para cloretos hidratados de lantânio.	68
Tabela 5.2	Resultados das titulações complexométricas de amostras colhidas logo após a cristalização.	69
Tabela 5.3	Resultados das titulações complexométricas de amostras mantidas na estufa por 12 horas. a 80 °C.	69
Tabela 5.4	Resultados das titulações complexométricas de amostras submetidas ao processo de desidratação 1.	69
Tabela 5.5	Resultados das titulações complexométricas de amostras submetidas ao processo de desidratação 2.	70
Tabela 5.6	Resultados da análise por espectrometria de emissão atômica, realizada no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN/CNEN-SP.	70
Tabela 5.7	Espaço voltamétrico para o eletrodo de molibdênio, em meio ao eletrólito suporte.	76
Tabela 5.8	Potencial de deposição do potássio em molibdênio.	76
Tabela 5.9	Espaço voltamétrico para o eletrodo de níquel, em meio ao eletrólito suporte.	78
Tabela 5.10	Potencial de deposição do potássio em níquel.	78
Tabela 5.11	Resultados medidos nas curvas a 700 °C e 0,25 mol.L ⁻¹ LaCl ₃ .	82
Tabela 5.12	Variação de energia de Gibbs para os compostos La-Ni.	86

1.INTRODUÇÃO

A absorção de hidrogênio por compostos intermetálicos binários foi primeiro observada por Zijlstra e Westendorp⁽¹⁾, por volta de três décadas atrás. Desde então outros compostos intermetálicos como LaNi_5 , descobertos por Van Vucht et al , apresentaram também a capacidade de absorver e liberar hidrogênio ⁽²⁾. As principais famílias de compostos armazenadores de hidrogênio estão ilustradas na tabela 1.1.

Tabela 1.1. Famílias de compostos intermetálicos armazenadores de hidrogênio.

Família	Material Protótipo	Estrutura tipo	Hidreto/Deutereto
AB_5	LaNi_5	CaCu_5	$\text{LaNi}_5\text{H}_{6,5}$
AB_2	$\text{ZrMn}_2, \text{TiMn}_2$	MgZn_2	ZrMn_2D_3
AB	TiFe	CsCl	TiFeH
A_2B	Mg_2Ni	Mg_2Ni	Mg_2NiH_4
$\text{A}_2\text{B-AB}$	$\text{Ti}_2\text{Ni-TiNi}$	Mais de uma fase	$\text{Ti}_2\text{NiH}, \text{TiNiH}$

O interesse nas aplicações tecnológicas dos hidretos metálicos teve início principalmente após a crise energética de 1970. A partir deste momento histórico foi desenvolvido um novo tipo de bateria: a de níquel-hidreto metálico. Esta bateria poderia ser submetida a diversos ciclos de carga e descarga, com performance semelhante a das baterias convencionais de níquel-cádmio.

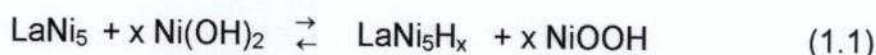
A etapa de carga de um eletrodo de hidreto-metálico consiste na redução eletroquímica da água, resultando na formação de átomos de hidrogênio adsorvidos. Em seguida, os átomos de hidrogênio se combinam com o composto para formar o hidreto metálico. Cada átomo de hidrogênio absorvido corresponde ao armazenamento de um elétron.

A etapa de descarga no eletrodo consiste na dehidratação, seguida pela oxidação dos átomos de hidrogênio liberados.

Willems e Buschow⁽³⁾ determinaram a capacidade de carga para LaNi_5H_6 de 372 mAh.g^{-1} , sendo que a capacidade teórica de armazenamento para o eletrodo de cádmio é de 366 mAh.g^{-1} .

A figura 1.1 demonstra a reação geral de uma bateria de Ni- LaNi_5H_x que é:

Carga



Descarga

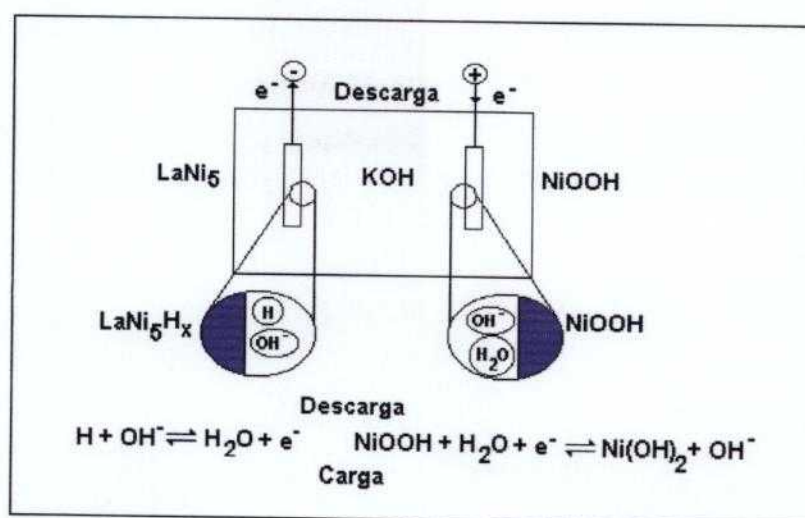


Figura 1.1. Diagrama da configuração da bateria Ni-MH.

Wakao e Yonemura apud Willems⁽³⁾ concluíram que a corrente resultante da carga/descarga é controlada pela difusão dos átomos de hidrogênio nos compostos intermetálicos da família do LaNi_5 .

A capacidade de armazenamento^(4,5) dos eletrodos de LaNi_5 foi determinada e diminui exponencialmente em função do número de ciclos.

A relação empírica entre o número de ciclos e a capacidade de armazenamento é dada por:

$$C = 371 \cdot \exp\left(\frac{-n}{191}\right) \quad (1.2)$$

Onde n é o número de ciclos de carga/descarga e C a capacidade em mAh.g^{-1} .

Após aproximadamente cem ciclos de carga/descarga, a capacidade de armazenamento foi reduzida de 40% e este valor foi determinado por meio desta relação empírica.

Os materiais que possuem como principal fase o LaNi_5 vêm sendo produzidos com a substituição parcial de um de seus componentes (La ou Ni) por outros metais, como: mischmetal (composição aproximada em massa: 45% Ce, 20% La, 19% Nd; 6% Pr, 4% Sm, 2% Gd, 2% Y e 2% de outros metais de terras-raras), Sn, Co, Mn; visando melhorar a resistência à corrosão nos diversos ciclos sucessivos de carga/descarga ⁽⁶⁾.

As sucessivas absorções e liberações de hidrogênio causam expansões e contrações da estrutura metálica. O hidrogênio causa a expansão das distâncias interatômicas na fase de absorção e a contração destas durante a dessorção. O aumento do número de ciclos causa a degradação do material.

A expansão de volume na fase de hidretação é de aproximadamente 24% e após 400 ciclos somente resulta apenas 12% da capacidade inicial de armazenamento. Com o aumento no número de ciclos, foi observada a formação de La(OH)_3 nos eletrodos de LaNi_5 , devido ao transporte do lantânio até a superfície.

Em particular, a baixa toxicidade do lantânio e do níquel são um grande benefício ao meio ambiente, em comparação com o cádmio, que é empregado como eletrodo negativo nas baterias de Ni/Cd. Atualmente, as baterias de Ni/M[H] apresentam características de voltagem próximas às convencionais de Ni/Cd, ao lado de possuírem boa capacidade de descarga e ciclo de vida ⁽⁷⁾.

Os compostos de LaNi_5 geralmente são obtidos por métodos de fusão a arco com gás inerte. Os materiais fundidos apresentam propriedades satisfatórias de armazenamento, porém possuem baixa resistência à corrosão, devido à expansão volumétrica sofrida pela estrutura metálica que é inerente ao processo de absorção/dessorção de hidrogênio.

A obtenção eletroquímica em meio de sais fundidos vem sendo recentemente desenvolvida por oferecer algumas vantagens em relação aos materiais obtidos por fusão.

Os métodos de eletrodeposição são empregados tanto para o tratamento como para a modificação de superfícies metálicas. Como a temperatura para a eletrólise em sais fundidos é elevada, o metal depositado pode formar ligas ou compostos intermetálicos com o substrato facilmente.

Inicialmente o metal é eletrodepositado sobre a superfície (1), logo após pode ocorrer a difusão mútua entre o metal e o substrato (2) para a formação de um composto intermetálico A-B (3) e finalmente tem-se uma camada uniforme, decorrido um determinado período de tempo (4), como indica a figura 1.2⁽⁸⁾.

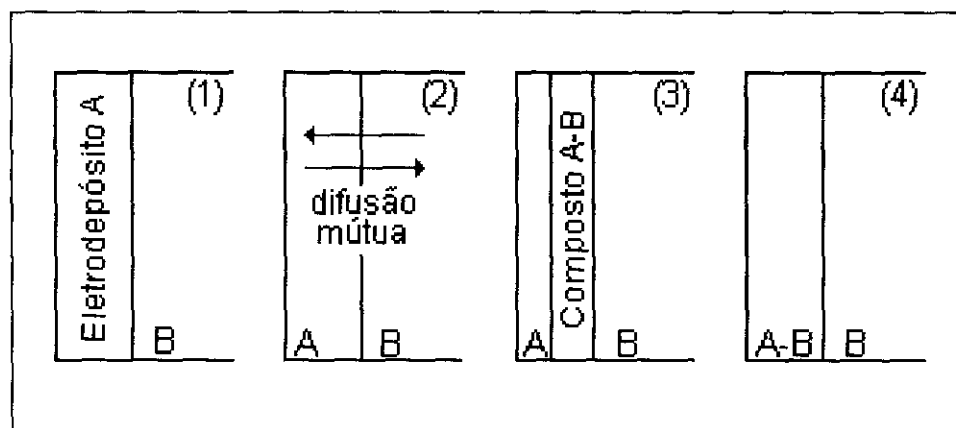


Figura 1.2. Diagrama do processo de formação eletroquímica de um composto intermetálico.

Como resultado deste processo, a rota eletroquímica apresenta vantagens em relação à preparação usual como⁽⁹⁾:

- Menores níveis de contaminação;
- Maior resistência mecânica;
- Melhores propriedades de armazenagem de hidrogênio, em ciclos sucessivos de carga/descarga.

1.1. OBJETIVOS E ASPECTOS RELEVANTES

Os objetivos do trabalho foram estabelecer as condições experimentais necessárias para a obtenção eletroquímica de LaNi_5 em meio de sais fundidos. A cinética da redução e reoxidação do íon de lantanídeo foi estudada em substratos de molibdênio e de níquel. A utilização do eletrodo de molibdênio, além do níquel, visou o estudo comparativo do comportamento eletroquímico do íon lantanídeo em um substrato inerte, que não formasse ligas ou compostos intermetálicos.

O solvente empregado foi a mistura NaCl-KCl equimolar e o soluto LaCl_3 anidro nas concentrações de $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ a 2 mol.L^{-1} , no intervalo de temperaturas de 700°C a 800°C . O eletrodo de referência foi o Ag/AgCl ($1,19 \text{ mol.L}^{-1}$) em NaCl-KCl equimolar e membrana de alumina de alta pureza. O contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar foi o próprio cadinho de grafita.

O soluto foi previamente preparado a partir do óxido de lantânio (99,9%), que passou por um processo de cloração com ácido clorídrico concentrado e de lenta desidratação até 300°C . Quando então o composto anidro pôde ser obtido.

Os métodos eletroquímicos de acompanhamento do processo foram a voltametria cíclica, a cronopotenciometria e a eletrodeposição galvanostática. O tempo de deposição, a temperatura e a concentração de soluto foram determinados.

Os aspectos relevantes do trabalho são a preparação eletroquímica de LaNi_5 , em meio de sais fundidos, com o estudo de parâmetros cinéticos do sistema, uma vez que este material é geralmente obtido por métodos de fusão e que a composição das ligas La-Ni varia com a temperatura de trabalho. Okido, M.; Ichino, R. e Tamura, R.⁽¹⁰⁾, obtiveram e caracterizaram este composto intermetálico abordando alguns aspectos da deposição galvanostática; fixando apenas um valor de concentração e não enfocaram o estudo da cinética eletroquímica de sua formação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. INTRODUÇÃO

A utilização de eletrólitos fundidos em preparações eletroquímicas teve início com Davy⁽¹¹⁾ que obteve os metais alcalinos sódio e potássio a partir de hidróxidos fundidos em 1807 e Faraday estudou a eletrólise utilizando uma mistura de haletos de chumbo fundido, em 1834. Pode-se também destacar o processo Hall-Heroult de produção de alumínio a partir da criolita, empregado até os dias atuais.

2.2. A OBTENÇÃO DE METAIS DE TERRAS-RARAS E SUAS LIGAS

Os primeiros experimentos eletroquímicos que utilizavam cloretos de terras-raras anidros para a preparação de pequenas quantidades de metal com alta pureza tiveram início a partir de 1826. O desenvolvimento comercial da eletrólise em meio de sais fundidos para a obtenção de metais de terras-raras teve início na Áustria em 1900, a partir de mischmetal em meio a cloretos de terras-raras.

O primeiro relatório sobre este tipo de eletrólise foi publicado por Hildebrand e Norton apud Morrice e Wong⁽¹²⁾. Eles depositaram cério no estado líquido, lantânio e didímio (uma mistura de neodímio e praseodímio, considerada como um único elemento) em cátodo de ferro. Obtiveram seis gramas de cério metálico em um único ensaio, em 1875. Em 1911, Hirsch apud Morrice e Wong⁽¹²⁾ realizou uma série de eletrólises com 90% em massa de cloreto de cério e 10% em massa de cloreto de sódio. Obteve um lingote de 580 gramas de cério metálico com eficiência de corrente de 41,5%.

Em 1923, Kremers⁽¹³⁾ et al obtiveram neodímio, lantânio, cério, ítrio e mischmetal a partir dos seus respectivos óxidos. O eletrólito consistiu de cloretos

dos lantanídeos em concentrações distintas e cloreto de sódio. Foram preparadas quantidades de até 65 g de cada metal.

Neste período era comum manter a temperatura do sistema elevada, acima do ponto de fusão do metal de interesse, devido alta reatividade destes metais. Posteriormente, os pesquisadores começaram a eletrodepositá-los no estado sólido em substratos inertes, como o molibdênio ou tungstênio, e recuperá-los por meio da sua sublimação e solidificação; ao invés de obtê-los no estado líquido.

Trombe apud Morrice e Porter⁽¹⁴⁾ publicou o primeiro relatório da preparação de ligas de metais de terras-raras utilizando como cátodo o cádmio líquido. Uma liga Gd-Cd foi obtida no intervalo de temperaturas entre 625 °C a 675 °C, em meio de KCl-LiCl e GdCl₃. O produto foi fundido a vácuo para a extração do gadolínio com 98,4% de pureza. Posteriormente, com o mesmo sistema obteve ligas de európio, disprósio, praseodímio, ítrio e samário.

Em 1938, Mazza apud Morrice⁽¹²⁾ eletrodepositou lantânio, cério e praseodímio a 700°C e 750°C. A pureza dos metais foram, respectivamente, lantânio: 99,7%; cério: de 99,8% a 99,9% e praseodímio: 99,6%.

Ivanovskii et al⁽¹⁵⁾ em 1961, eletrodepositaram seletivamente metais de terras-raras em meio de cloreto de potássio. Partindo de uma composição de LaCl₃ de 26%, CeCl₃ de 53,9% e 21,1% em massa de outros elementos, no intervalo de temperaturas de 560°C a 700°C e densidade de corrente catódica de 0,25 a 1 A.cm⁻², obtiveram ligas de lantânio (< 3% atômica) e cério (<80% atômica).

Em 1965, Bayonov et al apud Morrice⁽¹²⁾ conduziram a eletrólise de uma mistura com 10% em massa de cloretos de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Er, Eu, Lu e Y e 90% em massa da mistura eutética KCl e LiCl. O cátodo líquido de chumbo foi enriquecido na sequência: Ce>Pr>La>Nd>Sm>Eu>Y>Lu; a 500 °C e densidade de corrente catódica de 2 a 2,5 A.cm⁻².

Morrice e Wong⁽¹²⁾ a partir de 1968, obtiveram ligas de terras-raras com cátodo consumível de ferro, níquel, cromo e manganês. A célula foi alimentada com óxidos de Dy, Gd, La, Ce, Nd, Sm, Pr, didímio e mischmetal em uma mistura equimolar dos respectivos fluoretos de terra-rara e fluoreto de lítio. O experimento foi conduzido a temperaturas abaixo do ponto de fusão do cátodo metálico e acima da fusão do eutético do metal eletrodepositado com o cátodo. Houve a formação de uma liga na sua forma líquida, que era retirada do cátodo e coletada no fundo da célula.

Em 1973, Singh e Balachandra⁽¹⁶⁾ realizaram eletrólises em meio de cloretos fundidos, onde 30% em massa correspondiam a cloretos de lantanídeos. Obtiveram lingotes de aproximadamente 600g de uma mistura de metais de terras-raras, de massa atômica média de aproximadamente 140 g.mol^{-1} . A eficiência máxima de corrente foi de 54,3% a 960°C e o rendimento de 68%.

Singh e Pappachan⁽¹⁷⁾ descreveram a preparação de lantânio metálico por meio da eletrólise de cloreto de lantânio anidro dissolvido na mistura eutética de NaCl-KCl, acima do ponto de fusão do metal para a obtenção em seu estado líquido. Foi obtido cerca de 1,5 kg de metal, com eficiência de corrente de 95% e rendimento por volta de 88%. A pureza do produto foi de aproximadamente 99%. Em publicação posterior concluíram que a concentração de cloreto de lantânio necessária para a formação de uma camada uniforme do metal deveria estar entre 30% a 40% em massa.

Singh e Juneja⁽¹⁸⁾ estudaram a preparação de ligas de NdFe em meio de $\text{NdCl}_3\text{-KCl}$, com cátodo consumível de ferro. As eletrodeposições galvanostáticas foram conduzidas com densidade de corrente catódica de $7,35 \text{ A.cm}^{-2}$. Concluíram que com baixas concentrações de NdCl_3 , a atividade dos íons de neodímio era reduzida e o potencial de deposição deslocado a potenciais mais negativos, sendo favorecida a deposição do potássio. A eficiência máxima de corrente obtida foi de 38% e o rendimento do processo de 51%, em um banho contendo 25% em massa de NdCl_3 em KCl a 875°C . A composição (em massa) da liga foi de aproximadamente 82,3% em neodímio, 15,5% em ferro e 0,03% em carbono.

Em 1986, Singh, Pappachan e Gadiyar⁽¹⁹⁾ estudaram a eletrodeposição de cério metálico e da liga Ce-Co, em meio a NaCl-KCl-CeCl₃ e LiCl-KCl-CeCl₃. A concentração de CeCl₃ variou de 10% a 50% em massa e o intervalo de temperaturas foi de 850 °C a 1000 °C. A densidade de corrente catódica aplicada foi de 5 a 25 A.cm⁻². Cério metálico foi obtido no estado líquido por volta de 100°C acima do seu ponto de fusão. A preparação da liga CeCo₅ foi realizada com cátodo consumível de cobalto. Os melhores resultados foram alcançados a 900 °C, com concentrações de 30% a 50% em massa de soluto e densidade de corrente catódica de 18 A.cm⁻².

Morachevskii et al⁽²⁰⁾ estudaram as propriedades termodinâmicas da incorporação do lantânio em níquel, em meio a NaCl-KCl e 10 mol% de LaCl₃. Utilizando a técnica de eletrodeposição galvanostática de corrente pulsada.

Huichan et al⁽²¹⁾ analisaram o comportamento eletroquímico do níquel em meio a NaCl-KCl e 30% em massa de LaCl₃ por meio da voltametria cíclica e de curvas potencial-tempo. A eletrodeposição de lantânio deu origem à formação de compostos intermetálicos distintos, no intervalo entre 750 °C e 850 °C.

Em 1991, Chuntai et al⁽²²⁾ estudaram a dissolução química de lantânio metálico e do cloreto de lantânio em NaCl-KCl de 658 °C até 800 °C. Com uma célula de quartzo, observaram o escurecimento do eletrólito quando lantânio metálico é adicionado e o branqueamento do banho com a adição de LaCl₃. O estudo voltamétrico indicou a formação de um átomo "cluster" Laⁿ⁺_m, quando coexistem lantânio metálico e o íon La³⁺ no meio fundido, sendo que o processo de eletrodo nestas condições não foi totalmente elucidado.

Xie et al⁽²³⁾ em 1993 estudaram a redução dos íons de ítrio trivalentes em meio a LiCl-KCl-NaCl em substrato de níquel. Observaram a formação de compostos intermetálicos por interdifusão através do surgimento de picos de redução intermediários entre os limites catódico e anódico, nos voltamogramas cíclicos. O intervalo de temperaturas adotado foi de 450 °C a 700 °C e a caracterização dos compostos formados, por eletrodeposição galvanostática, indicou a formação preferencial do composto Ni₂Y, além das fases Ni₂Y₃ e NiY.

Para complementar o estudo⁽²⁴⁾, posteriormente os autores determinaram o coeficiente de difusão do ítrio em uma camada uniforme de Ni_2Y e 500 °C.

Qiqin et al⁽²⁵⁾ estudaram a eletrodeposição das ligas de La-Fe, La-Ni, La-Cu, Pr-Fe, Pr-Co, Pr-Ni, Pr-Cu, Nd-Fe com cátodos consumíveis. Os metais de terras-raras foram depositados e o ponto de fusão das ligas obtidas era menor que a temperatura de trabalho, deste modo as ligas líquidas eram retiradas continuamente do sistema. Os autores levantaram voltamogramas e curvas de potencial versus tempo após as eletrodeposições potencioestáticas, para a determinação das possíveis fases formadas. A ordem de grandeza dos coeficientes de difusão das ligas obtidas foi de $10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, entre 700 °C e 800 °C. A maioria das ligas foram obtidas com eficiência de corrente de 85% a 90%.

Em 1996, Kononov et al⁽²⁶⁾ estudaram o comportamento eletroquímico do íon Sc^{3+} em meio a NaCl-KCl- ScF_3 a 730 °C. Como eletrodos de trabalho foram empregados o molibdênio e o níquel. Os pesquisadores concluíram que sobre molibdênio, ocorria uma reação de transferência de carga envolvendo três elétrons.

Em níquel foi observada a formação de compostos intermetálicos com a despolarização da reação de redução do escândio. Em estudos posteriores^(27,28), os autores determinaram as energias de Gibbs e o coeficiente de difusão para cada composto intermetálico formado, por meio de resultados cronopotenciométricos. O composto mais estável foi o ScNi.

Qiqin⁽²⁹⁾ et al, estudaram a redução de íons de lantânio, cério, praseodímio, neodímio e ítrio em substratos de ferro, cobalto, níquel e cobre. Eles determinaram que a formação de compostos intermetálicos ocorre a potenciais mais anódicos do que a formação da camada de metal. Obtiveram a ordem de grandeza dos coeficientes de difusão das espécies de $10^{-11} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, no intervalo de 700 °C a 800 °C. As ligas preparadas continham aproximadamente 90% em massa de elementos de terras-raras. A eficiência de corrente atingiu o valor de 90%.

Em 1996, Qiqin⁽³⁰⁾ et al continuaram o estudo de eletrodeposição, porém usando cátodos consumíveis para a obtenção de ligas de La-Fe, Pr-Fe e Pr-Ni. Os resultados apresentados indicaram que a redução dos íons de lantanídeos ocorre em uma etapa de transferência de carga de três elétrons, com a exceção da redução de Sm^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} e Tm^{3+} que gera íons divalentes. O mecanismo de reação mostrou ser reversível para substratos de tungstênio e molibdênio.

Denisov et al⁽³¹⁾ determinaram os potenciais de formação de compostos intermetálicos de La-Ni, obtidos por eletrólise em meio a cloretos fundidos. Entretanto os resultados não foram satisfatórios, pois algumas fases caracterizadas foram excluídas do diagrama de fases após a revisão⁽³²⁾.

Okido e Ichino⁽¹⁰⁾ obtiveram a liga LaNi_5 em meio a cloretos fundidos com $\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ e também com a geração “in situ” do soluto através da reação de óxido de lantânio (La_2O_3) e cloreto de amônio (NH_4Cl). Os banhos de NaCl-KCl e LiCl-KCl foram utilizados por apresentarem pontos de fusão distintos, o primeiro funde a 658°C e o segundo a 352°C . A formação de LaNi_5 foi detectada por difração de raios X nos eletrodepósitos obtidos em meio a NaCl-KCl , mas em meio a LiCl-KCl o composto LaNi_3 foi obtido. Como LaNi_3 possui ponto de fusão menor que o LaNi_5 , pode ser retirado das camadas pelo aumento de temperatura. O LaNi_5 foi preparado por meio de eletrodeposição galvanostática, no intervalo de temperaturas de 650°C a 850°C nos dois banhos fundidos empregados. Os testes de absorção de hidrogênio mostraram uma melhor resistência à corrosão, em relação aos ciclos sucessivos de carga e descarga, comparando com o lingote fundido de LaNi_5 . Os autores não enfocaram o estudo eletroquímico, por voltametria ou cronopotenciometria, da formação do composto intermetálico.

Em estudos posteriores^(33,34), os autores obtiveram os compostos CaNi_5 e Mg_2Ni controlando-se as condições da eletrodeposição galvanostática. O composto ternário $\text{LaNi}_{4,5}\text{Co}_{0,5}$ também foi preparado por apresentar melhores propriedades de resistência à corrosão. Inicialmente, uma lâmina de níquel foi submetida à eletrodeposição galvanostática e densidade de corrente de catódica de 4 mA.cm^{-2} , em solução aquosa com 0,2 mol% de CoSO_4 e 0,1 mol% de NaF , a temperatura ambiente. Os filmes de cobalto resultantes tinham a espessura de

0,7 μm e 7 μm . Logo após foram submetidos à eletrólise em meio de cloretos fundidos. A densidade de corrente catódica utilizada foi de 100 mA.cm^{-2} por 400 s. Os resultados demonstraram que as camadas de LaNiCo não eram uniformes, ou seja, o cobalto não se difundiu por toda a extensão da camada de LaNi_5 .

No grupo de eletroquímica em meio de sais fundidos, do IPEN/CNEN-SP uma série de estudos foram realizados com os metais de terras-raras. Em 1994, Restivo⁽³⁵⁾ obteve cério por meio de eletrólise em NaCl-KCl equimolar, a célula usada permitiu a obtenção do metal no estado líquido, com alta pureza. Em 1996, Felix⁽³⁶⁾ estudou a solubilidade do óxido de cério também em NaCl-KCl equimolar. Posteriormente, Santos⁽³⁷⁾ publicou o estudo voltamétrico do íon Nd^{3+} utilizando o mesmo banho fundido.

2.3. APLICAÇÕES DAS TÉCNICAS DA VOLTAMETRIA E CRONOPOTENCIOMETRIA

Fung et al⁽³⁸⁾ observaram a formação das fases α -LiAl e β -LiAl dependendo do potencial de deposição, em meio a acetato de metila a temperatura ambiente. Realizaram eletrodeposições e o método de voltametria de dissolução anódica (ALSV) foi usado na caracterização das camadas de intermetálicos que se formaram. A espessura da fase α foi estimada em 1 nm. Charipova⁽³⁹⁾ et al também avaliaram o processo de eletrodeposição de ligas de Fe-Co pela técnica de voltametria de dissolução anódica.

Kuznetsov⁽⁴⁰⁾ e colaboradores estudaram a formação de ligas de Cu-Hf por cronopotenciometria, foram determinados os valores de energia de Gibbs dos compostos intermetálicos HfCu₄, HfCu₃, Hf₂Cu₅, Hf₂Cu₃ e Hf₂Cu₃. O eletrólito empregado foi NaCl-KCl e 10% em massa em K₄HfF₆ e temperatura de 1023 K. O composto de formação preferencial foi o Hf₂Cu₃.

Vystupov⁽⁴¹⁾ e colaboradores realizaram um estudo cronopotenciométrico e mediram os coeficientes de difusão dos íons de magnésio em meio a NaCl-KCl e MgCl₂, no intervalo de 720 °C a 850 °C. Os autores determinaram o coeficiente de difusão dos íons magnésio, entre 2 e 20% em massa de MgCl₂. Os coeficientes de difusão diminuem do NaCl-MgCl₂ ao KCl-MgCl₂ e aumentam com a elevação da temperatura.

Em 1987, Lantelme⁽⁴²⁾ publicou o desenvolvimento teórico-matemático para o processo de interdifusão, tanto para a técnica de eletrodeposição potenciostática como galvanostática, enfatizando a redução dos íons Al³⁺ em substrato de ferro e eletrólito de NaF, a 1020 °C.

Em 1989, Lantelme et al⁽⁴³⁾ determinaram o coeficiente de difusão de íons complexos de Al³⁺ em meio de LiCl-KCl e AlCl₃ (10⁻¹ a 10⁻² mol.dm⁻³), entre 400 °C e 500 °C. A deposição de alumínio em um eletrodo inerte ocorre com o crescimento dendrítico da camada, modificando continuamente a área do eletrodo. Com a utilização de um substrato que possa interagir com o alumínio

formando soluções sólidas este efeito pode ser controlado. A cronopotenciometria tornou possível a determinação dos coeficientes de difusão.

Taxil⁽⁴⁴⁾ eletrodepositou ligas de Ta-Ni por meio da redução eletroquímica dos íons TaF_7^{-2} em meio de fluoretos fundidos, em substrato de níquel. As ligas foram formadas por difusão do tântalo no cátodo, sendo que a composição final da camada foi caracterizada como TaNi_3 . Inicialmente, o estudo voltamétrico indicou que a redução do tântalo ocorreria em duas etapas. As técnicas de eletrodeposição galvanostática e potenciostática foram empregadas para a formação dos compostos entre 850 °C e 1050 °C. As energias formação de Gibb's dos compostos foram determinadas para as fases possíveis, assim como os coeficientes de interdifusão metálica.

Ett⁽⁴⁵⁾ eletrodepositou TiB_2 a 600°C em meio de LiF-NaF-KF , a partir da co-redução de KBF_4 e K_2TiF_6 . O autor realizou o estudo voltamétrico do sistema, determinando os mecanismos da redução dos íons e os efeitos da variação da concentração. As técnicas de eletrodeposição foram a potenciostática e a galvanostática com corrente contínua e pulsada.

Pode-se concluir por meio da revisão bibliográfica que as técnicas eletroquímicas amplamente utilizadas para o estudo de formação de compostos intermetálicos são a voltametria complementada pela cronopotenciometria. Observou-se também o emprego da técnica da voltametria de dissolução anódica. Para o estudo da redução do íon La^{3+} em meio a sais fundidos, não foi indicada na literatura a existência de outros estados de oxidação, que não o trivalente.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. INTRODUÇÃO

A água é comumente utilizada como meio de reações eletroquímicas. A alta polaridade da água faz com que ela possa dissolver uma grande extensão de sais, com a formação de soluções iônicas de baixa resistividade.

Entretanto, as soluções aquosas apresentam limitações como:

- A água reage facilmente com materiais de eletrodo, como metais alcalinos e alcalinos-terrosos, impedindo a determinação de parâmetros importantes.
- Existem muitas substâncias, tais como compostos orgânicos reativos eletroquimicamente, que são insolúveis em água.
- O emprego de soluções aquosas é limitado pela sua baixa temperatura de ebulição. As temperaturas próximas de 100 °C podem ser necessárias em estudos de conversão e armazenamento de energia (baterias e células combustíveis)⁽⁴⁶⁾.
- Em termos termodinâmicos, a diferença de potencial entre as reações catódicas e anódicas do sistema aquoso é de apenas 1,299V / ENH (eletrodo normal de hidrogênio), na temperatura ambiente. As equações correspondentes são:



Muitos compostos de interesse podem sofrer oxidação ou redução a potenciais próximos dos potenciais onde a água é eletrolizada.

Os eletrólitos não aquosos podem ser divididos em⁽⁴⁷⁾:

- Soluções de solventes orgânicos ou inorgânicos;
- Sistemas de sais fundidos (a alta temperatura ou a temperatura ambiente);
- Polímeros condutores iônicos ou eletrônicos;
- Soluções baseadas em gases liquefeitos (líquidos inorgânicos comprimidos);
- Sólidos condutores (óxidos dopados e vidros).

Os sais fundidos a alta temperatura correspondem aos cloretos, nitratos, carbonatos, etc. A temperatura de fusão destes sais pode ser reduzida pela utilização de misturas eutéticas. Industrialmente, são empregados para a produção de alumínio e em células combustíveis a carbonato fundido. Embora em menor escala são também usados na obtenção de metais alcalinos e alcalinos-terrosos, metais refratários e metais de terras-raras.

Uma segunda classe de sais fundidos incluem os compostos aromáticos contendo nitrogênio substituído, que podem ser carregados positivamente e então formar complexos com ânions tais como: AlCl_4^- e AsF_6^- ou PF_6^- . A piridina é um exemplo clássico.

3.2. OS SAIS FUNDIDOS

Os sais fundidos são empregados na obtenção de metais com alta eletropositividade, para os quais seria inviável a deposição em meios aquosos devido ao potencial de redução do hidrogênio.

A maioria das misturas de sais tem propriedades físicas da mesma ordem de grandeza dos eletrólitos aquosos, como a viscosidade, condutividade térmica e tensão superficial, como indica a tabela 3.1.

Tabela 3.1. Algumas propriedades físicas dos sais fundidos, em comparação à água⁽⁴⁸⁾.

PROPRIEDADES	NaCl	KCl	H ₂ O
TEMPERATURA	(850 °C)	(800 °C)	(25 °C)
Tensão Superficial, dinacm^{-1}	111,80	96,80	72,00
Viscosidade, mp	12,50	11,00	8,95
Densidade, g.cm^{-3}	1,54	1,51	1,00
Índice de refração	1,41	1,38	1,33

Entre os sais e as misturas eutéticas existentes, pode-se destacar os mais utilizados:

- Fluoretos (LiF, NaF, KF);
- Nitratos (KNO_3 , NaNO_3);
- Cloretos (LiCl, KCl, NaCl);
- Carbonatos (Na_2CO_3 , K_2CO_3);
- Sulfatos (Na_2SO_4 , K_2SO_4);
- Hidróxidos (NaOH, KOH);
- Cianetos (NaCN, KCN), etc.

Uma mistura eutética é geralmente empregada por apresentar:

- ampla faixa de estabilidade química, ou seja, não sofre decomposição nas condições experimentais requeridas;

- boa condutividade iônica;
- baixa pressão de vapor, diminuindo a corrosão dos materiais constituintes da célula eletrolítica;
- baixa viscosidade, contribuindo para o transporte das espécies eletroativas em solução;
- baixo ponto de fusão ou adequado às temperaturas necessárias para a obtenção dos compostos de interesse;
- baixo custo, etc.

Em geral, os sais fundidos tem alta condutividade iônica, uma exceção é o BeCl_2 que tem caráter covalente e a sua condutividade iônica é baixa⁽⁴⁹⁾.

Considerando as propriedades dos solventes, a condutância específica do NaCl fundido a $850\text{ }^\circ\text{C}$ é de $3,74\text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, e a da água a $25\text{ }^\circ\text{C}$ é de $6,2\times 10^{-8}\text{ ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, ou seja, a do NaCl fundido é cerca de 10^8 vezes maior que a da água.

Deve-se evitar a utilização de sais com alta pressão de vapor, pois no decorrer da eletrólise pode haver a diminuição da concentração do componente mais volátil, mudando as propriedades físico-químicas do banho.

O ponto de fusão do meio fundido deve ser o menor possível e adequado à obtenção do metal ou da liga esperada. Dependendo da temperatura de fusão do metal de interesse, é possível obtê-lo no estado sólido ou fundido. Ou ainda, no caso dos compostos intermetálicos, pode-se favorecer a formação de uma determinada fase e não de outra que possa estar no estado líquido.

Quanto maior for a temperatura de trabalho da célula, maiores serão as perdas por volatilização.

A solubilidade dos produtos das reações catódicas e anódicas também deve ser observada. A eletrólise do NaCl a 800°C resulta em baixa eficiência de corrente, devido à alta solubilidade do sódio, que pode se ligar novamente ao cloro presente no eletrólito.

O eletrólito deve ser purificado para tornar-se livre de impurezas ou de umidade. As impurezas podem causar a diminuição da eficiência de corrente ou a contaminação dos eletrodepósitos. A umidade pode ser removida do banho por meio de sistemas de injeção de cloro gasoso e vácuo, ou ainda pela realização de pré-eletrólises.

A pré-eletrólise auxilia na remoção de impurezas em baixas concentrações, ao aplicar-se baixas densidades de correntes em tempos longos, com eletrodos inertes.

A água pode agir como “ligante” na formação de íons complexos indesejáveis e estes podem interferir na interpretação dos resultados voltamétricos. Assim como a presença de água de hidratação ou de cristalização com seus produtos de hidrólise causam severos danos aos componentes da célula, acarretando a diminuição do rendimento do processo eletrolítico.

A presença de água afeta o sistema, com a ocorrência das reações⁽⁵⁰⁾:



A formação de cloreto de hidrogênio faz com que a corrosão aos componentes da célula seja acentuada.

Os sais fundidos possuem íons como unidade estrutural, com considerável liberdade de movimentação sob a influência de um campo elétrico⁽⁵¹⁾. A energia calorífica cedida ao sistema no processo de fusão pode vencer as forças coesivas e romper a distribuição ordenada dos íons na estrutura cristalina. A tabela 3.2 indica as propriedades físico-químicas de algumas misturas eutéticas a 700 °C, em função da composição.

Tabela 3.2. Propriedades físico-químicas dos eletrólitos a 700°C, em função da composição.

Composição (% em massa) ^(a)	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	Mistura 4
Ponto de fusão (°C)	625	686	550	560
Densidade (kg.m ⁻³)	1625	1800	1500	1521
Condutividade (S.m ⁻¹)	200	217	420	488

Legenda (a):

Mistura: 1 - 50% NaCl ; 40% KCl e 10 % MgCl₂

2- 20% BaCl₂; 50% NaCl; 20 % KCl e 10 % MgCl₂

3- 70% LiCl; 20% KCl e 10% MgCl₂

4- 70% LiCl; 20% NaCl e 10% MgCl₂

No processo de fusão, observa-se aumentos de 10% a 25% do volume inicial do sistema, mesmo com a diminuição comprovada das distâncias interatômicas médias. A elevada mobilidade dos íons nos eletrólitos fundidos implica que o número de sítios livres é muito maior em um líquido iônico que em um cristal iônico. Para explicar estes fenômenos foram propostos dois modelos principais: o de vacâncias e o de vazios^(52,53).

3.2.1. Modelo de Vacâncias

O modelo mais simples de um líquido iônico é o modelo de vacâncias idealizado por Frenkel e desenvolvido por Stillinger. Este modelo considera o sal fundido como um cristal iônico com defeitos de Schottky, produzidos quando os íons do retículo cristalino se deslocam para a superfície do cristal.

As vacâncias são aproximadamente do mesmo tamanho que os íons positivos ou negativos da rede iônica.

3.2.2. Modelo de Vazios

O modelo dos vazios foi proposto por Fürth e considera que o tamanho e a posição das regiões vazias em um sal fundido se distribuem ao acaso. Os vazios são produzidos por flutuações de densidade, ou seja, pelo número de íons por unidade de volume em uma determinada região do líquido.

Neste modelo, os vazios estão se formando e movendo constantemente, podendo até coalescer ou diminuir, para formar vazios maiores ou menores, como ilustra a figura 3.1.

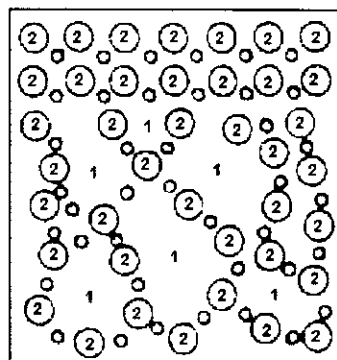


Figura 3.1 . Diagrama do modelo de vazios, onde: 1- vazios;
2- elementos da rede cristalina.

A mistura eutética empregada neste estudo é a equimolar NaCl-KCl (p.f. 658 °C), que possui uma extensa faixa de temperaturas de trabalho, sendo limitada ou pela constituição dos materiais da célula eletrolítica e do cadinho, ou pela fusão dos compostos de interesse. O diagrama de fases do NaCl-KCl está indicado na figura 3.2.

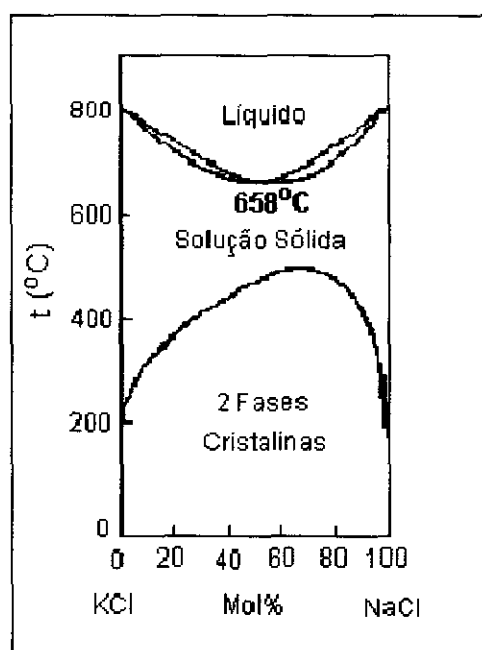


Figura 3.2. Diagrama de fases NaCl-KCl ⁽⁵⁴⁾.

Um meio fundido também muito utilizado é a mistura equimolar LiCl-KCl que tem a vantagem do menor ponto de fusão (p.f.) 358 °C, como ilustra o diagrama de fases da mistura na figura 3.3. Porém o LiCl apresenta a desvantagem de absorver água muito facilmente, devido ao pequeno raio iônico do lítio em relação ao sódio. O processo de desidratação desta mistura é mais complexo e exige etapas adicionais, tornando elevado o custo de utilização do banho ⁽⁵⁵⁾.

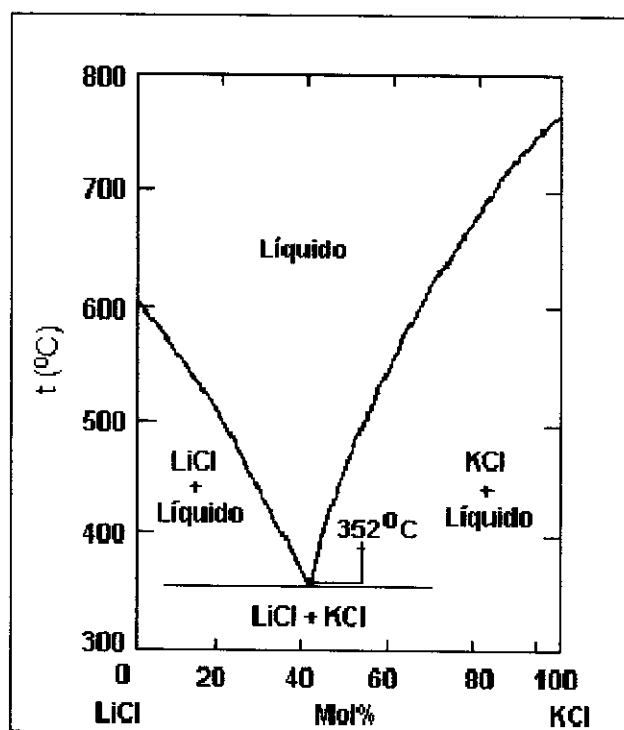


Figura 3.3 . Diagrama de fases LiCl-KCl.

3.3. CONCEITOS ELETROQUÍMICOS

3.3.1. INTRODUÇÃO

Inicialmente, serão discutidos os conceitos eletroquímicos sob as condições de equilíbrio, onde os conceitos da termodinâmica eletroquímica são utilizados.

Nas condições em que o sistema eletroquímico está fora do equilíbrio, os estudos fazem parte da cinética eletroquímica.

3.3.2. EQUILÍBRIO ELETROQUÍMICO

Quando inserimos um metal em uma solução contendo seus próprios íons, surge a região interfacial entre o metal e a solução com características próprias. Nesta interface ocorrem as reações eletroquímicas ou a transferência de carga.

As forças eletrostáticas presentes na interface são de diferentes intensidades e direções, resultando em acúmulo ou carência de determinadas espécies sobre a superfície do eletrodo, em relação ao interior da solução.

Um campo elétrico é criado e consequentemente a diferença de potencial elétrico é estabelecida. Um diagrama da estrutura da interface metal/solução, ou seja, da dupla camada elétrica (DCE) é mostrado na figura 3.4.

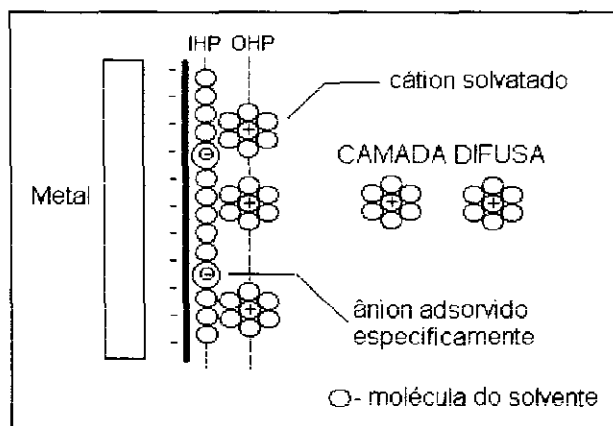


Figura 3.4. Diagrama da dupla camada elétrica⁽⁵⁶⁾.

A camada interna ou o plano interno de Helmholtz (IHP) é constituída por íons especificamente adsorvidos e moléculas do solvente. No plano externo de Helmholtz (OHP) estão os íons solvatados. Na camada difusa estão os demais íons até o interior da solução.

Para uma reação de transferência de elétrons do tipo:



O potencial estabelecido ao eletrodo nas condições de equilíbrio foi demonstrado por Nernst⁽⁵⁷⁾:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[a_{ox}]}{[a_{red}]} \quad \text{em (V)} \quad (3.6)$$

Onde o potencial de equilíbrio E do eletrodo resulta do seu potencial padrão E^0 em relação ao eletrodo normal de hidrogênio (ENH) e das atividades das espécies oxidada a_{ox} e reduzida a_{red} , presentes em sua superfície.

Nas condições de equilíbrio, as concentrações das espécies na interface metal/solução e no interior do eletrólito são consideradas constantes. E para soluções muito diluídas ou com excesso de eletrólito suporte, a equação de Nernst pode ser usada substituindo as atividades das espécies pelas suas concentrações molares.

A determinação do potencial de equilíbrio possibilita também o cálculo de parâmetros termodinâmicos, como: a energia de Gibbs, a entalpia e a entropia, constantes de equilíbrio, incluindo produtos de solubilidade, atividades e pH (potencial hidrogeniônico).

3.3.3. CINÉTICA ELETROQUÍMICA

Os processos de eletrodo são processos heterogêneos compostos por várias etapas ou processos parciais, como: o transporte dos reagentes até a interface metal/solução, a transferência de carga, a transferência dos produtos até o interior da solução ou do metal, etc. E podem também interferir no processo de eletrodo as reações químicas homogêneas a adsorção das espécies (reagentes, produtos, solvente ou os produtos intermediários das reações). Sendo que o estágio mais lento é a etapa determinante da velocidade do processo global⁽⁵⁸⁾.

Na imposição de um dado valor de potencial ou de corrente, o eletrodo afasta-se das condições de equilíbrio, ou seja, encontra-se polarizado. A medida da polarização é realizada por meio da sobretensão η :

$$\eta = E - E_{eq} \quad (3.7)$$

Convencionou-se que para sobretensões positivas os processos de oxidação ocorrem e para sobretensões negativas, os processos de redução.

A transferência de elétrons através de interfaces carregadas conduz a uma transformação química que está associada à passagem da corrente elétrica.

A densidade de corrente é uma medida da velocidade da reação. No equilíbrio, as velocidades da reação (equação 3.5) são iguais em ambos os sentidos, sendo a densidade de corrente envolvida denominada de densidade de corrente de troca ou i_0 .

No entanto, quando o eletrodo encontra-se polarizado a reação é deslocada no sentido anódico ou catódico. Se a dissolução anódica é predominante, tem-se:

$$i_a = i - |i_o| \quad (3.8)$$

Onde i_a é a densidade de corrente anódica, i é a densidade de corrente aplicada e i_o é a densidade de corrente de troca. E por convenção, a densidade de corrente anódica é positiva.

Se a polarização é catódica, a densidade de corrente seria determinada por:

$$i_c = i - |i_o| \quad (3.9)$$

Onde i_c é a densidade de corrente catódica, i é a densidade de corrente aplicada e i_o é a densidade de corrente de troca. E por convenção, a densidade de corrente catódica é negativa.

No estudo da cinética eletroquímica é necessário determinar a relação entre a densidade de corrente e o potencial de eletrodo ou a sobretensão anódica ou catódica. A equação geral que relaciona a densidade de corrente resultante i (i_a ou i_c) com a sobretensão aplicada η (η_a – sobretensão anódica ou η_c – sobretensão catódica) é a equação de Butler-Volmer:

$$i = i_o \left(\exp \frac{\alpha \cdot z \cdot F \eta}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) \cdot z \cdot F \eta}{RT} \right) \quad (3.10)$$

Onde:

i – densidade de corrente ($A \cdot cm^{-2}$);

i_o – densidade de corrente de troca ($A \cdot cm^{-2}$);

α – coeficiente de transferência ;

z – número de elétrons;

F – constante de Faraday (96487 C);

η – sobretensão (V);

R – constante universal dos gases perfeitos (8,314 J.mol⁻¹ .K⁻¹);

T – temperatura absoluta (K).

Esta equação pode ser simplificada para valores de sobretensão superiores em valor absoluto a 0,03 V, quando um dos termos exponenciais da equação se torna desprezível.

Então para sobretensões anódicas maiores a 0,03 V, tem-se que:

$$i_a = i_o \exp \frac{\alpha z F \eta_a}{RT} \quad (3.11)$$

E para sobretensões catódicas menores que 0,03 V, tem-se que:

$$i_c = i_o \exp \frac{-(1-\alpha) z F \eta_c}{RT} \quad (3.12)$$

O desenvolvimento matemático destas equações origina a equação de Tafel:

$$\eta = b \log \frac{i}{i_o} \quad (3.13)$$

Onde b é o declive de Tafel (anódico ou catódico).

A equação de Butler-Volmer e consequentemente a equação de Tafel adotam a hipótese de que a velocidade do processo de eletrodo é determinada por uma barreira energética de ativação. Portanto, a sobretensão citada em ambas as equações é a chamada sobretensão de ativação.

3.3.4. TRANSPORTE DE MASSA

O transporte de massa para um processo de eletrodo é regido pela equação de Nernst-Planck ⁽⁵⁹⁾, para a transferência de massa unidimensional, ao longo do eixo x:

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x) \quad (3.14)$$

Onde $J_i(x)$ é o fluxo das espécies i ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) a distância x da superfície do eletrodo, D_i é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), $\frac{\partial C_i}{\partial x}$ é o gradiente de concentração à distância x , $\frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$ é o gradiente de potencial elétrico, z_i e C_i são a valência e a concentração da espécie i ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) e $v(x)$ é a velocidade com a qual um elemento de volume se move pelo eixo x , em ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$). R é a constante universal dos gases ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e T a temperatura absoluta em Kelvin (K). Os termos da equação correspondem aos processos de difusão, migração e convecção, respectivamente.

Migração

A migração iônica acontece no sentido do campo elétrico resultante. A distância entre os eletrodos pode ser minimizada para que os gradientes de potencial elétrico não interfiram no sistema eletroquímico.

Difusão

Quando ocorre uma reação de transferência de carga, em que a concentração da espécie eletroativa na interface eletrodo/solução tende a zero, é criado um gradiente de concentração que produzirá o movimento de íons do interior da solução à superfície do eletrodo e este fenômeno é denominado de difusão. Considerando-se um eletrodo sólido plano, o processo de difusão obedece à primeira lei de Fick ⁽⁶⁰⁾.

A velocidade da difusão em determinado ponto da solução é dependente do gradiente de concentração específico. Fick descreveu matematicamente a difusão, considerando a difusão linear em superfície plana. Demonstrou que o número de mols de substância que difundiu através de uma unidade de área em função do tempo é dado pela primeira lei de Fick:

$$j = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} \quad (3.15)$$

Onde C_i é a concentração da substância i em mol.cm^{-3} e D_i é o coeficiente de difusão da espécie. O sentido do fluxo de matéria tende a anular o gradiente de concentração.

Convecção

A convecção pode ser natural, se no eletrólito existirem diferenças de densidade ou temperatura, ou forçada por agitação mecânica, como pela utilização de um eletrodo rotatório.

Desde que o experimento seja realizado com eletrodo estacionário, em uma solução sem agitação, mantidas constantes a temperatura e a pressão; o transporte da espécie eletroativa do interior da solução até a superfície do eletrodo é realizado principalmente por difusão.

A figura 3.5 representa este processo, onde estão indicados:

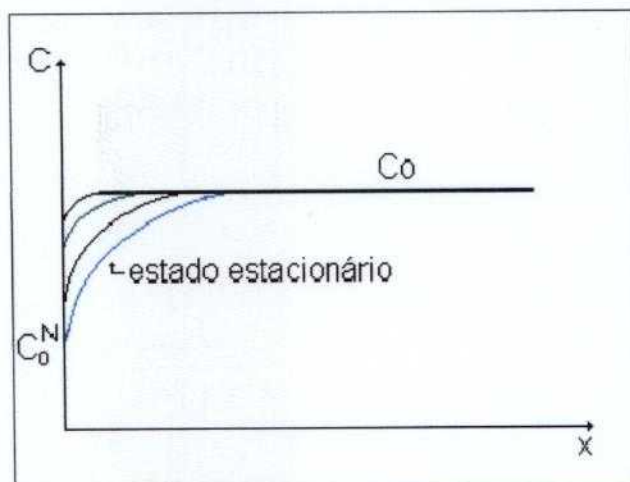


Figura 3.5. Variação dos perfis de concentração com a distância, onde: C – concentração; C_0^0 – concentração da espécie eletroativa no interior da solução; C_0^N – concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo e x – distância da superfície do eletrodo.

Normalmente, empregam-se altas concentrações de eletrólito suporte para garantir a alta condutividade iônica. Em meio de sais fundidos, o solvente é o próprio eletrólito suporte, devido à elevada condutividade característica.

3.4. OS MÉTODOS ELETROQUÍMICOS

Os métodos eletroquímicos devem ser devidamente adotados tanto para o estudo inicial de um sistema desconhecido, como também para a determinação de parâmetros que indicam os mecanismos de processos de eletrodo. Entre as várias técnicas, podem-se destacar a voltametria cíclica⁽⁶⁰⁾ e a cronopotenciometria⁽⁶¹⁾.

3.4.1. VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica é uma técnica particularmente adequada para o estudo inicial de um sistema eletroquímico. Na fase inicial é possível identificar as etapas de oxidação e redução, assim como a extensão de potenciais oferecida pelo meio eletrolítico: sendo este orgânico, inorgânico ou de sais fundidos.

Utilizando como variáveis a velocidade de varredura e os potenciais iniciais e finais, é possível observar os processos catódicos e anódicos, precedidos ou não por adsorção/dessorção, determinar o número de etapas envolvidas no conjunto das reações e o grau de reversibilidade. Em fases posteriores, a técnica permite determinar parâmetros cinéticos e mecanismos de reação de eletrodo⁽⁶²⁾.

A voltametria cíclica consiste na medida da corrente obtida em função do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho, em um sistema constituído de três eletrodos: o de trabalho, o de referência e o auxiliar ou contra-eletrodo.

Os parâmetros mais importantes são:

- Potencial inicial E_i ;
- Sentido da varredura;
- A velocidade de varredura;
- O potencial máximo;
- O potencial mínimo;
- O potencial final, E_f .

O potencial (E) é variado linearmente em função do tempo (t), de um potencial inicial (E_i) a um certo valor quando a varredura é então invertida (E_r), até atingir o potencial final (E_f), segundo uma onda triangular isósceles na figura 3.6.

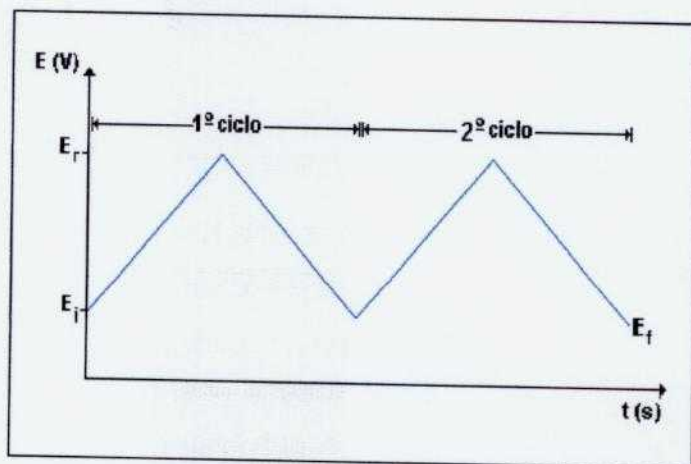


Figura 3.6. Diagrama do controle de potencial aplicado em relação ao tempo, em voltametria cíclica (E_i : potencial inicial, E_r : potencial de inversão, E_f : potencial final).

É necessário variar os valores de potencial fixados entre ciclos sucessivos para obter o máximo de informações sobre o sistema em estudo.

O potenciostato controla o potencial do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência, enquanto o eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo fecha o circuito, segundo a figura 3.7.

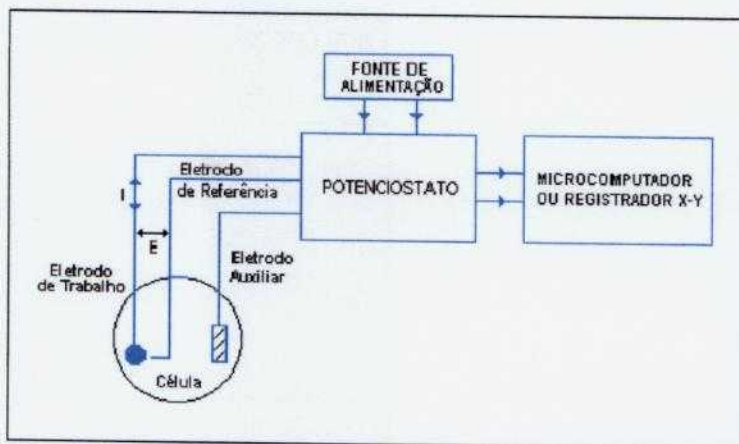


Figura 3.7. Diagrama de instrumentação típica da voltametria.

No sistema, a corrente total é:

$$I = I_c + I_f = Cd \cdot \frac{dE}{dt} + I_f = Cd \cdot v + I_f \quad (3.16)$$

Onde:

I - corrente total (A);

I_c - corrente capacitiva (A);

I_f - corrente faradáica (A);

Cd - capacidade diferencial da dupla camada elétrica (μF);

v - velocidade de varredura ($V \cdot s^{-1}$);

$\frac{dE}{dt}$ - gradiente de potencial em relação ao tempo ($V \cdot s^{-1}$).

Com o aumento da corrente resultante, menor será a concentração da espécie eletroativa na interface, até que a corrente atinja um valor máximo, chamado de corrente limite ou corrente de pico, quando a concentração superficial tenderá a zero.

A corrente que flui na célula eletroquímica, entre os limites anódico e catódico oferecidos pelo sistema na ausência de espécies eletroativas, é chamada de corrente residual.

A corrente residual é causada por traços de impurezas, como os metais pesados ou interferentes, ou então pela presença de água ou oxigênio dissolvido em meios de sais fundidos ou orgânicos. Os metais indesejáveis causam a corrente faradaica, enquanto a umidade pode gerar a corrente capacitiva, mesmo em soluções previamente purificadas.

A literatura indica as dificuldades encontradas na identificação de fases por voltametria⁽⁶³⁾. Entretanto, existem estudos relatando a identificação de fases por voltametria de dissolução anódica (anodic linear sweep voltammetry - ALSV)⁽⁶⁴⁾. É comum a utilização desta técnica após a eletrodeposição, em um meio distinto daquele empregado na formação da camada, diminuindo assim a interferência das espécies eletroativas remanescentes no banho.

A voltametria tem sido amplamente utilizada nos estudos de ⁽⁶⁵⁾:

- Comportamento eletroquímico de inibidores de corrosão;
- Crescimento de filmes de Al_2O_3 sobre alumínio;
- Caracterização eletroquímica de eletrodos para oxidação de metanol (aplicação em células a combustível);
- Processos de adsorção/ dessorção (por exemplo, o sistema Pt/HClO_4);
- Estudo de compósitos de MnO_2 , etc.

3.4.1.1. Reações reversíveis

As reações reversíveis, são aquelas suficientemente rápidas para manter as concentrações das formas oxidada e reduzida em equilíbrio na superfície do eletrodo, em um processo controlado principalmente por difusão.

Para uma reação de transferência de elétrons do tipo:



A equação de Randles-Sevcik aplicada a processos reversíveis em eletrodo plano é dada por:

$$i_p = 0,4463 nFA C_o^* \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} (D v)^{1/2} \quad (3.18)$$

Onde:

i_p – corrente de pico (A);

n – número de elétrons envolvidos no processo de eletrodo;

F – constante de Faraday (96487 C);

R – constante universal dos gases perfeitos (8,314 J.mol⁻¹ .K⁻¹);

T – temperatura absoluta (K);

A – área do eletrodo de trabalho (cm²);

C_o^* – concentração do reagente no interior da solução (mol.cm⁻³);

D – coeficiente de difusão (cm².s⁻¹);

v – velocidade de varredura (V. s⁻¹);

Em curvas voltamétricas, como a representada na figura 3.8, pode-se identificar:

- ipc- corrente de pico catódica;
- ipa - corrente de pico anódica;
- Epc - potencial de pico catódico;
- Epa- potencial de pico anódico.

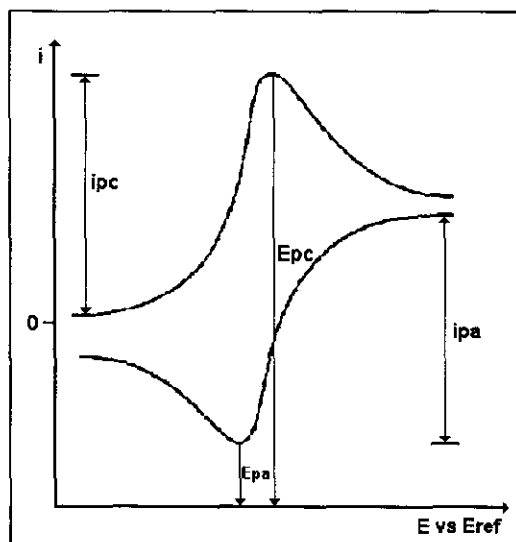


Figura 3.8. Voltamograma cíclico, conforme previsto na teoria de Nicholson e Shain.

Por meio da equação de Randles-Sevcik pode-se observar que a corrente de pico depende da concentração das espécies eletroativas presentes. Assim como é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura e ao coeficiente de difusão.

Um teste comum realizado para verificar a reversibilidade de reações eletroquímicas é a construção de um gráfico i_p versus $v^{1/2}$, cujo resultado deve ser linear com início na origem dos eixos.

3.4.1.2. Reações quase-reversíveis

Em geral, os processos eletroquímicos seguidos por uma etapa química, gerando um produto insolúvel, são processos chamados de quase-reversíveis. Para este tipo de processo:

- O potencial de pico catódico E_{pc} vai a potenciais mais negativos, com o aumento da velocidade de varredura;
- ΔE_p aumenta com o aumento da velocidade de varredura;
- $|ip|$ aumenta com $v^{1/2}$, mas não proporcionalmente;
- $\left| \frac{ipa}{ipc} \right| = 1$, para os coeficientes de transferência de carga $\alpha_a = \alpha_c = 0,5$.

3.4.1.3. Reações irreversíveis

As reações irreversíveis ocorrem quando a velocidade de transferência de elétrons não é alta o bastante para manter em equilíbrio as concentrações das espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo.

Para uma reação de transferência de elétrons do tipo:



A equação de Randles-Sevcik é adaptada para:

$$ip = 0,227 n F A C k_s \exp \left[\left(\frac{-\alpha n a F}{RT} \right) (E_p - E^{o'}) \right] \text{ em (A)} \quad (3.20)$$

Onde:

n_a – número de elétrons envolvidos na etapa determinante da velocidade do processo;

ip – corrente de pico (A);

E_p – potencial de pico (V);

$E^{o'}$ – potencial formal de eletrodo (V);

α – coeficiente de transferência de carga;

k_s – constante de velocidade da reação no potencial de inversão.

No processo irreversível:

- O potencial de pico E_p é função da velocidade de varredura v ;
- A corrente de pico também é proporcional à velocidade de varredura v e à concentração da espécie eletroativa;
- Muitas vezes nos voltamogramas, os picos de corrente catódico e anódico estão muito distantes entre si, ou então, observa-se a ausência de um dos picos
- O gráfico i_p versus $v^{1/2}$ também resulta linear.

O desenvolvimento teórico-matemático da técnica da voltametria está extensamente descrito na literatura e não faz parte do escopo desta dissertação.

3.4.2. CRONOPOTENCIOMETRIA

A cronopotenciometria é um método eletroquímico muito utilizado para o estudo da formação de compostos intermetálicos, em meio de sais fundidos^(66,67).

Em experimentos cronopotenciométricos, a corrente que flui no sistema é levada a um valor finito pré-determinado e o potencial do eletrodo de trabalho é monitorado em função do tempo.

A partir do instante em que a corrente é imposta, tem início o acúmulo das espécies eletroativas nas redondezas do eletrodo e as reações de transferência de carga. Com o decorrer do experimento, a concentração das espécies ao redor do substrato começa a diminuir, assim como o potencial de eletrodo vai a valores mais catódicos para que a próxima espécie eletroativa possa reagir.

Assim, o cronopotenciograma tem sua forma característica, como mostra a figura 3.9.

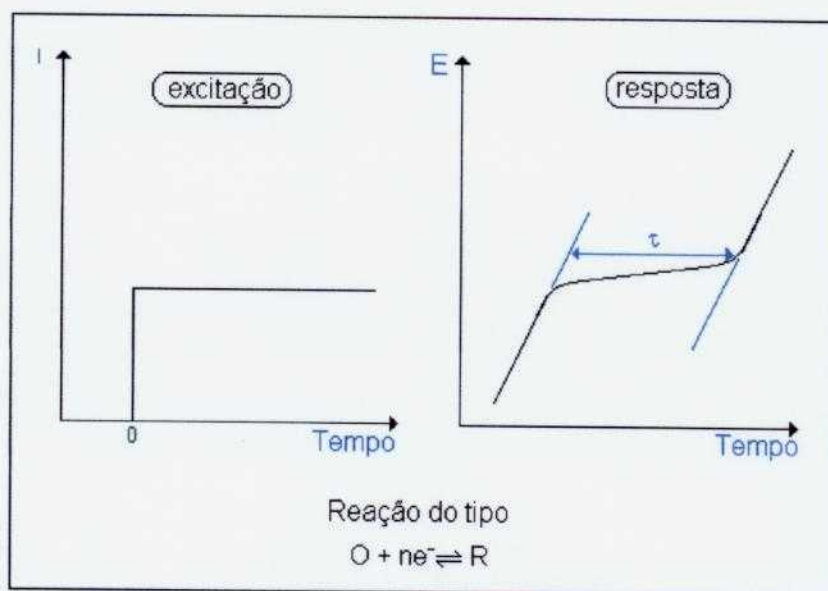


Figura 3.9 .Cronopotenciometria.

O período de tempo necessário para que a concentração da espécie eletroativa tenda a zero nas proximidades do eletrodo é chamado de tempo de transição (τ) e está relacionado com o coeficiente de difusão das espécies eletroativas por meio da equação de Sand⁽⁶⁸⁾ :

$$\tau^{1/2} = \frac{nFA Co Do^{1/2}}{2I} \quad (3.21)$$

Onde:

τ - tempo de transição (s);

n – número de elétrons envolvidos no processo de transferência de carga;

F – constante de Faraday (96487 C.mol⁻¹);

A - área do eletrodo (cm²);

Co – concentração da espécie eletroativa no interior da solução (mol.cm⁻³);

Do – coeficiente de difusão (cm².s⁻¹);

I – corrente (A).

3.4.3. ELETRODEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA

Nesta técnica de eletrodeposição, a corrente é aplicada e obtém-se como resposta o potencial, que é determinado quando um eletrodo de referência faz parte do aparato experimental.

Portanto, em uma eletrólise na qual a densidade de corrente é imposta e mantida constante, pode-se afirmar que a massa envolvida em cada um dos processos eletródicos pode ser calculada pela relação determinada por Michael Faraday⁽⁶⁹⁾ :

$$m = \frac{M.I.t}{z.F} \quad (3.22)$$

Onde: m é a massa (g), M é a massa molecular da espécie eletroativa (g.mol^{-1}), I é a corrente (A), t é o tempo de eletrólise (s), z é o número de elétrons envolvidos e F é a constante de Faraday (96487 C).

Nesta técnica, pode-se controlar a velocidade da eletrodeposição e a qualidade dos eletrodepósitos é função principalmente da densidade de corrente adotada e do tempo.

Em geral, a deposição metálica não é conduzida em densidades de corrente muito próximas da densidade de corrente limite, para evitar a formação de camadas nodulares ou dendríticas. A utilização de densidades de corrente inferiores à corrente limite origina eletrodepósitos mais lisos e homogêneos.

3.5. INTERDIFUSÃO

O processo de interdifusão na eletrólise em meio de sais fundidos é favorecido, devido à alta temperatura inerente ao processo. Em geral, o eletrodo de trabalho é constituído por um metal que forma uma liga com o metal eletrodepositado antes da formação de uma camada metálica homogênea.

O estudo do mecanismo de crescimento de camadas de compostos intermetálicos na eletroquímica a altas temperaturas desempenha um papel importante, pois pode ser a etapa determinante da velocidade do processo.

A formação da liga ou de compostos intermetálicos gera picos adicionais de corrente nos voltamogramas, levando muitas vezes a erros de interpretação dos resultados. Entretanto, estes picos não devem ser negligenciados pois as mudanças ocorridas à superfície metálica podem melhorar as propriedades do substrato, como a dureza, por exemplo.

Segundo Lantelme⁽⁷⁰⁾, os processos de deposição eletrolítica podem ser divididos em:

- Eletrodeposição, que produz uma camada metálica de composição constante no substrato;
- Metalização; que envolve a deposição e a difusão mútua em estado sólido.

No primeiro caso a velocidade da deposição é limitada pela difusão dos íons no eletrólito e no segundo caso a velocidade é limitada pela difusão de um elemento no substrato.

A figura 3.10 mostra o processo de interdifusão em um eletrodo de trabalho plano e uma solução sem agitação, com apenas espécies O inicialmente presente no eletrólito à concentração C_o^* .

A área da superfície entre a solução e o eletrodo (x_s), se move em direção oposta à difusão de R, devido à sua penetração no interior do eletrodo.

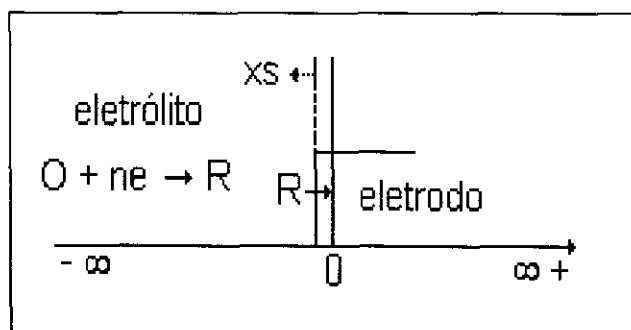


Figura 3.10. Ilustração esquemática da interface do eletrodo durante o processo de interdifusão.

4. METODOLOGIA

4.1. INTRODUÇÃO

A metodologia utilizada neste estudo consiste em três fases principais:

- Preparação da mistura eletrolítica;
- Estudo da formação eletroquímica da liga LaNi_5 em meio de NaCl-KCl (1:1) fundido;
- A caracterização física.

Em cada uma destas fases serão descritos os materiais e métodos empregados.

4.2. PREPARAÇÃO DA MISTURA ELETROLÍTICA

4.2.1. Obtenção do soluto: o cloreto de lantânio anidro

A obtenção de cloreto de lantânio anidro foi realizada por meio de quatro etapas, como ilustra a figura 4.1.

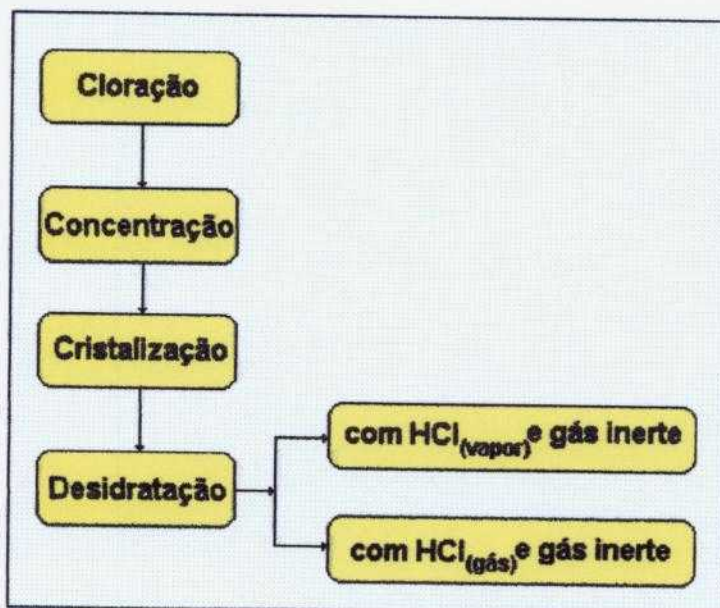


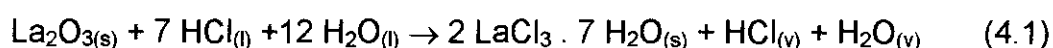
Figura 4.1. Diagrama do processo de obtenção do LaCl_3 anidro.

Quanto ao grau de hidratação, a caracterização do sal foi realizada pelo método clássico de titulação complexométrica com EDTA 0,01 mol.L⁻¹.

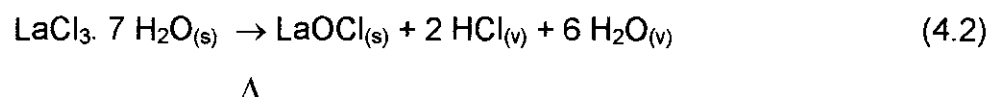
Os reagentes utilizados apresentavam grau P.A.(Para Análise), os gases argônio ou nitrogênio possuíam no mínimo 99,96% de pureza e a vidraria foi aferida.

1. Cloração

A equação 4.1 indica a obtenção do cloreto de lantânio heptahidratado através da reação do respectivo óxido com ácido clorídrico concentrado, em pequeno excesso (cerca de 5% em volume), controlando-se a temperatura a cerca de 60°C-70°C:



A temperatura é um parâmetro importante, pois pode haver a formação de compostos indesejáveis, como o oxicloreto de lantânio que é insolúvel em água e etanol anidro, segundo a equação 4.2:



A formação de oxicloreto de terras-raras é favorecida em temperaturas maiores ou iguais a 120 °C.

A massa de óxido de lantânio utilizada para a etapa de cloração foi de 100 g e o volume de solução de ácido clorídrico concentrado (12 mol.L⁻¹) foi calculado segundo a relação estequiométrica para cada lote produzido.

2. Concentração

A solução obtida foi então concentrada, a cerca de 100°C, para eliminar o excesso de água e facilitar a etapa de cristalização.

3. Cristalização

A solução foi transferida a uma bandeja de polipropileno e mantida em estufa a cerca de 80°C, por 12 horas. A seguir, o sal foi triturado e armazenado em frascos de vidro nos dessecadores.

4. Desidratação

Os métodos de preparação de cloretos anidros podem ser classificados em⁽⁷¹⁾ :

- Combinação direta do metal de terra-rara com cloro gasoso, ou sua reação com cloreto de hidrogênio anidro;

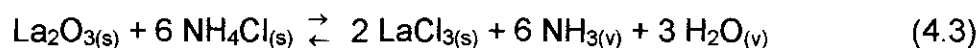
A obtenção dos metais de terras-raras é dificultada devido sua alta reatividade, aumentando assim o custo do método.

- Cloração a alta temperatura do óxido ou oxalato de terra-rara com Cl₂ e CCl₄;

Neste processo a temperatura de trabalho atinge 750 °C, a alto vácuo para a remoção total dos produtos voláteis. Os materiais que resistem a esta atmosfera agressiva e à alta temperatura são escassos, encarecendo assim o processo.

- Obtenção por aquecimento lento, sob vácuo e em presença de NH₄Cl;

Neste processo a cloração do óxido de terra-rara e sua desidratação são realizadas em uma única etapa. A formação do cloreto de lantânio obedece especificamente à seguinte reação:



O cloreto de amônio tem a função de prevenir a hidrólise do haleto de lantanídeo. A reação é vigorosa a temperaturas acima de 190 °C, embora tenha início a temperatura ambiente.

A temperatura máxima atingida é de 350°C. A literatura indica que os sais obtidos por meio deste método, encontravam-se contaminados com o nitrogênio proveniente da amônia residual do processo. Assim, o sistema de vácuo para a remoção dos compostos voláteis deve ser extremamente eficiente.

- Desidratação do cloreto hidratado com fluxo de ácido clorídrico e arraste por gás inerte.

O método de desidratação com fluxo de ácido clorídrico e arraste por gás inerte foi adotado por apresentar os melhores resultados. O cloreto de terra-rara anidro apresenta menor contaminação por reagentes e menores níveis de formação de oxicloreto e hidroxicloreto. O produto obtido é testado quanto a formação de oxicloreto de lantânio, através da solubilidade em água bidestilada e em etanol anidro. Aplica-se a técnica de espectrometria de absorção atômica (ICP-AES) para a verificação de possível introdução de contaminantes ao produto final. Posteriormente, o sal é armazenado em frascos de vidro e mantido em dessecador para a posterior utilização.

O aparato experimental desenvolvido para este processo apresenta baixo custo em relação aos outros métodos apresentados.

A partir da escolha do método, duas rotas de obtenção foram desenvolvidas:

- Desidratação com arraste de $\text{HCl}_{(v)}$ e argônio;
- Desidratação com $\text{HCl}_{(g)}$ e argônio.

4.2.1.1. DESIDRATAÇÃO COM ARRASTE DE $\text{HCl}_{(v)}$ E ARGÔNIO

Este método consiste no aquecimento lento do cloreto hidratado de terra-rara, inicialmente até $105\text{ }^{\circ}\text{C}$. Logo após, a temperatura é elevada lentamente até $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o aquecimento é mantido com arraste de vapor ácido até 300°C . Todos os cloretos de lantanídeos podem ser submetidos a este processo, embora seja pouco utilizado para os de maior massa atômica. O aparato experimental desenvolvido nesta etapa está mostrado na figura 4.2.

Os ensaios preliminares empregavam as massas de 10g a 100g de cloreto hidratado de terra-rara. Nesta etapa, as massas de cloreto de lantânio que apresentaram-se solúveis em água e etanol anidro foram até o limite de 50 gramas e esta foi a massa empregada para cada ensaio.

O vapor ácido é gerado gotejando uma solução de ácido clorídrico 12 mol.L^{-1} sobre ácido sulfúrico 18 mol.L^{-1} . O fluxo ácido é contínuo e mantido no decorrer do experimento, que tem a duração de aproximadamente 72 horas.

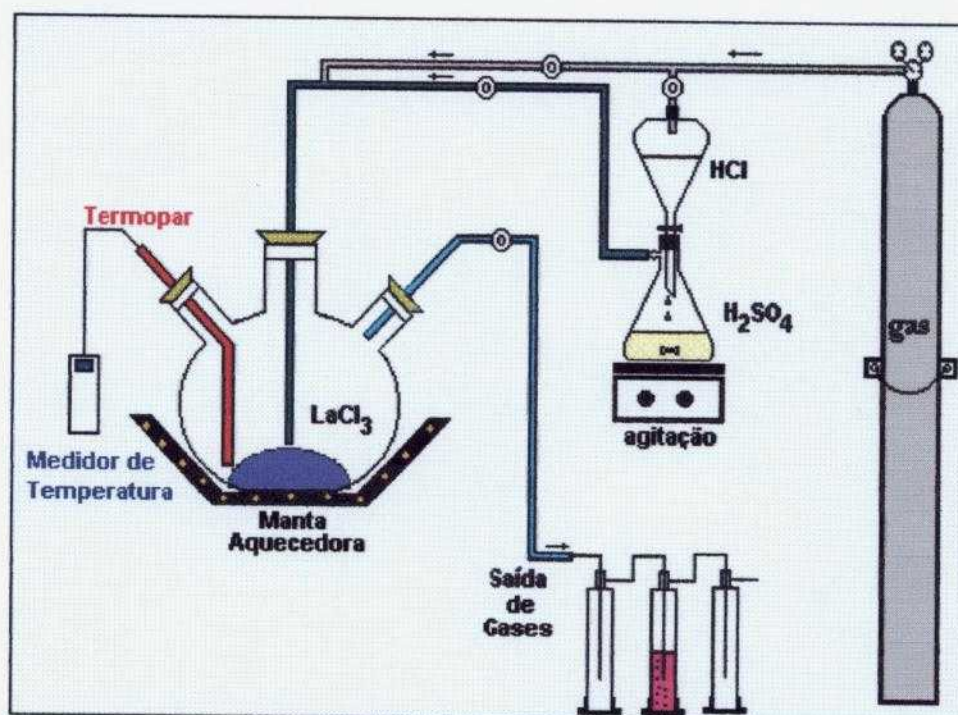


Figura 4.2. Diagrama do clorador/desidratador 1.

A saída de gases é protegida por um sistema de armadilhas de refluxo e lavador de gases, contendo solução alcalina de hidróxido de sódio com a concentração de 1 mol.L^{-1} .

4.2.1.2. DESIDRATAÇÃO COM $\text{HCl}_{(g)}$ E ARGÔNIO

Este método é semelhante ao anterior, porém o vapor ácido não é mais gerado “in situ” e sim obtido por meio de um cilindro de cloreto de hidrogênio gasoso da White Martins® com 99,98% de pureza, como descreve o aparato experimental da figura 4.3.

Neste experimento a massa de cloreto de lantânio utilizada foi de 100 gramas. O aumento na massa de sal submetida à desidratação deve-se ao fato deste aparato ter maiores dimensões e também do alto grau de pureza do cloreto de hidrogênio gasoso empregado, possibilitando uma maior eficiência na desidratação.

Novamente, o cloreto de lantanídeo hidratado é submetido a um aquecimento lento, inicialmente a 100°C , com fluxo contínuo de gás inerte. A partir desta temperatura o fluxo de $\text{HCl}_{(g)}$ é iniciado por uma hora a cada 50°C , até que a temperatura atinja 300°C . No total obtém-se 5 horas de fluxo e a taxa de aquecimento é de 1°C por minuto. A duração do experimento é de aproximadamente 72 horas.

A segunda rota de obtenção do soluto foi testada devido à possibilidade de aumentar a massa de cloreto de lantânio produzida por experimento.

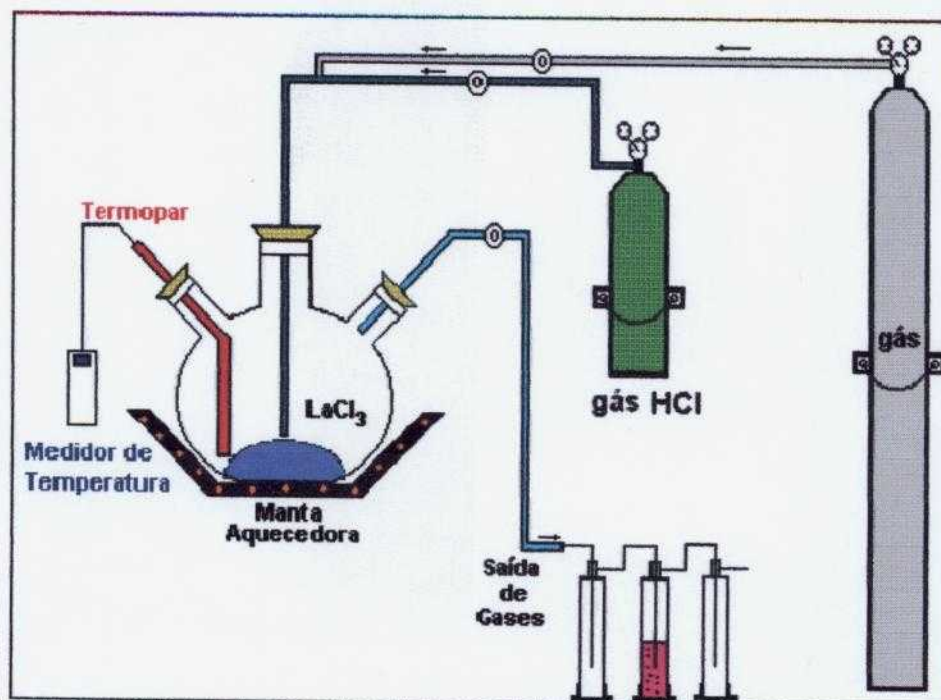


Figura 4.3. Diagrama do clorador/desidratador 2.

4.2.2. PRÉ-TRATAMENTO DO SOLVENTE (NaCl-KCl)

A massa de cada sal é determinada previamente e guardada em estufa a 120 °C por 12 horas. Após a homogeneização, é desidratada na própria célula eletrolítica (figura 4.4) por aquecimento lento até 500 °C sob vácuo por 24 horas. A atmosfera da célula é mantida inerte durante o decorrer do experimento, com circulação de gás argônio ou nitrogênio, logo após a fusão a 658 °C.

As propriedades físico-químicas da mistura eutética NaCl-KCl equimolar estão indicadas⁽⁷²⁾ na tabela 4.1.

Tabela 4.1. Propriedades físico-químicas da mistura NaCl-KCl equimolar (700°C)

Propriedades Físico-Químicas	NaCl-KCl equimolar (700°C)
Densidade (g.cm ⁻³)	1,58
Viscosidade (cP)	1,76
Tensão Superficial (mN.m ⁻¹)	108,70
Condutividade Específica (Ω ⁻¹ .cm ⁻¹)	2,33
Pressão de Vapor (mmHg)	0,20

Após a desidratação, os ensaios eletroquímicos com o solvente foram realizados. O objetivo destes ensaios foi a verificação da eficiência do processo de desidratação e a presença de contaminantes por meio da voltametria cíclica. Estes resultados serão discutidos no capítulo 5.

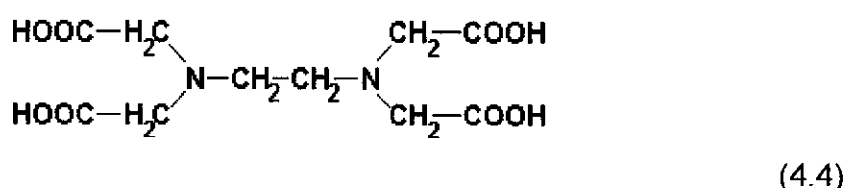
Logo após a temperatura foi mantida a 500°C, quando o sal solidificou para a adição do soluto e o estudo poder prosseguir.

Os resultados dos ensaios eletroquímicos foram obtidos nos equipamentos descritos a seguir:

- Potenciostato modelo 173 A da EG&G PAR®, acoplado a um programador modelo 173 e a um registrador X-Y modelo RE 0074.
- Potenciostato modelo 273 A da EG&G PAR®, acoplado a um microcomputador PENTIUM 100 MHz da COMPUADD.

4.2.3. CARACTERIZAÇÃO DO LaCl_3 ANIDRO POR TITULAÇÃO COMPLEXOMÉTRICA

A formação de complexos estáveis de íons metálicos serve como base para a titulação complexométrica. O EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) é um ácido orgânico fraco muito usado neste tipo de método e sua fórmula estrutural é:



Representando a molécula de EDTA pelo símbolo H_4Y , onde o H_4 refere-se aos quatro hidrogênios ionizáveis:



Para um determinado valor de pH, o íon H^+ pode competir diretamente com um íon metálico pelo EDTA. Se M^{n+} é o íon metálico, então:



Onde: K_{abs} é a constante de formação absoluta ou constante de estabilidade absoluta.

Durante a titulação pode ser necessário adicionar, além da solução tampão, um agente complexante auxiliar, que tem a função de impedir a precipitação do metal na forma de seu hidróxido.

Nas titulações complexométricas realizadas a solução tampão usada foi a de ácido acético- acetato de sódio com pH 5,8; como indicador o alaranjado de ortoxilenol e a piridina como agente complexante auxiliar^(73,74).

As massas das amostras são determinadas a partir dos cálculos estequiométricos, considerando as condições experimentais.

As amostras de aproximadamente 30 mg foram tituladas e o volume de titulante utilizado para determinar a massa molar do cloreto de lantânio hidratado, o número de moléculas de água (mol) e a percentagem de metal presente, a partir das equações:

a) Massa molar da amostra (M_{am}):

$$M_{am} = \frac{m}{(M_{EDTA} \cdot V_{EDTA})} \quad (4.10)$$

Onde m é a massa da amostra em gramas, M_{EDTA} é a concentração molar da solução de EDTA empregada, V_{EDTA} é volume gasto de titulante em litros.

b) Número de mols de água de hidratação (n_{H_2O}).

$$n_{H_2O} = \frac{(M_{am} - M_{sal\ anidro})}{M_{H_2O}} \quad (4.11)$$

Onde $M_{sal\ anidro}$ é a massa molar do cloreto de lantânio anidro ($g \cdot mol^{-1}$) e M_{H_2O} é a massa molar da água ($g \cdot mol^{-1}$).

c) Percentual de metal (%):

$$\% M = \frac{(M_m \cdot M_{EDTA} \cdot V_{EDTA} \cdot 100\%)}{m} \quad (4.12)$$

Onde M_m é a massa molar do metal de terra-rara ($g \cdot mol^{-1}$), M_{EDTA} é a concentração molar da solução de EDTA utilizada, V_{EDTA} é o volume da solução de EDTA, em litros e m é a massa da amostra em gramas.

4.3. ESTUDO ELETROQUÍMICO PARA O ESTUDO DA FORMAÇÃO DA LIGA LaNi_5 EM MEIO A NaCl-KCl (1:1) FUNDIDO

O desenvolvimento e a construção dos materiais utilizados nesta fase podem ser divididos em:

1. Confeção da célula eletrolítica e do forno resistivo tipo poço.
2. Usinagem do cadinho de grafita.
3. O eletrodo de referência.
4. Eletrodos de trabalho e porta-eletrodos.
5. Sistema de controle dos gases de entrada e saída da célula eletrolítica.

1. Confeção da célula eletrolítica e do forno resistivo tipo poço.

Entre os materiais que apresentam melhor comportamento corrosivo em meio de cloretos fundidos⁽⁷⁵⁾, pode-se destacar o aço inoxidável AISI 316L; que foi empregado na confecção da célula eletrolítica.

A célula eletrolítica está indicada na figura 4.4. Ela é provida de entrada e saída para água de refrigeração em sua parte superior, assim como possui entrada e saída para circulação de gás inerte (argônio ou nitrogênio), em sua parte inferior. A água de refrigeração tem a função de manter a integridade do anel de vedação entre a tampa e o corpo da célula, assim como permitir a manipulação dos elementos acoplados (eletrodos, termopares, etc). O gás tem a função de manter a atmosfera da célula inerte no decorrer dos ensaios. A célula montada é colocada em um forno resistivo tipo poço, acoplado a um controlador de temperatura PJP/PJC da ECIL®.

A tampa da célula possui três orifícios, o primeiro para a introdução do eletrodo de trabalho, o segundo para o de referência e o terceiro para o termopar tipo K (cromel-alumel) que acompanha a variação de temperatura durante o decorrer do experimento. O orifício de introdução do eletrodo de trabalho também é usado para a alimentação de soluto, quando o sal está no estado sólido.

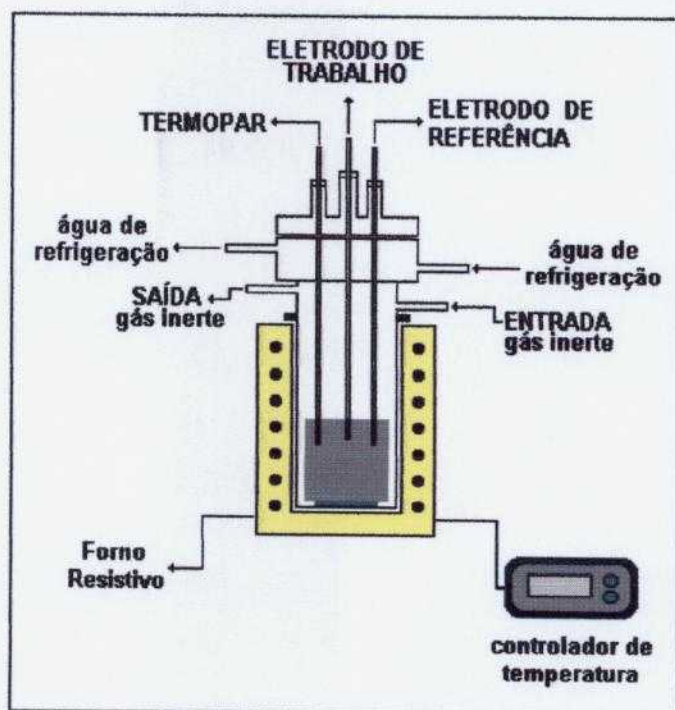


Figura 4.4. Arranjo da célula eletrolítica e do forno resistivo.

O forno resistivo tipo poço foi montado nos laboratórios e oficinas do IPEN/CNEN-SP. Inicialmente, foram feitos sulcos em um tubo refratário de mulita com o diâmetro externo de 16,8 cm, diâmetro interno de 9,6 cm e 35,2 cm de altura, para que o fio de Kanthal[®] pudesse ser encaixado. O fio foi enrolado em espiral com o diâmetro externo do sulco. O seu comprimento total foi calculado para que o forno atingisse a temperatura máxima de 1200 °C.

Após a montagem do conjunto resistência e refratário, uma mistura de manta cerâmica picada e sílica coloidal Nalco[®] Ag 5240 foi cuidadosamente colocada ao redor do conjunto, como primeira camada refratária, pois após aproximadamente 12 horas a mistura estava solidificada.

Em seguida, o conjunto resistência e refratário foi envolvido por 4 ou 5 camadas de manta cerâmica e introduzido em um envoltório de aço inoxidável, conforme visto na figura 4.5. Por fim, o contato elétrico do fio de Kanthal[®] foi efetuado.

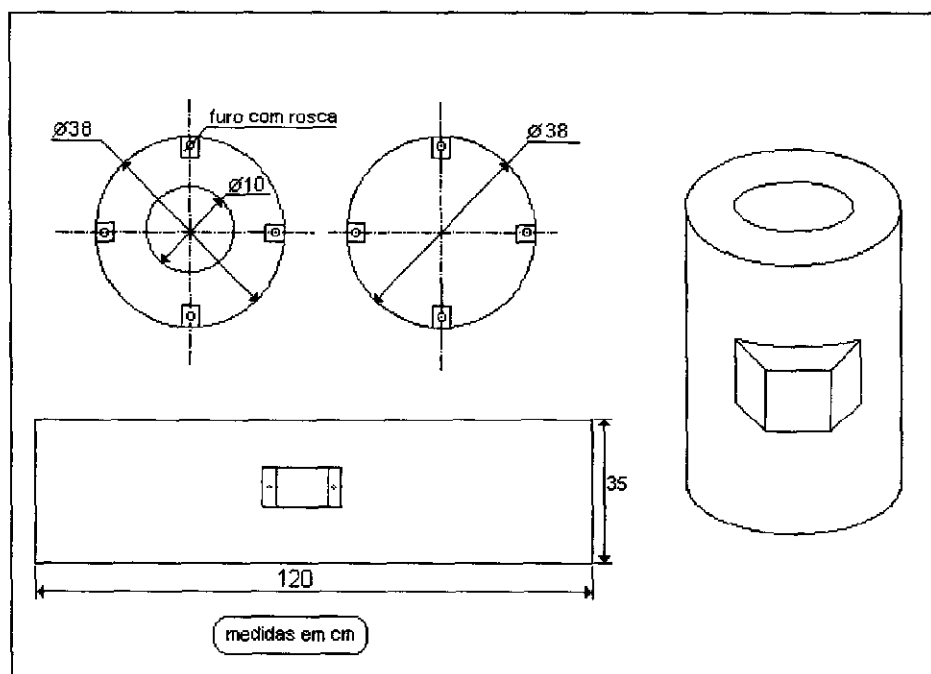


Figura 4.5. Diagrama do forno resistivo tipo poço.

2. Usinagem do cadinho de grafita.

O cadinho para o acondicionamento do eletrólito foi feito de grafita de alta pureza. Os fornecedores de grafita que atendiam às especificações desejadas foram a Carbono Lorena® e a SQL Carbon®. As propriedades físicas do material estão apresentadas na TAB. 4.2.

Tabela 4.2. Propriedades físicas da grafita utilizada nos experimentos.

PROPRIEDADES FÍSICAS	
Densidade aparente	1,80 g.cm ⁻³
Porosidade	12-15% em volume
Condutividade térmica	100 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Resistividade	1300 μΩ.cm
Coefficiente de expansividade térmica	9,65.10 ⁻⁸ m.°C ⁻¹

As especificações do cadinho devem ser priorizadas devido à sua utilização como contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar. Durante o processo de produção da grafita, pode ser utilizado um elemento aglutinante que pode interferir na condutividade do material, restringindo suas aplicações.

Além da pureza, outras propriedades devem ser consideradas, como a porosidade, pois um material muito poroso causaria a difusão do eletrólito fundido durante os experimentos.

As dimensões do cadinho usinado nas oficinas do IPEN/CNEN-SP estão indicadas na figura 4.6.

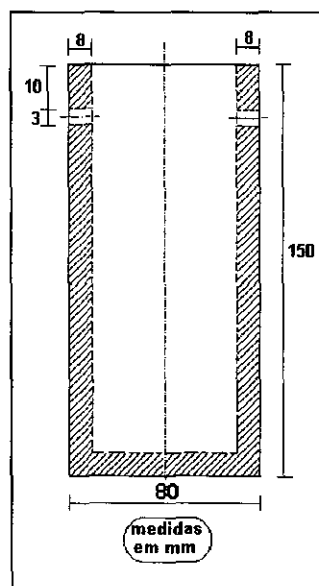


Figura 4.6. Desenho do cadinho de grafita.

3. O eletrodo de referência.

O eletrodo primário de referência em meio de sais fundidos é o eletrodo padrão de cloro e a reação eletroquímica responsável pelo equilíbrio^(76,77) é:



Este eletrodo consiste de uma barra de grafita de alta pureza, imersa em uma mistura de NaCl-KCl saturada por um fluxo lento de gás cloro, comumente em uma membrana de quartzo. Devido às dificuldades experimentais encontradas na montagem e na utilização deste eletrodo, foi desenvolvido o eletrodo de referência Ag/AgCl para sais fundidos. O par Ag^+/Ag mostrou-se reversível e reprodutível dentro de diferenças de potencial de $\pm 5 \text{ mV}^{(78,79)}$.

O eletrodo de referência usado foi o de Ag/AgCl ($1,19 \text{ mol.L}^{-1}$) em NaCl/KCl (1:1) em tubo de Al_2O_3 99,99%, segundo figura 4.7. A membrana de alumina foi fornecida pela Mit Exacta®. O eletrodo é constituído internamente por um fio de prata (ponto de fusão de $961,93^\circ\text{C}$), com uma espiral em uma de suas extremidades afim de aumentar a área superficial em contato com o eletrólito interno. Na outra extremidade o fio de prata foi soldado diretamente em um fio de cobre, nas oficinas do Instituto. A tampa constitui-se de polipropileno usinado nas dimensões interna e externa do tubo de alumina. Para minimizar a entrada de ar para o interior do tubo de Al_2O_3 , o eletrodo foi selado com cola de silicone.

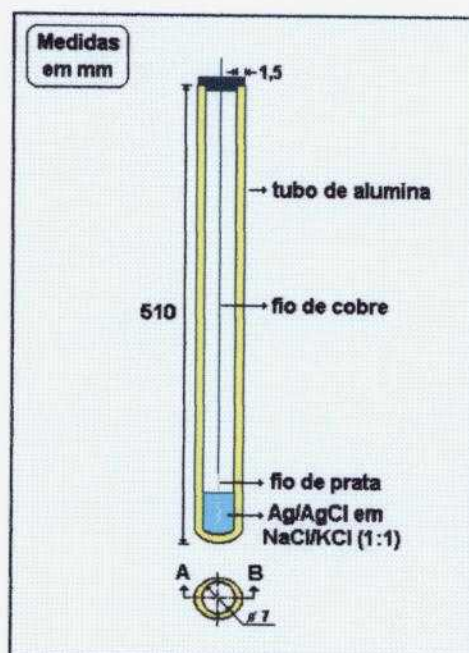


Figura 4.7. Diagrama da configuração do eletrodo de referência.

A integridade da parte superior do tubo é mantida pela refrigeração da célula eletrolítica.

A literatura indica os potenciais de redução de algumas espécies conhecidas, em relação ao eletrodo de Ag/AgCl para sais fundidos, segundo a TAB. 4.3.

Tabela 4.3 . Escala de potenciais padrão de redução (V) em relação ao par Ag^+/Ag (fração molar $x = 0,01$)⁽⁴⁷⁾.

Solvente	LiCl-KCl	NaCl-KCl
Temperatura	450 °C	700 °C
Au^+/Au	+0,948	-
Cl/Cl^-	+0,853	+0,845
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	+0,682	+0,596
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	+0,006	+0,246
Ag^+/Ag	0,000	0,000
Ni^{2+}/Ni	-0,158	-0,140 (a 670 °C)
Cu^+/Cu	-0,214	-0,256
Co^{2+}/Co	-0,354	-0,319
Pb^{2+}/Pb	-0,464	-0,390
Fe^{2+}/Fe	-0,534	-0,520
Cr^{2+}/Cr	-0,788	-0,758
Zn^{2+}/Zn	-0,929	-0,860
Mn^{2+}/Mn	-1,212	-1,206
Li^+/Li	-2,773	-

4. Eletrodos de trabalho e porta-eletrodos.

Os eletrodos de trabalho foram fios de molibdênio e de níquel de 1,0 mm de diâmetro (Aldrich®) e chapas (10 x 29 x 1) mm. Todos os metais apresentavam 99,9% de pureza, certificada pelo fornecedor. O arranjo dos eletrodos de trabalho está indicado na figura 4.8.

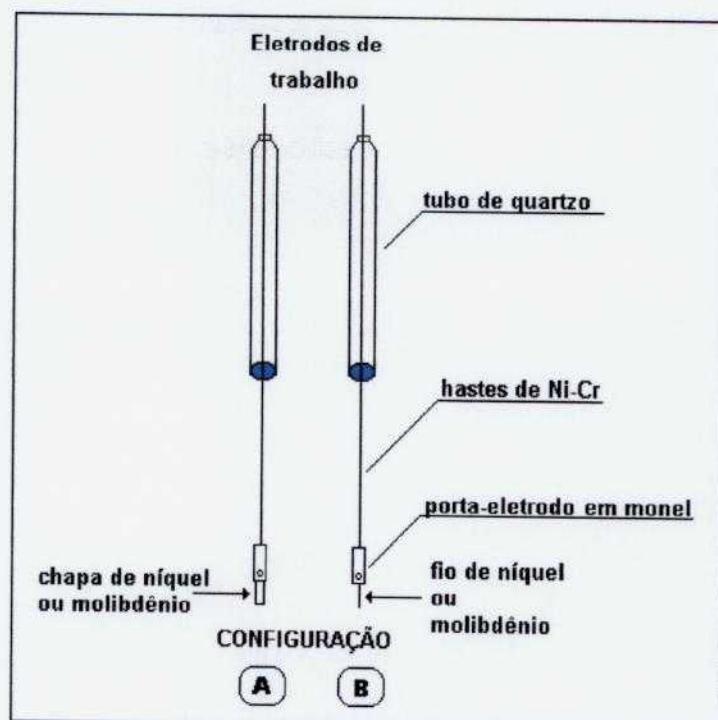


Figura 4.8. Diagrama da configuração dos eletrodos de trabalho.

A figura 4.9 apresenta os desenhos dos porta-eletrodos ou suportes usinados nas oficinas do IPEN/CNEN-SP. Os materiais empregados para este fim foram o Monel (liga Ni-Cu) ou o aço inoxidável AISI 316L.

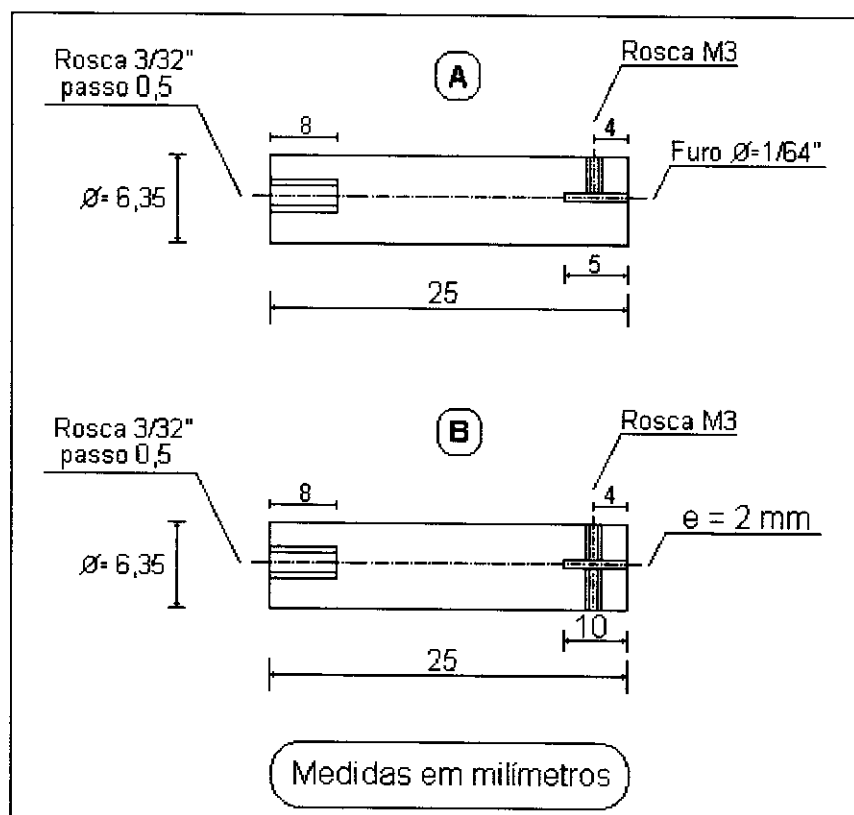


Figura 4.9. Diagrama da configuração dos porta-eletrodos.

O porta-eletrodo com a configuração A foi utilizado para os fios de níquel e molibdênio. Na configuração B empregou-se as chapas de níquel e molibdênio, uma vez que a caracterização física dos fios por difração de raios X é dificultada.

5. Sistema de controle dos gases de entrada e saída da célula eletrolítica.

O sistema eletroquímico completo está representado na figura 4.10. O conjunto de peneira molecular e catalisador são fabricados pela Bayer do Brasil® e têm a função de reter a umidade e o oxigênio residual do gás que mantém a atmosfera da célula inerte durante o decorrer dos experimentos.

O frasco de segurança tinha a função de conter um possível refluxo de água ou de solução alcalina que pudesse ocorrer no desligamento do sistema de vácuo, que atingia em média 260 mmHg. Os frascos lavadores de gases, preenchidos com solução de NaOH com concentração de 1 mol. L⁻¹, neutralizam os vapores ácidos que poderiam contaminar o meio ambiente e protegem a bomba de vácuo do ataque corrosivo.

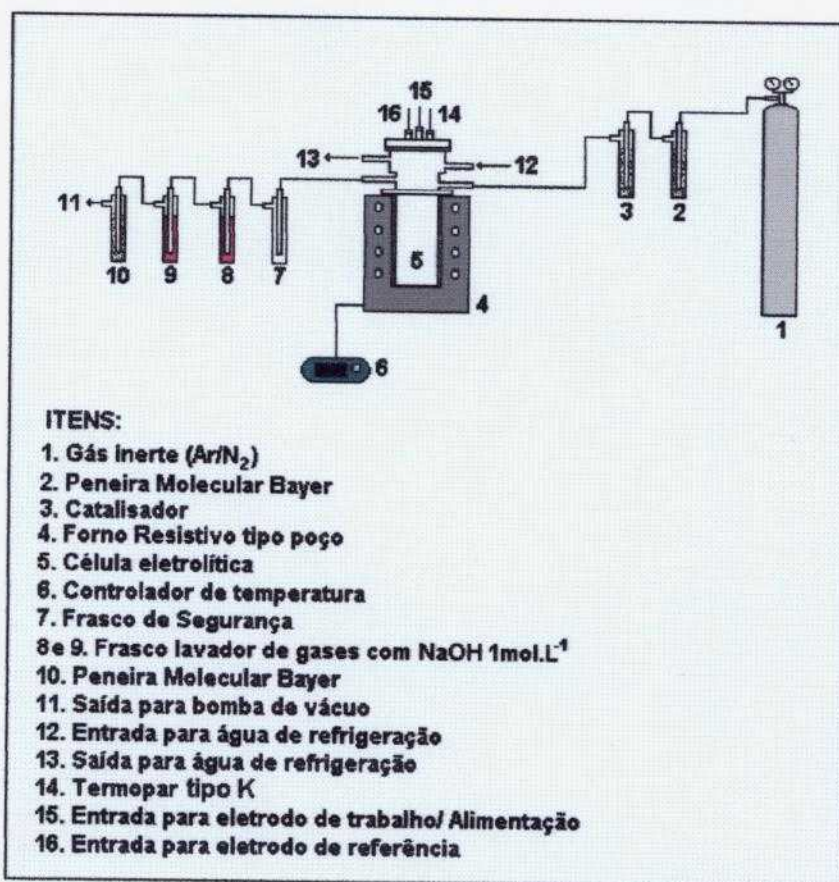


Figura 4.10. Sistema de purificação dos gases de entrada e saída da célula eletrolítica.

4.4. A CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

Os eletrodepósitos foram verificados empregando a técnica de microscopia eletrônica de varredura acoplada à análise de energia dispersiva (MEV-EDS), para o acompanhamento da morfologia e da composição química superficial das microregiões das amostras. E adicionalmente, a técnica de difração de raios X foi usada para a identificação estrutural dos compostos formados.

4.4.1. A DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os métodos de difração de raios X fornecem informações sobre a natureza e os parâmetros de reticulado, assim como os detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais.

Os raios X foram descobertos em 1895 por Roentgen e são produzidos quando um feixe de raios catódicos atinge um alvo sólido. Quando um feixe de raios X com uma dada frequência incidir sobre um átomo isolado, os elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a frequência do feixe incidente de raios X em todas as direções⁽⁸⁰⁾.

Porém, quando os átomos estão regularmente espaçados em um retículo cristalino, pode ocorrer a interferência construtiva em certas direções, entre a radiação incidente e os átomos da estrutura cristalina.

As direções para as quais ocorre a difração são determinadas pela geometria do retículo cristalino, segundo a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.14)$$

Onde n é um número inteiro, d é a distância entre os planos reflexivos, λ é o comprimento de onda das ondas incidentes e θ é o ângulo incidente.

A figura 4.11 ilustra o perfil das verificações de amostras de sólidos cristalinos, sólidos amorfos ou líquidos e de um gás monoatômico, por difração de raios X.

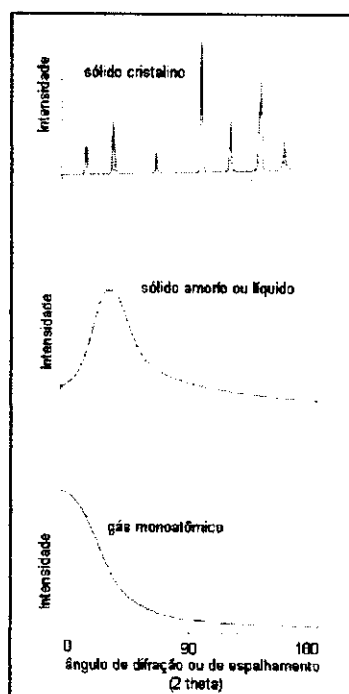


Figura 4.11. Perfil das análises por difração de raios X, para materiais distintos.

4.4.2. A MICROSCOPIA ELETRÔNICA

Os sinais utilizados por microscópios eletrônicos podem ser classificados como^(81,82).

- Elétrons secundários:

Possuem baixa energia (cerca de 50 eV) e atingem de 100 Å a 200 Å de profundidade. Sua emissão é sensível à topografia da superfície da amostra e apresenta imagens com boa profundidade de foco para aumentos de 10 a 100000 vezes.

- Elétrons retroespalhados:

Este tipo de sinal é indicado para aumentos até 2000 vezes, pois apresenta imagem com menor resolução que os elétrons secundários. A profundidade alcançada está entre 300 Å a 400 Å.

- Elétrons absorvidos:

Constituem a corrente da amostra, pois perdem toda a energia ao incidir na superfície.

- Elétrons Auger:

A espectroscopia Auger emprega estes elétrons que possuem energia de aproximadamente 1500 eV e profundidade de escape entre 2 e 20 Å.

- Raios X: São amplamente utilizados para análise química qualitativa e quantitativa, com as técnicas de EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) e WDS (Wave-length Dispersive Spectroscopy).

- Elétrons transmitidos: O fenômeno que ocorre na difração de elétrons e na formação das imagens no microscópio eletrônico de transmissão (MET) é o espalhamento dos elétrons pelos átomos da amostra (especificamente pelo núcleo do átomo). O tipo de espalhamento é o elástico, ou seja, os elétrons

não mudam sua velocidade mas sim a sua direção. Somente uma pequena fração dos elétrons incidentes sofre espalhamento inelástico.

A interação do feixe de elétrons com a superfície de uma amostra genérica está ilustrado na figura 4.12. Sendo importante ressaltar que a interação do feixe com a amostra depende das propriedades inerentes ao material em estudo.

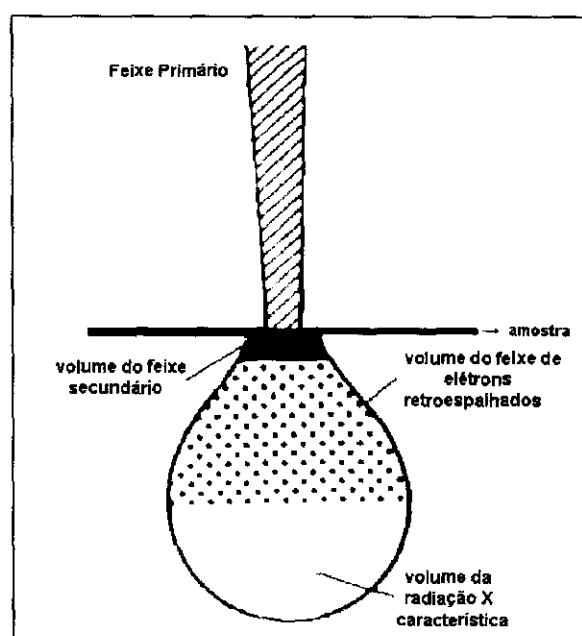


Figura 4.12. Diagrama da interação do feixe primário com a amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. O SOLUTO: LaCl_3 ANIDRO

O material de partida para a produção do cloreto de lantânio anidro foi o óxido de lantânio fornecido pela Sigma-Aldrich®, certificado com 99,9% de pureza. Primeiramente devem ser calculados os dados teóricos de percentagem em massa de metal para diferentes graus de hidratação do cloreto de lantânio, indicados na tabela 5.1. Estes valores foram usados para comparações com os valores experimentais posteriormente obtidos.

Tabela 5.1. Valores teóricos para cloretos hidratados de lantânio.

Nº de moléculas de H_2O	Massa Molar	%Metal
(mol)	($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	(massa)
7	371,37	37,40
6	353,36	39,31
5	335,34	41,42
4	317,32	43,77
3	299,31	46,41
2	281,29	49,88
1	263,28	52,76
0	245,26	56,64

Os valores experimentais obtidos por meio da titulação complexométrica com EDTA ($0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) são descritos na tabela 5.2 e demonstram que o sal resultante da etapa de cristalização apresenta o grau de hidratação máximo, ou seja, possui sete moléculas de água ($\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$), sendo necessárias as etapas posteriores de passagem pela estufa e desidratação. Cada titulação foi realizada em triplicata.

Tabela 5.2. Resultados das titulações complexométricas de amostras colhidas logo após a cristalização.

Amostra	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	% Metal (massa)	Nº de moléculas de H ₂ O (mol)
1	375,87	36,96	7,10
2	375,82	36,96	7,20
3	372,08	37,33	7,00

Após 12 horas de desidratação em estufa sob a temperatura de 80 °C, o cloreto de lantânio ainda retém três moléculas de água de hidratação, observado na tabela 5.3.

Tabela 5.3. Resultados das titulações complexométricas de amostras mantidas na estufa por 12 horas, a 80°C.

Amostra	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	% Metal	Nº de moléculas de H ₂ O (mol)
1	299,16	46,43	3,00
2	299,05	46,44	3,00
3	301,72	46,04	3,10

Para a obtenção do cloreto de lantânio anidro são aplicados dois processos distintos de desidratação. No processo de desidratação 1, que utiliza vapor ácido de HCl com arraste de gás inerte, houve a redução do número de moléculas de água a valores menores que 1, como indica a tabela 5.4.

Tabela 5.4. Resultados das titulações complexométricas de amostras submetidas ao processo de desidratação 1.

Amostra	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	% Metal (massa)	Nº de moléculas de H ₂ O (mol)
1	250,01	55,56	0,26
2	248,99	55,79	0,21
3	259,64	53,50	0,79

Para o processo de desidratação 2, que utiliza cloreto de hidrogênio gasoso com arraste de gás inerte, o número de moléculas de água resultante está indicado na tabela 5.5.

Tabela 5.5. Resultados das titulações complexométricas de amostras submetidas ao processo de desidratação 2.

Amostra	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	% Metal (massa)	Nº de moléculas de H ₂ O (mol)
1	249,12	55,76	0,21
2	260,12	53,40	0,83
3	247,71	55,87	0,14

Os resultados na tabela 5.6 correspondem à análise por espectrometria de emissão atômica das amostras colhidas ao fim do processo de obtenção do soluto. As concentrações dos contaminantes obtidas pela análise química estavam abaixo dos limites de detecção da técnica de espectrometria de emissão atômica (ICP-AES).

Tabela 5.6. Resultados da análise por espectrometria de emissão atômica, realizada no Centro de Química e Meio Ambiente(CQMA) do IPEN/CNEN-SP.

ELEMENTO	RESULTADO (% em massa)
Fe	< 0,0075
Cr	< 0,0045
Ni	< 0,0045
Zn	< 0,1500
Al	< 0,0060
Mn	< 0,0015
Sn	< 0,0030
Pb	< 0,0045

5.2. O ELETRODO DE REFERÊNCIA: Ag/AgCl em NaCl-KCl (1:1) com membrana de Al_2O_3

Uma vez que não é possível a medida do potencial de eletrodo sem a utilização de um eletrodo de referência, a escolha deste deve obedecer a critérios como:

- Reprodutibilidade, em experimentos realizados em períodos distintos.
- Estabilidade, ou seja, o eletrodo de referência deve manter medidas constantes de diferença de potencial por longos períodos de tempo e com a utilização de eletrólitos de composições diferentes.
- A membrana de separação entre o eletrólito interno e o meio externo ao eletrodo deve impossibilitar, ou manter mínima, a contaminação entre os eletrólitos interno e externo.
- Integridade física nas condições de operação requeridas.
- Reversibilidade, dentro de um intervalo de potenciais pré-determinado.

Assim, dois eletrodos idênticos de Ag/AgCl ($1,19 \text{ mol.L}^{-1}$) em meio a NaCl-KCl equimolar, com membrana de alumina foram montados e inseridos no banho, no intervalo de temperaturas entre 700°C e 800°C . O eletrodo adotado como de trabalho foi polarizado em $|500\text{mV}|$, para garantir a sua integridade. O eletrodo mostrou-se reversível, tanto no início dos experimentos quanto após 48 horas de montagem, como indica a figura 5.1.

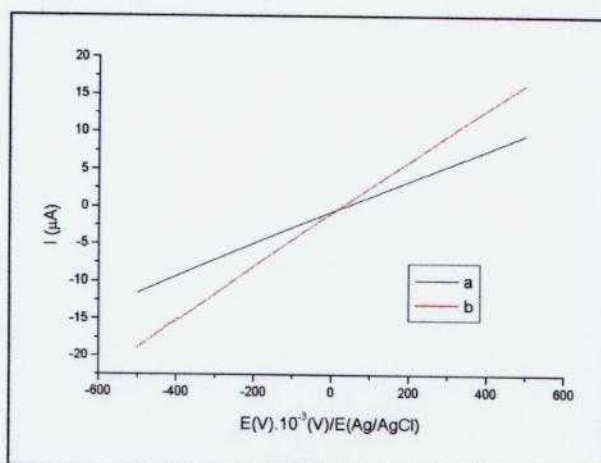


Figura 5.1. Molhabilidade da membrana de Al_2O_3 no eletrodo de referência, em NaCl-KCl (1:1), (a) 700°C e (b) após 48 horas, a 700°C .

O comportamento eletroquímico do eletrodo de referência depende da molhabilidade da membrana de alumina utilizada. O contato iônico se dá após aproximadamente 6 horas de imersão no banho de sais fundidos. O comportamento obedeceu à lei de Nernst, sendo que a molhabilidade da membrana de Al_2O_3 aumentou no decorrer do experimento.

Após 48 horas de utilização, o eletrodo foi polarizado no intervalo de temperaturas de trabalho. Pode-se observar que o aumento da temperatura favorece o aumento da molhabilidade da membrana. O comportamento linear é reproduzido, como mostra a figura 5.2.

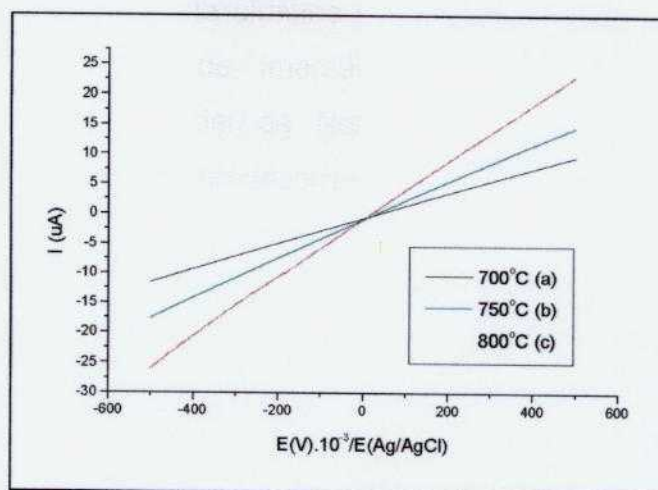


Figura 5.2. Molhabilidade da membrana de Al_2O_3 no eletrodo de referência, em NaCl-KCl (1:1) após 48 horas, a 700 °C (a), a 750 °C (b) e a 800 °C (c).

5.3. O SOLVENTE: NaCl-KCl EQUIMOLAR

5.3.1. INTRODUÇÃO

O estudo do comportamento eletroquímico do sistema envolve a utilização de eletrodos reativos e inertes, como o níquel e o molibdênio, respectivamente.

Empregando o eletrólito suporte, este estudo envolve desde a verificação da eficiência da desidratação do banho e da presença de contaminantes, como também a determinação do espaço voltamétrico oferecido para cada eletrodo, em cada temperatura.

Os limites anódico e catódico para esta mistura eutética são⁽⁸³⁾:

- A evolução de cloro;
- A deposição dos metais alcalinos presentes, neste caso, o K^+ e o Na^+ .

É necessária a utilização de eletrodos de carbono vítreo ou grafita para o acompanhamento da evolução de cloro. Para os eletrodos adotados não é possível acompanhar a evolução de cloro pois os eletrodos sofrem oxidação antes do potencial do cloro gasoso.

Santos⁽³⁷⁾ determinou que para esta mistura eutética (NaCl-KCl), o limite catódico é primeiramente a redução do potássio, para logo após ocorrer a redução do sódio .

5.3.2. ELETRODO DE MOLIBDÊNIO

No voltamograma cíclico indicado na figura 5.3, o limite catódico está delimitado pelos picos K'/K que representam as reações do potássio (5.1). E o limite anódico está delimitado pela oxidação do eletrodo de trabalho.

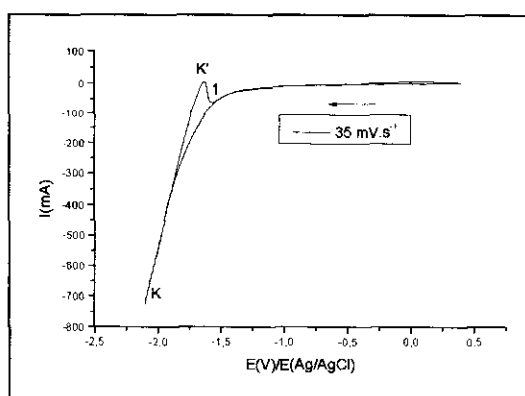


Figura 5.3. Comportamento eletroquímico do eletrodo de molibdênio a 700 °C (área: 0,31 cm²) em NaCl-KCl (1:1) e velocidade de varredura de 35 mV.s⁻¹.

O estudo do solvente foi iniciado aumentando-se gradativamente os limites anódico/catódico dos voltamogramas cíclicos, para que a visualização de picos de contaminantes não fosse dificultada pelo surgimento das reações do potássio.

Em baixas velocidades de varredura, as reações do par K⁺/K são favorecidas, ou seja, mesmo quando o sentido do potencial é invertido para o sentido anódico, a deposição deste metal alcalino continua acontecendo, este favorecimento está representado pelo número 1 na figura 5.3. Este efeito ocorre em todas as temperaturas de trabalho adotadas.

A qualidade do solvente é geralmente verificada através da corrente residual e pela presença de picos diversos, além dos limites anódico e catódico, dentro do espaço voltamétrico oferecido.

A presença de água pode introduzir impurezas ao meio, devido à ocorrência de reações indesejáveis e ao aumento do processo de corrosão da célula eletrolítica.

Pode-se verificar que não há picos intermediários entre os limites catódico e anódico do banho de sais fundidos, indicando a ausência de contaminantes.

É necessário o levantamento de curvas voltamétricas em várias velocidades de varredura, para a confirmação do grau de desidratação do solvente. Ao varrer os potenciais em diferentes velocidades, a contribuição da etapa capacitiva aumenta com o aumento das velocidades de varredura, observado na figura 5.4. A presença de água de hidratação no solvente causaria o aumento da histerese nos voltamogramas cíclicos, e este efeito pode ser melhor observado com a variação da velocidade de varredura.

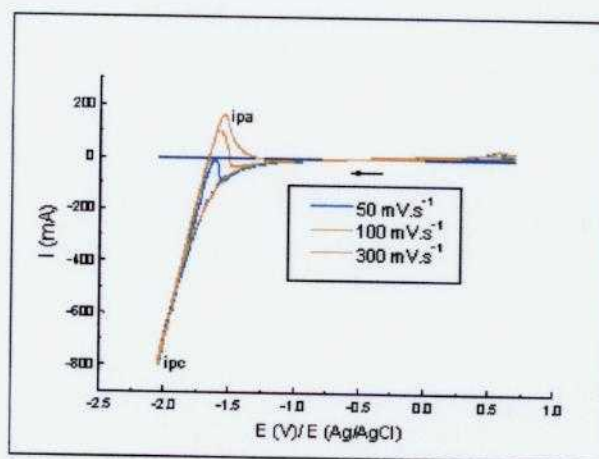


Figura 5.4. Comportamento eletroquímico do eletrodo de molibdênio a 700 °C (área: 0,31 cm²) em NaCl-KCl (1:1) e velocidades de varredura de 50, 100 e 300 mV.s⁻¹, ipa: corrente de pico anódica e ipc: corrente de pico catódica.

A influência do aumento da temperatura sobre a diminuição do espaço voltamétrico do solvente pode ser observado na TAB. 5.7.

Tabela 5.7. Espaço voltamétrico para o eletrodo de molibdênio, em meio ao eletrólito suporte.

Eletrodo de trabalho	ESPAÇO VOLTAMÉTRICO		
	(NaCl-KCl 1:1)		
	700 °C	750 °C	800 °C
Mo	2,3 V	2,2 V	2,0 V

O potencial de deposição do potássio em molibdênio foi determinado, nas temperaturas de 700 °C, 750 °C e 800 °C, como indica a TAB. 5.8.

Tabela 5.8. Potencial de deposição do potássio em molibdênio.

Eletrodo de trabalho	POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO		
	K ⁺ /K (versus Ag/AgCl)		
	700 °C	750 °C	800 °C
Mo	-1,58 ± 0,02 V	- 1,37 ± 0,01 V	-1,32±0,02 V

5.3.3. ELETRODO DE NÍQUEL

Com os ensaios realizados com o níquel, substrato para a formação de ligas de La-Ni, foi possível avaliar a sua interação com o eletrólito suporte. Os picos K'/K correspondem às reações de oxi-redução do potássio (equação 5.1) e o pico N, à oxidação do eletrodo de níquel, na figura 5.5.

O níquel não interage com o eletrólito suporte formando compostos intermetálicos; pois não existem picos entre os limites anódicos e catódicos oferecidos pelo solvente.

Assim como em molibdênio, em substrato de níquel as reações do par K^+/K também são favorecidas em baixas velocidades de varredura, indicado através do número 2 na figura 5.5.

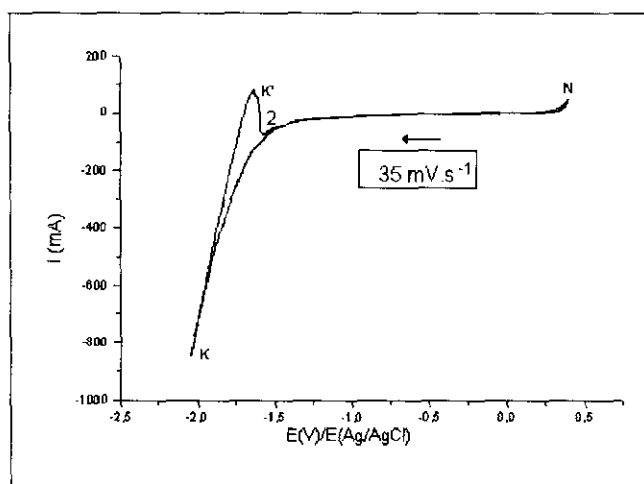


Figura 5.5. Comportamento eletroquímico do eletrodo de níquel a 700 °C, (área: 0,31 cm²) em NaCl-KCl (1:1) e velocidade de varredura de 35 mV.s⁻¹.

Na figura 5.6, observa-se como o aumento da velocidade de varredura influencia o estudo, a 700 °C. Assim como em molibdênio, em níquel ocorre o aumento da corrente de pico anódica, para as reações do par K^+/K .

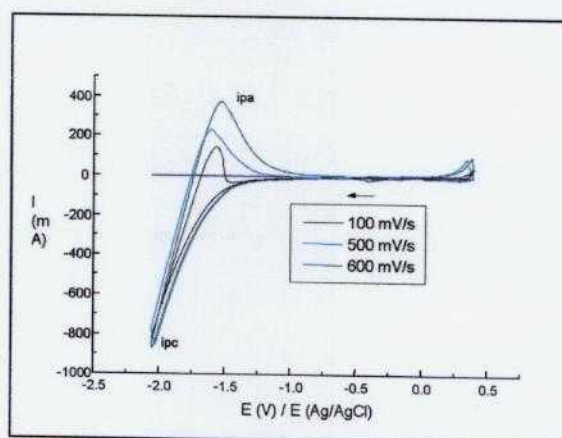


Figura 5.6. Comportamento eletroquímico do eletrodo de níquel a 700 °C, (área: 0,31 cm²) em NaCl-KCl (1:1), velocidades de varredura de 100, 500 e 600 mV.s⁻¹; ipa: corrente de pico anódica e ipc: corrente de pico catódica.

A TAB. 5.9 traz os espaços voltamétricos obtidos por meio dos ensaios eletroquímicos, ou seja, a extensão de potenciais oferecidos pelo eletrodo, nas três temperaturas adotadas.

Tabela 5.9. Espaço voltamétrico para o eletrodo de níquel, em meio ao eletrólito suporte.

Eletrodo de Trabalho	ESPAÇO VOLTAMÉTRICO (NaCl-KCl 1:1)		
	700 °C	750 °C	800 °C
	Ni	2,0 V	1,8 V

O potencial de deposição do potássio em níquel foi determinado, nas temperaturas de 700 °C, 750 °C e 800 °C, como indica a TAB. 5.10.

Tabela 5.10. Potencial de deposição do potássio em níquel.

Eletrodo de trabalho	POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO		
	K ⁺ /K (versus Ag/AgCl)		
	700 °C	750 °C	800 °C
Ni	-1,72 ± 0,01 V	- 1,58 ± 0,02 V	-1,16±0,02 V

5.4. ESTUDO ELETROQUÍMICO APÓS A ADIÇÃO DE LaCl_3 ANIDRO

5.4.1. ELETRODEPOSIÇÃO DOS ÍONS DE La^{3+} SOBRE MOLIBDÊNIO

5.4.1.1. Influência da concentração dos íons de La^{3+}

Para baixas concentrações do LaCl_3 anidro em todas as temperaturas e velocidades de varredura empregadas não foi possível visualizar o pico de oxirredução do par La^{3+}/La . Mesmo recorrendo a uma eletrodeposição potenciostática por um período longo, em potencial antes de atingir o limite catódico, o pico de oxirredução também não foi detectado.

Quando a concentração do LaCl_3 anidro presente atingiu $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ e aumentando vagarosamente o limite catódico foi possível a visualização do pico do par La^{3+}/La sobre o molibdênio. A concentração de $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ de LaCl_3 anidro foi fixada e a 700°C as curvas voltamétricas obtidas têm o perfil mostrado na figura 5.7. Os picos K'/K, o limite catódico, são os picos de oxirredução dos íons potássio presentes no solvente, o pico M indica a oxidação do eletrodo de molibdênio e o pico L' a reoxidação do íon La^{3+} .

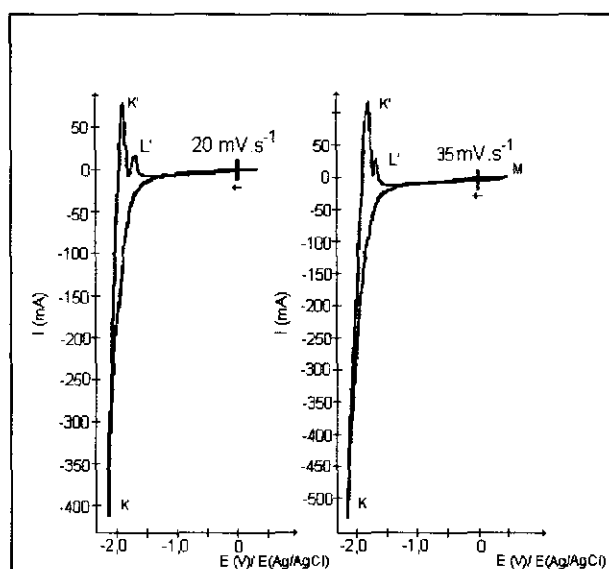


Figura 5.7. Voltamogramas cíclicos de $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ de LaCl_3 a 700°C sobre molibdênio (área: $0,31 \text{ cm}^2$), e velocidades de varredura de 20 e 35 mV.s^{-1} .

Mantendo a concentração e aumentando a velocidade de varredura, ocorre a sobreposição do pico de reoxidação do lantânio com o pico de reoxidação do potássio, a 700 °C. A partir de 750 °C, a visualização dos picos do par La^{3+}/La é dificultada pela interferência dos picos do potássio.

Limitando o potencial catódico para minimizar a interferência do potássio e visualizar o número de etapas em que o íon de lantânio é reduzido, obteve-se a figura 5.8. No voltamograma cíclico a presença dos picos L'/L correspondem a reações do par La^{3+}/La , o pico K à redução do potássio e o pico M à oxidação do molibdênio.

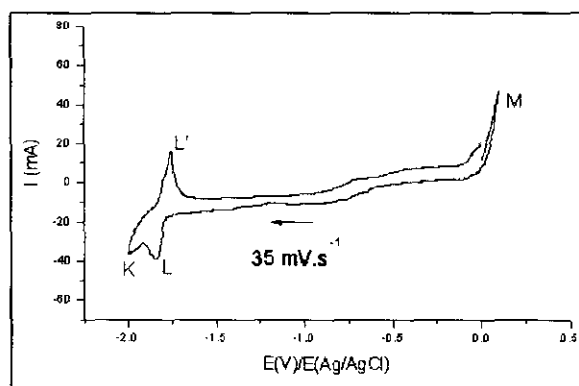
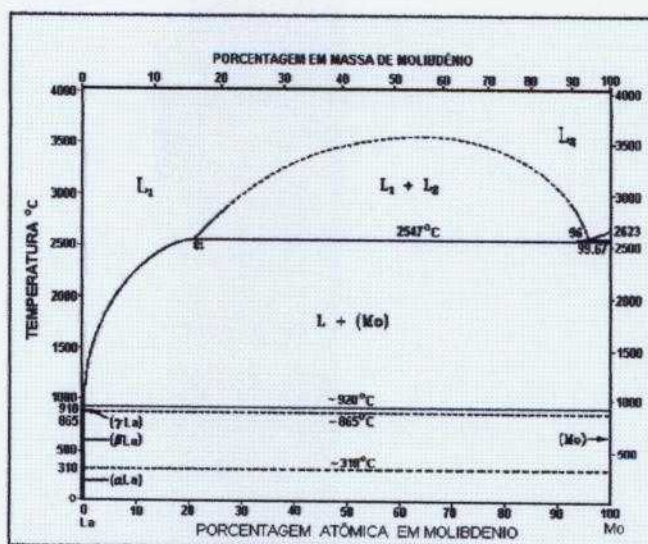


Figura 5.8. Voltamograma cíclico de $0,25 \text{ mol.L}^{-1} \text{ LaCl}_3$ a 700 °C sobre molibdênio (área: $0,31 \text{ cm}^2$) e velocidade de varredura de 35 mV.s^{-1} .

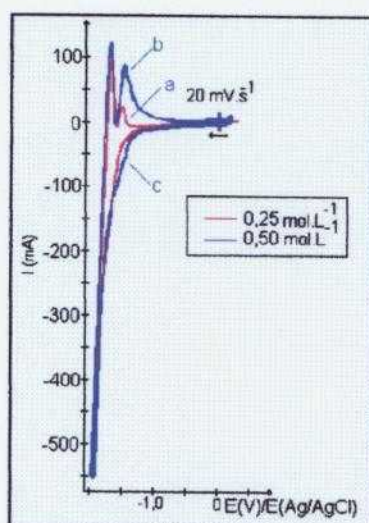
A presença de outros picos além dos apresentados indicaria a contaminação do eletrólito por espécies eletroativas, ou ainda a ocorrência de processos de adsorção/dessorção na superfície do eletrodo de molibdênio.

Entre o lantânio e o molibdênio não há a formação de ligas ou compostos intermetálicos, conforme o diagrama de fases na figura 5.9.


 Figura 5.9. Diagrama de fases La-Mo⁽⁸⁴⁾.

O aumento na concentração dos íons de lantânio de 0,25 mol.L⁻¹ para 0,50 mol.L⁻¹ causou além de um aumento na corrente de pico anódica, indicado nos picos a e b da figura 5.10, como também o surgimento do pico de redução do La³⁺, representado pelo pico c.

Em todas as condições estudadas, a redução do íon de terra-rara ocorre em uma etapa de transferência que envolve três elétrons. Esta reação está representada pelos picos L'/L nos voltamogramas apresentados.


 Figura 5.10. Voltamogramas cíclicos de 0,25 mol.L⁻¹ e 0,50 mol.L⁻¹ em LaCl₃ a 700 °C, sobre eletrodo de molibdênio (área: 0,31 cm²) e velocidade de varredura de 20 mV.s⁻¹.

A tabela 5.11 mostra os valores de potenciais e densidades de corrente de pico catódico e anódico, para voltamogramas cíclicos a 700 °C e 0,25 mol.L⁻¹ LaCl₃. Os resultados indicam que o sistema apresenta o comportamento quase-reversível, nestas condições.

Tabela 5.11. Resultados medidos nas curvas a 700 °C e 0,25 mol.L⁻¹ LaCl₃

Velocidade de varredura (mV.s ⁻¹)	E _{pc} (V)	E _{pa} (V)	ΔE _p (mV)	i _{pa} (mA.cm ⁻²)	i _{pc} (mA.cm ⁻²)	$\frac{ i_{pa} }{ i_{pc} }$
20	1,832	1,756	76	118,7	129,03	0,92
35	1,844	1,758	86	113,23	125,81	0,91
50	1,849	1,760	89	108,48	114,19	0,95
100	1,845	1,758	86	166,28	169,68	0,98
200	1,850	1,748	102	163,61	204,52	0,80
300	1,876	1,748	128	189,95	226,13	0,84

5.4.1.2. Influência da variação de temperatura

No aumento da temperatura, as reações do íon de terra-rara continuam sofrendo interferência das reações de redução e oxidação do potássio, como indica a figura 5.11.

A influência da variação de temperatura sobre as reações eletroquímicas pode ser observada na figura 5.12.

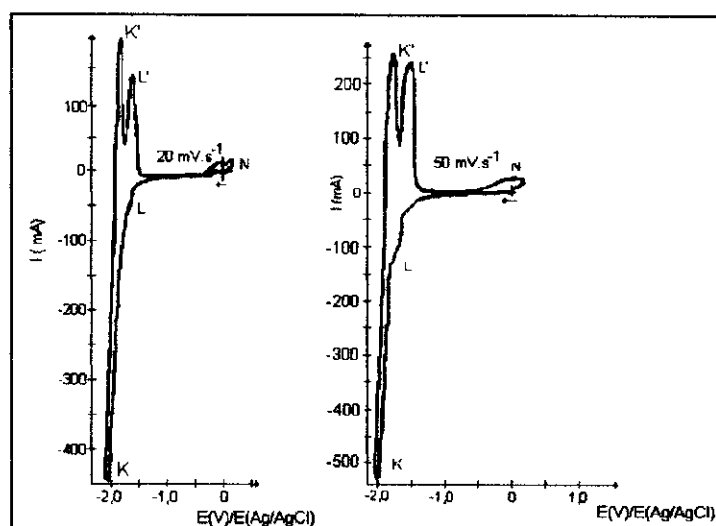


Figura 5.11. Voltamogramas cíclicos de 0,50 mol.L⁻¹ em LaCl₃ a 750 °C, sobre molibdênio (área: 0,31 cm²) e velocidades de varredura de 20 e 50 mV.s⁻¹.

Quando a temperatura aumenta de 700 °C a 800 °C, as reações do metal alcalino tornam-se menos reversíveis, e não se pode distinguir entre os picos de redução do íon lantanídeo e do potássio.

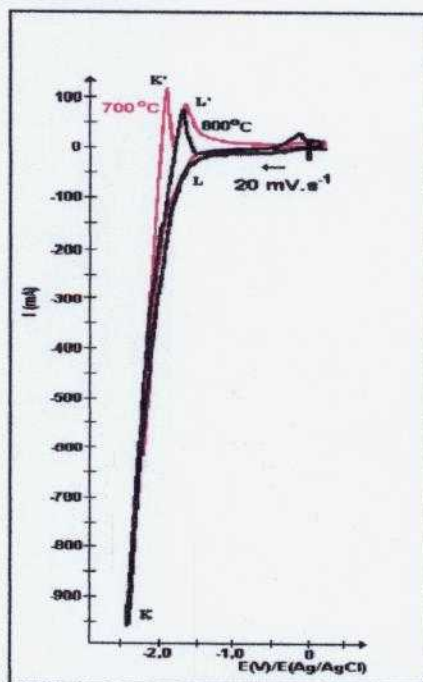


Figura 5.12. Voltamogramas cíclicos de 0,50 mol.L⁻¹ em LaCl₃ sobre molibdênio (área:0,31cm²) e velocidade de varredura de 20 mV.s⁻¹, a 700 °C e 800 °C.

O aumento de concentração do íon de terra-rara faz com que os picos de redução/reoxidação sejam melhor visualizados até 0,50 mol.L⁻¹, porém a partir deste valor há a sobreposição dos picos do lantânio com os picos do potássio.

Utilizando métodos eletroquímicos complementares à voltametria cíclica, como a cronopotenciometria, pode-se observar que a reação de redução do lantânio é fortemente influenciada pela redução do potássio. Os cronopotenciogramas indicam que com o aumento da densidade de corrente aplicada, ocorre preferencialmente a deposição do metal alcalino, na figura 5.13.

Não foi possível a visualização do patamar em que apenas a redução do lantânio ocorre sobre molibdênio, em todas as concentrações e no intervalo de temperaturas empregados. Nestas condições experimentais, a eletrodeposição do metal alcalino, o potássio, é favorecida.

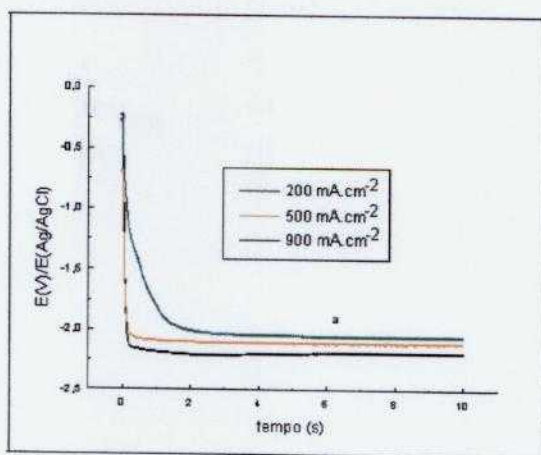


Figura 5.13. Cronopotenciogramas com eletrodo de molibdênio, a 700°C , em NaCl-KCl (1:1) e 1 mol.L^{-1} em LaCl_3 .

5.4.2. Eletrodeposição dos íons de La^{3+} sobre níquel

5.4.2.1. Influência da concentração de lantânio no sistema La-Ni

Assim como em molibdênio, a concentração inicial utilizada foi de $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ em LaCl_3 . Os picos K/K' indicam as reações do par K^+/K , os picos L/L' a redução e posterior reoxidação do par La^{3+}/La e o pico N representa a oxidação do eletrodo de níquel, na figura 5.14.

O pico 3 indica a formação de compostos intermetálicos na superfície do eletrodo e os picos 1 e 2 a dissolução destes compostos. A existência de dois picos após o pico de reoxidação do La^{3+} evidencia a dissolução de compostos intermetálicos de fases diversas.

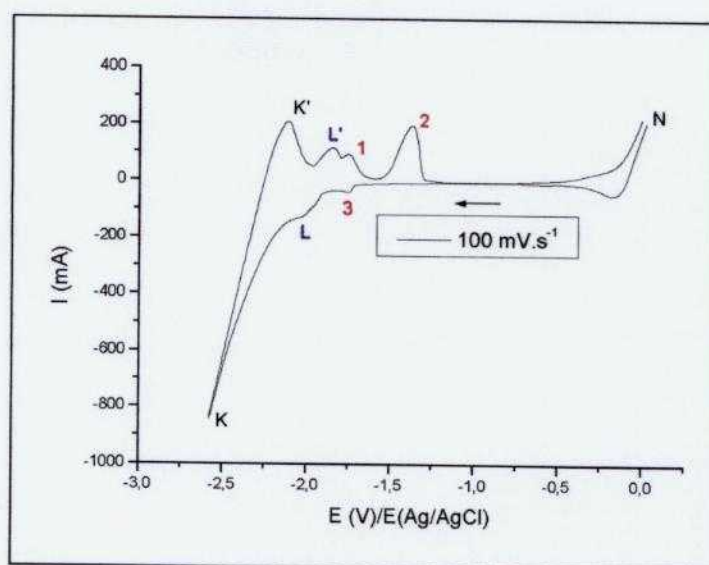


Figura 5.14. Voltamograma cíclico de $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ em LaCl_3 a 700°C , sobre níquel (área: $0,31 \text{ cm}^2$) e velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} .

O diagrama de fases da figura 5.15 mostra as possíveis fases de compostos intermetálicos existentes, no sistema La-Ni.⁽³²⁾ No intervalo de temperaturas entre 700°C e 800°C , as fases de compostos intermetálicos que podem ser formadas são LaNi , LaNi_2 , LaNi_3 , La_2Ni_7 e LaNi_5 . Entretanto, entre os compostos intermetálicos que podem ser formados entre La e Ni, o LaNi_5 é a fase

que, dependendo da temperatura e da concentração de lantânio, se forma preferencialmente, segundo a tabela 5.12.

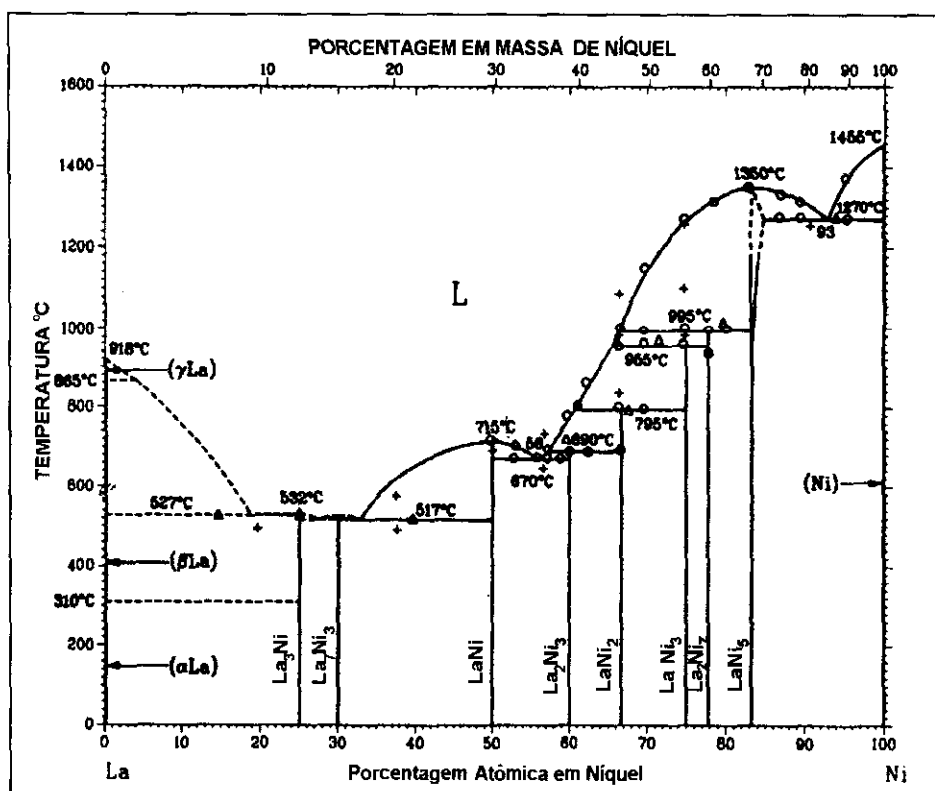


Figura 5.15. Diagrama de fases La-Ni.

Tabela 5.12. Variação de energia de Gibbs para os compostos La-Ni.

Composto Intermetálico	$-\Delta G$ (kJ.mol ⁻¹)
LaNi ₅	142,88 ± 5,4
La ₂ Ni ₇	111,08 ± 4,2
LaNi ₃	111,38 ± 4,2
LaNi ₂	88,03 ± 4,6
La ₂ Ni ₃	68,87 ± 3,9
LaNi	56,57 ± 4,2

Aumentando a concentração de 0,25 mol.L⁻¹ para 0,50 mol.L⁻¹ a 700°C, e fixando a velocidade de varredura em 50 mV.s⁻¹, pode-se observar que o número de picos permanece constante, ou seja, não é detectado nenhum pico adicional de formação ou de dissolução de compostos intermetálicos. Há também o aumento das correntes de pico anódicas e catódicas, na figura 5.16.

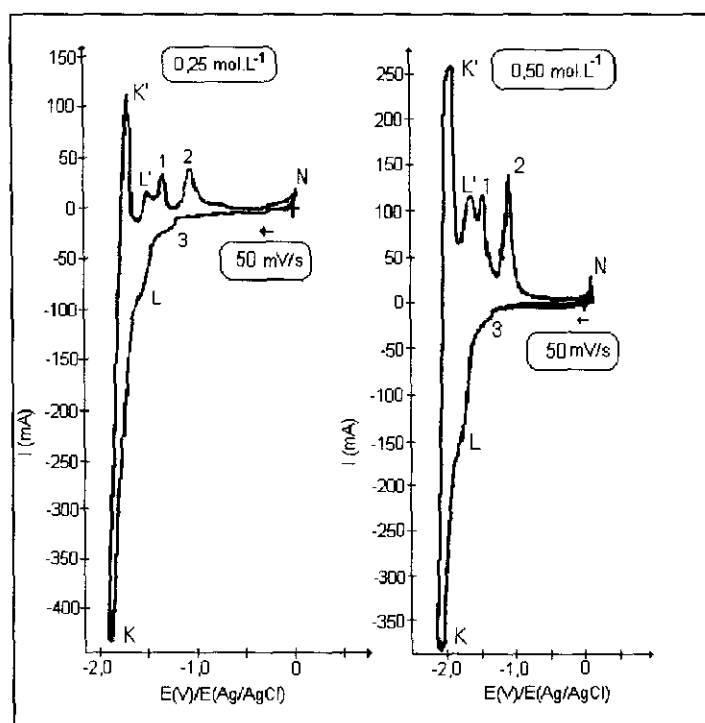


Figura 5.16. Voltamogramas cíclicos de 0,25 mol.L⁻¹ e 0,50 mol.L⁻¹ em LaCl₃ a 700 °C, sobre níquel (área: 0,31 cm²) e velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹.

A influência da variação do limite catódico sobre o perfil dos voltamogramas cíclicos foi verificada na figura 5.17. A velocidade de varredura fixada em 100 mV.s⁻¹ e os potenciais catódicos foram limitados de -1,75V a -1,90V, com incrementos de -0,5 V, para a verificação da formação dos picos de compostos intermetálicos. O pico 3 indica a etapa de formação dos compostos e os picos 1 e 2 a dissolução destes na superfície do eletrodo. O pico L' indica a dissolução de lantânio metálico.

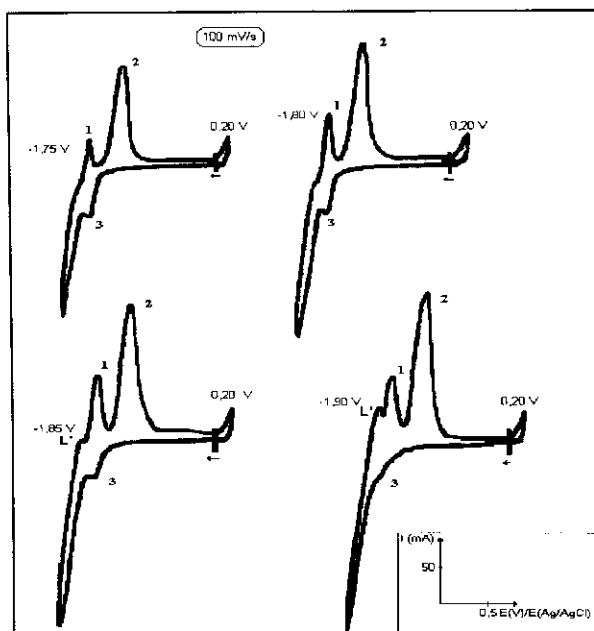


Figura 5.17. Influência da variação do limite catódico sobre o perfil dos voltamogramas cíclicos.

Quando a concentração do soluto é menor ou igual a $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$, a formação dos compostos intermetálicos é dificultada, pois em baixa concentração as reações interferentes (deposição dos metais alcalinos) exercem maior influência sobre o processo.

Os cronopotenciogramas indicados na figura 5.18, mostram que o níquel começa a sofrer as interações com o íon de terra-rara presente no banho em potenciais a partir de $-1,0\text{V}$, sendo que o seu potencial estabilizará em aproximadamente $-2,1\text{V}$, quando o íon K^+ está sendo reduzido em sua superfície. Os patamares representados através das letras a e c, indicam a formação de intermetálicos; e os patamares b, d e f, indicam as reações dos pares La^{3+}/La e K^+/K .

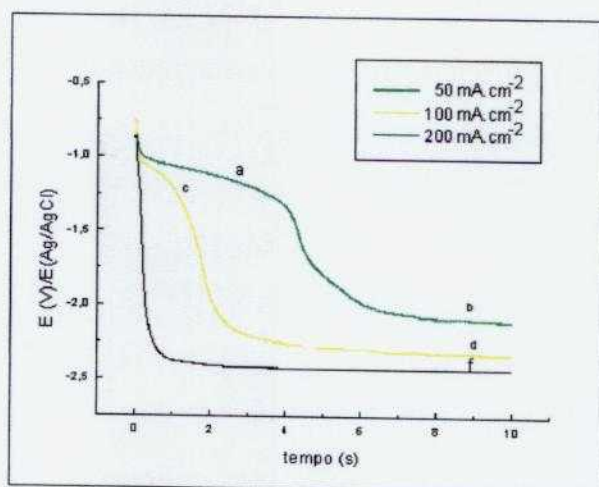


Figura 5.18. Cronopotenciogramas de 1 mol.L⁻¹ em LaCl₃ com níquel, a 700°C.

Utilizando concentrações inferiores a 1 mol.L⁻¹ não é possível visualizar a interação do íon lantânio com o substrato, pois as reações com o eletrólito são favorecidas.

A formação dos compostos intermetálicos na superfície do eletrodo ocorre devido à difusão mútua dos metais lantânio e níquel, sendo o primeiro resultante da redução dos íons La³⁺ no substrato de níquel. Portanto, o aumento da concentração de soluto no banho de sais fundidos e da temperatura favorece o processo de interdifusão e formação dos compostos intermetálicos.

5.4.2.2. Influência da variação da velocidade de varredura

Fixando os potenciais catódico e anódico em $-1,90\text{V}$ e $+0,30\text{V}$, respectivamente, e aumentando a velocidade de varredura pode-se observar a figura 5.19. A concentração de $0,75\text{ mol.L}^{-1}$ em LaCl_3 foi empregada e o número de picos é constante em relação às demais concentrações utilizadas, porém a partir de 200 mV.s^{-1} ocorre a sobreposição de picos.

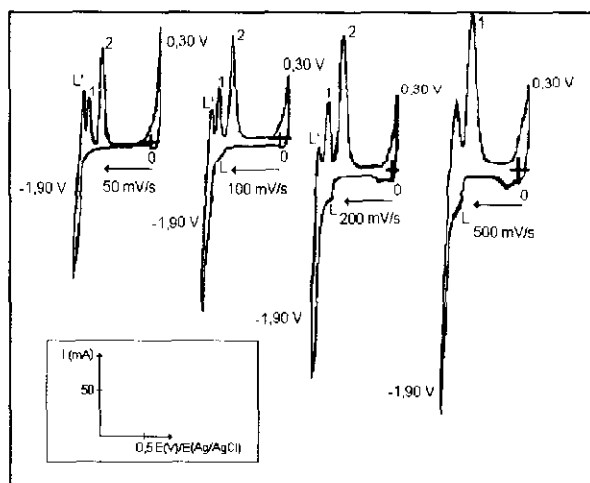


Figura 5.19. Voltamogramas cíclicos de $0,75\text{ mol.L}^{-1}$ em LaCl_3 a 700 °C , sobre níquel (área: $0,31\text{ cm}^2$) e velocidades de varredura de 50, 100, 200 e 500 mV.s^{-1} .

5.4.2.3. Influência da variação da temperatura

Na figura 5.20, mantendo constante a velocidade de varredura em 100 mV.s^{-1} e variando a temperatura, de 700°C a 800°C , pode-se visualizar o pico que indica a reoxidação do potássio em L' .

Os voltamogramas também indicam que há a sobreposição dos picos de formação dos compostos intermetálicos com o de deposição do lantânio na forma metálica, a 800°C . E as reações dos metais alcalinos tornam-se menos reversíveis a esta temperatura, uma vez que a visualização dos picos de reoxidação é dificultada.

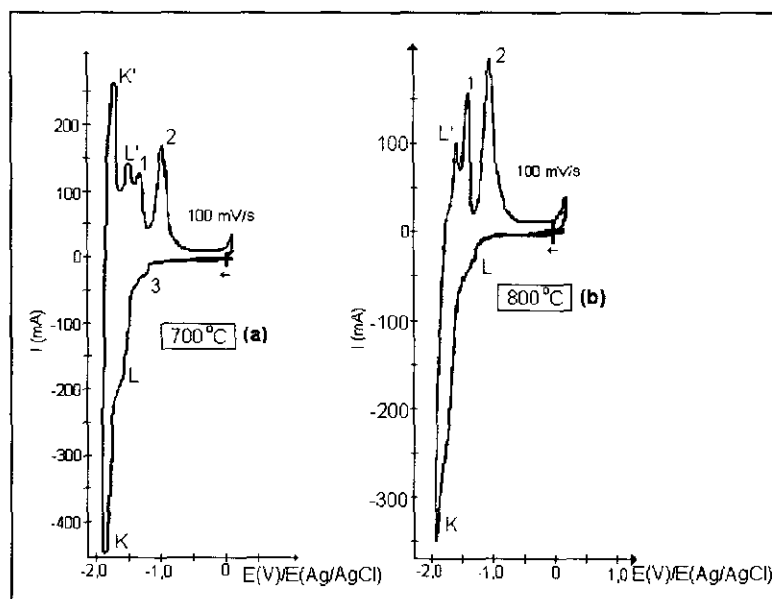


Figura 5.20. Voltamogramas cíclicos de $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ em LaCl_3 a 700°C (a) e 800°C (b), sobre níquel (área: $0,31 \text{ cm}^2$) e velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1} .

5.4.3. ELETRODEPOSIÇÃO GALVANOSTÁTICA

Na figura 5.21, pode-se observar a superfície da amostra de níquel submetida à eletrodeposição galvanostática, aplicando a densidade de corrente catódica de 50 mA.cm^{-2} , a 750°C por 1800 segundos; em um banho de NaCl-KCl (1:1) com 2 mol.L^{-1} de LaCl_3 . A amostra foi submetida a um pré-aquecimento de 1800 segundos antes da aplicação da densidade de corrente, para eliminação de possíveis tensões no substrato.

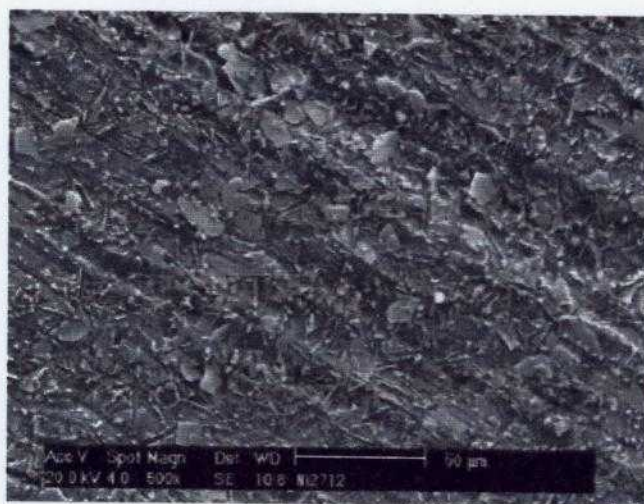


Figura 5.21. Micrografia da superfície de uma amostra de níquel, submetida à eletrodeposição galvanostática, $i = -50 \text{ mA.cm}^{-2}$, por 1800 segundos a 750°C .

As densidades de corrente catódica foram adotadas através dos resultados cronopotenciométricos em níquel. Assim, os ensaios de eletrodeposição galvanostática foram realizados com densidades de corrente catódicas de até -100 mA.cm^{-2} .

Embora os ensaios de eletrodeposição tenham sido realizados com concentrações de soluto a partir de $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$, a obtenção de eletrodepósitos mais homogêneos ocorreu com a concentração de 2 mol.L^{-1} em LaCl_3 . As espessuras das camadas possuem em média $2 \mu\text{m}$.

Na figura 5.22, pode-se observar a superfície da amostra de níquel submetida à eletrodeposição galvanostática, aplicando a densidade de corrente catódica de -50 mA.cm^{-2} , a 750°C por 7200 segundos; em meio a NaCl-KCl (1:1) com 2 mol.L^{-1} de LaCl_3 . A amostra foi também submetida a um pré-aquecimento de 1800 segundos antes da aplicação da densidade de corrente.

Após a deposição, as amostras permaneceram na superfície do banho, em atmosfera inerte, por 3600 segundos. A difusão do lantânio no níquel continua a ocorrer durante a etapa de resfriamento.

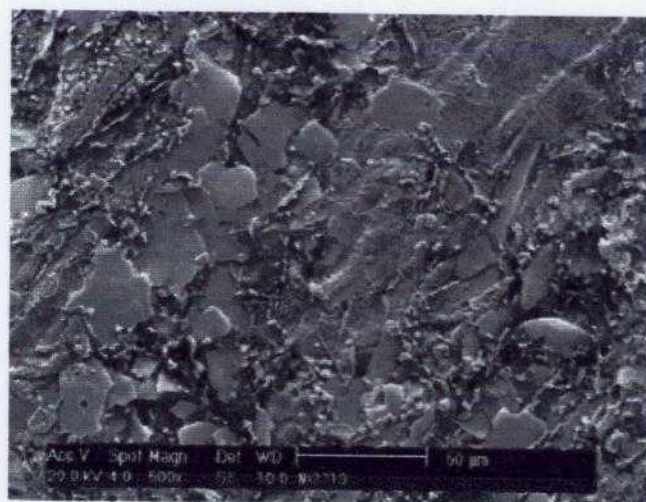


Figura 5.22. Micrografia da superfície de uma amostra de níquel, submetida à eletrodeposição galvanostática, $i = -50 \text{ mA.cm}^{-2}$, por 7200 segundos a 750°C .

Os resultados de difração de raios X do ensaio da figura 5.23, indicaram a formação preferencial do composto intermetálico LaNi_5 .

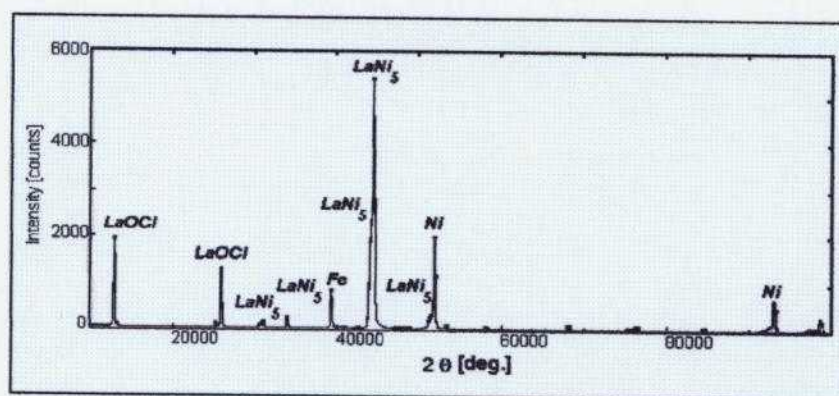


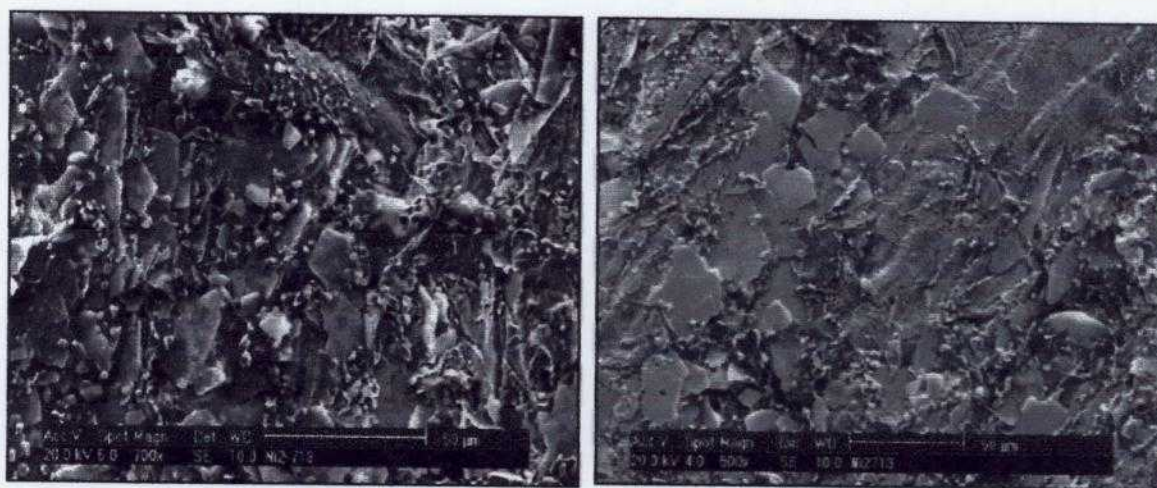
Figura 5.23. Difratograma de raios X da amostra.

O tempo de resfriamento é um fator importante para que a camada depositada possa ser mais homogênea, pois o processo de difusão continua ocorrendo mesmo após o término da eletrodeposição.

A análise por energia dispersiva (EDS) em uma microregião da amostra da figura 5.23 mostrou que as porcentagens atômicas encontradas foram 80,0% de Ni; 13,3% de La e 6,7% de Fe e cloreto. Os contaminantes (ferro e cloretos) podem ter origem na corrosão da célula eletrolítica e no eletrólito.

A presença de LaOCl na superfície do eletrodo deve-se a reação entre o oxigênio presente na célula com o lantânio eletrodepositado que não se difundiu para o substrato durante o resfriamento da amostra. Sendo que a presença de oxigênio é devida à manipulação das amostras para o interior/exterior da célula eletrolítica.

A figura 5.24 apresenta a verificação por microscopia eletrônica de varredura da amostra da figura 5.23, que foi realizada duas vezes, com o intervalo de tempo de aproximadamente 6 meses.



(A)

(B)

Figura 5.24. Micrografia da superfície de uma amostra de níquel, submetida à eletrodeposição galvanostática, $i = -50 \text{ mA.cm}^{-2}$, por 7200 segundos a 750°C . (A) Observada logo após obtida e (B) Verificação após 164 dias.

Entretanto, as duas verificações demonstraram que à temperatura ambiente não houve mudança significativa na morfologia ou na composição da superfície, com o tempo de armazenamento em dessecador.

A análise por energia dispersiva (EDS) em uma microregião da amostra da figura 5.24 (B) mostrou que as porcentagens atômicas encontradas foram 82,0% de Ni; 14,7% de La e 3,3% de Fe e cloretos. E estes resultados indicaram que não houve influência do tempo de envelhecimento na composição da camada eletrodepositada.

6. CONCLUSÕES

As duas rotas (1 e 2) adotadas para a obtenção do soluto (LaCl_3 anidro) mostraram-se eficientes quanto ao grau de hidratação. A segunda rota apresenta a vantagem de possibilitar a preparação de uma massa maior de sal por experimento.

Observando o resultado da análise de espectrometria de emissão atômica, em conjunto com os resultados obtidos com a titulação complexométrica e a voltametria cíclica, pode-se concluir que não houve a inclusão de impurezas ou de água no banho de sais fundidos, após a adição do soluto.

A redução do espaço voltamétrico oferecido por cada eletrodo, é de 0,3 V para o molibdênio e de 0,5 V para o níquel, de 700 °C a 800 °C, em meio ao eletrólito suporte.

Os ensaios com o eletrodo de referência (Ag/AgCl) indicaram que este mostrou-se reversível e reproduzível dentro das condições experimentais utilizadas.

Sobre molibdênio e níquel, os resultados voltamétricos com o eletrólito suporte indicaram que as etapas de desidratação e secagem da mistura eutética foram satisfatórias, pois não foi detectada a presença de impurezas ou de água nos voltamogramas.

A partir da concentração de $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ em LaCl_3 anidro é possível a visualização dos picos de redução/reoxidação do lantânio em substrato de molibdênio, mesmo com a forte influência dos picos de redução/reoxidação do potássio, o limite catódico do sistema.

Os resultados indicam que a deposição de lantânio, em molibdênio ocorre em uma etapa de transferência envolvendo três elétrons, de acordo com a literatura. Os resultados experimentais indicaram que o comportamento do íon lantânio sobre molibdênio é quase-reversível, nas condições experimentais adotadas.

Após a redução do lantânio, em substrato de níquel, ocorre a formação de compostos intermetálicos por difusão mútua, no banho de sais fundidos. Este processo é dificultado em baixas concentrações de soluto, sendo necessária a utilização de concentrações acima de 1 mol.L^{-1} em LaCl_3 anidro para este estudo. Os resultados obtidos por cronopotenciometria indicaram que para minimizar a interferência da eletrodeposição de potássio pode-se aplicar densidades de corrente catódicas até 100 mA.cm^{-2} .

A análise por difração de raios X indicou a formação predominante de LaNi_5 a 750°C e com a concentração de 2 mol.L^{-1} em LaCl_3 . A falta de homogeneidade das camadas obtidas pode ter ocorrido devido à formação de fases de compostos intermetálicos que possam estar no estado líquido na temperatura usada e também à inclusão de sal e impurezas.

As verificações por microscopia eletrônica de varredura indicaram que a superfície das amostras não sofreu modificações significativas quanto à morfologia ou composição, com o tempo decorrido de 6 meses de armazenamento em dessecadores, a temperatura ambiente.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) SAUTHOFF, G. Intermetallics, **VCH Verlagsgesellschaft mbH**, Germany, 1995.
- (2) SCHLAPBACH, L. Hydrogen in Intermetallic Compounds I, Topics in Applied Physics, v. 63, **Springer-Verlag**, 1988.
- (3) WILLEMS, J. J. G.; BUSCHOW, K. H. J. From permanent magnets to rechargeable hydride electrodes, **J. of the Less-Common Metals**, v. 129, p.13-30, 1987.
- (4) WESTBROOK, J. H.; FLEICHER, R. L. Intermetallic Compounds, Principles and Practice, v. 1 e 2, **John Wiley & Sons**, Singapore, 1995.
- (5) MARTIN, M ; GOMMEL, C.; BORKHART, C.; FROMM, E. Absorption and desorption kinetics of hydrogen storage alloys, **J. of Alloys and Compounds**, v. 238, p. 193-201, 1996.
- (6) KUMAR, M. P.; ZHANG, W; PETROV, K. Effect of Ce, Co, and Sn substitution on gas phase and electrochemical hydriding/dehydriding properties of LaNi_5 , **J. Electrochem. Soc.**, v. 142, n. 10, p. 152-158, 1995.
- (7) KAIYA, H.; T. OOKAWA. Improvement in Cycle Life Performance of High Capacity Nickel-Metal Hydride Battery, **J. of Alloys and Compounds**, v. 231, p. 598-603, 1995.
- (8) YAMAMOTO H.; KURODA K; ICHINO R.; OKIDO M. Formation of Mg-based hydrogen absorption thin film by electrodeposition and diffusion process in molten chloride, **Electrochem.**, v. 67, n. 6, p.655-660, 1999.

- (9) WEI, D.; OKIDO, M. Electrochemical behavior and electrodeposition of some rare metals in molten salts, **Curr. Top. Electrochem.**, v. 5, p-21-36, 1997.
- (10) OKIDO, M; ICHINO, R.; TAMURA, R. Formation of LaNi_5 film on Ni substrate by electrolysis in molten chloride and its hydrogen absorption property, **Molten Salts X**, ed. RT Carlin et al, PV 96-7; 320-333, Pennington, NJ, **The Electrochemical Society**, 1996.
- (11) SUNDHEIM, B. R. **Fused Salts**, Ed. McGraw-Hill, 1964.
- (12) MORRICE, E.; WONG M.M. Fused-salt electrowinning and electrorefining of rare-earth and yttrium metals, **Minerals Sci. Engng**, v. 11, n. 3, p.125-136, 1979.
- (13) KLEINHEKSEL, J. H.; KREMERS, H.C. Observations on the rare earths. XXIX The preparation and properties of some anhydrous rare earth chlorides, **J. Am. Chem. Soc.**,v. 50, p. 959-967, 1928.
- (14) MORRICE, E.; PORTER, B.; BROWN, A.; WYCHE, C. Electrowinning Cerium-group and Yttrium-group metals. United States Department of the Interior. **Bureau of Mines Report of investigations 5868**, 1961.
- (15) IVANOVSKII, L. E.; ILYUSHCHENKO, E. G. Separation of rare earth metals by electrolysis of fused salt , **Trans. Inst. Elektrokhim.**, n.2, p. 131-134, 1961.
- (16) SINGH, S.; BALACHANDRA, J. Electrowinning of rare-earth metals from fused salt , **J. Electrochem. Soc. India**, v. 22-23, p. 222-225, 1973.
- (17) SINGH, S.; PAPPACHAN A. L. Electrodeposition of lanthanum metal from fused chloride bath, **Bulletin of Electrochemistry**, v. 6, n. 1, p. 97-100, 1990.
- (18) SINGH, S.; JUNEJA, J. M.; BOSE, D.K. Preparation of neodymium-iron alloys by electrolysis in a fused chloride bath, **J. App. Electrochem.**, v. 25, p. 1139-1142, 1995.

-
- (19) SINGH, S.; PAPPACHAN, A. L.; GADIYAR, H. S. Electroproduction of Cerium and Ce-Co Alloy, **J. Less-Common Metals**, v. 120, p. 307-315, 1986.
- (20) MORACHEVSKII, A. G.; KLEBANOV, E. B.; YAN D. U. Cathodic polarization of nickel in lanthanum-containing salt melts, **Sov. Electrochem.**, v. 23, n. 8, p.1072-4074, 1987.
- (21) HUICHAN, H.; QIQIN, Y; QUANKUM, G. Study on preparation of lanthanum-nickel alloy by molten salt electrolysis, **Acta Sci. Naturalium**, v. 29, n. 2, 1990.
- (22) CHUNTAI, G.; LI, F.; SENLIN, D.; ZHONGBAO, Y.; TANG, D. Dissolution of La in KCl-NaCl and LaCl₃-KCl-NaCl melts, **Acta Metallurgica Sinica**, v. 4, n. 1, p. 18-21, 1991.
- (23) XIE, G.; EMA, K.; ITO,Y. Electrochemical formation of Ni-Y intermetallic compound layer in molten chloride, **J. App. Electrochem.**, v. 23, p. 753-759, 1993.
- (24) XIE, G.; EMA K.; ITO Y. Determination of the diffusion coefficient of yttrium in the Ni₂Y phase, **J. App. Electrochem.**, v. 24, p. 321-324, 1994.
- (25) QIQIN, Y.; GUANKUN, L.; YEXIANG; T.; YANBING, A.; YUSHI, S. Electrodeposition of rare earth metals and their alloys, **Rare Metals**, v. 15, n. 1, 1996.
- (26) KONONOV, A. I.; POLYAKOV, E. G., High-temperature electrochemical synthesis and properties of intermetallic compounds of the Ni-Sc system. Part 1. Electrochemical behaviour of Sc(III) in chloride-fluoride, **J. of Alloys and Compounds**, v. 239, p. 107-110, 1996.
- (27) KONONOV, A. I.; POLYAKOV, E. G., High-temperature electrochemical synthesis and properties of intermetallic compounds of the Ni-Sc system.

- Part 2. Thermodynamic and mechanical properties, **J. of Alloys and Compounds**, v. 239, p. 107-110, 1996.
- (28) KONONOV, A. I.; POLYAKOV, E. G., High-temperature electrochemical synthesis and properties of intermetallic compounds of the Ni-Sc system. Part 3. Synthesis of intermetallic compounds of the Ni-Sc system in molten salts by currentless transfer and Part 4. Electrochemical synthesis of the intermetallic compounds of the Ni-Sc system, **J. of Alloys and Compounds**, v. 240, p. 1-8, 1996.
- (29) QIQIN, Y; QUANKUN, L; KAIRONG, Q.; HUICHAN, H. Preparation of rare earth alloys by cathodic alloying, **Rare Metals**, v.10, n. 1, 1994.
- (30) QIQIN, Y; QUANKUN, L; KAIRONG, Q.; HUICHAN, H. Electrodeposition of rare earth alloys and their alloys, **Rare Metals**, v.15, n. 1, 1996.
- (31) DENISOV, V. P.; KLIMOVSKIKH, N.M.; KUNENKO, S.M.; PUPYSHEV, A. A.; PYATKOV, V.I. Reaction of lanthanum with nickel during the electrolysis of chloride melts, **Izv. Vuz. Tsvetnaya Metallurgiya**, v. 6, p. 125-126, 1984.
- (32) PAN, Y. Y. , NASH, P. La-Ni (Lanthanum-Nickel), Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys, **Monograph Series on Alloy Phase Diagrams**, v. 6, p. 183-188, 1991.
- (33) YAMAMOTO H.; KURODA K; ICHINO R.; OKIDO M. Formation of Mg-based hydrogen absorption thin film by electrodeposition and diffusion process in molten chloride, **Electrochem.**, v. 67, n. 6, p.655-660, 1999.
- (34) YAMAMOTO H.; SAKAMOTO T.; KURODA K., ICHINO R and OKIDO. M Formation of hydrogen absorption film by electrodeposition in molten salts. Second International Conference on Processing Materials for Properties, ed. Mishra, B. and Yamauchi, C., **TMS (The Minerals, Metals & Materials Society)**, p. 793-798, 2000.

- (35) RESTIVO, T. A. G. Desenvolvimento de processo de eletrólise em meio de sais fundidos para a produção de metais de terras-raras leves. A obtenção do cério metálico, **Dissertação de Mestrado**, IPEN/CNEN-SP, 1994.
- (36) FÉLIX, G. R. Implantação da técnica potenciométrica "in situ" da solubilidade de óxidos em meio de sais fundidos. Eletrodo indicador de zircônia estabilizada, **Dissertação de Mestrado**, IPEN/CNEN-SP, 1996.
- (37) SANTOS, C. A. L. Estudo Voltamétrico Do Íon Nd^{3+} em NaCl-KCl (1:1) fundido, **Dissertação de Mestrado**, IPEN/CNEN-SP, 1997.
- (38) FUNG, Y. S.; LAI, H. C. Cyclic voltammetric investigation of the formation of intermetallic phases at a LiAl electrode in methyl acetate, **J. App. Electrochem.**, v. 22, p. 255-261, 1992.
- (39) CHARIPOVA, E. ; CARUBELI, A. , MASCARO, L. H. Avaliação do processo de eletrodeposição de ligas de Fe-Co pela técnica de voltametria de dissolução anódica, **Anais do XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, p. 487-489, 2001.
- (40) KUZNETSOVA, S.V.; KUZNETSOV, S.A.; STANGRIT P.T. Kinetic parameters of hafnium dichloride electroreduction in NaCl-KCl melt, **Elektrokhimiya**, v. 26, n. 1, p. 102-105, 1990.
- (41) VYSTUPOV, S. I.; BORISOGLEBSKII, Y. V., VETYUKOV, M. M. Cathodic process in electrolytic production of magnesium. Chronopotentiometric studies, **Russ. J. of App. Chem.**, v. 67, n. 5, part 2, p. 707-711, 1994.
- (42) LANTELME F. The role of diffusion of ionic species and of interdiffusion in the solid state in electrolytic deposition processes from molten salts, **J. Applied Electrochemistry**, v. 17, p. 243-252, 1987.
- (43) LANTELME, F.; DERJA, A.; KUMAGAI, N.; CHEMLA M. Application of electrochemical techniques to the study of the diffusion of aluminum ions in

- fused salts, and of solid-state interdiffusion in the system Al-Ni, **J. Electrochem. Soc.**, v. 136, n. 6, p. 1714-1720, 1989.
- (44) TAXIL, P. Formation d'alliages Tantale-Nickel par voie électrochimique, **J. Less-Common Metals**, v.113, p. 1-176, 1985.
- (45) ETT, G. Estudo eletroquímico da co-redução de KBF_4 e K_2TiF_6 em meio de uma mistura eutética de LiF-NaK-KF para a obtenção do diboreto de titânio (TiB_2), **Tese de Doutorado**, IPEN/CNEN-SP, 1999.
- (46) CHRISTENSEN, P. A.; HAMMET, A. Techniques and mechanisms in electrochemistry, **Blackie Academic & Professional**, 1^a ed., 1994.
- (47) AURBACH, D. **Nonaqueous Electrochemistry**, Marcel Dekker, Inc., New York, 1999.
- (48) BLOOM, H. **The Chemistry of Molten Salts**, W. A. Benjamin, Inc. 1967.
- (49) SETHI, R.S. Electrocoating from Molten Salts, **J. App. Electrochem.**, v. 9, p. 411-426, 1979.
- (50) BARD, A.J. **Encyclopedia of Electrochemistry**, Capítulo 3, p. 85-123, 1974.
- (51) INMAN, D.; LOVERING, D. G. **Ionic Liquids**, **Plenum Press**, 1981.
- (52) BOCKRIS, J. O'M.; REDDY, A. K. N. Modern Electrochemistry 1 and 2, **A Plenum/Rosetta Edition**, 3^a edição, 1977.
- (53) HAARBERG, G. M.; THONSTAD, J. Electrochemical properties of metals-molten salts mixtures, **J. App. Electrochem.**, v. 19, p. 789-801, 1989.
- (54) LEVIN, E. M.; ROBBINS, C.R.; MCMURDIE, H. F. **Phase diagrams for ceramists**, 376-432, 1972.

- (55) LAITINEN, H. A.; FERGUSON, W.S.; OSTERYOUNG, R.A. Preparation of pure lithium chloride-potassium chloride eutectic solvent, **J. Electrochem. Soc.**, v. 104, n. 8, p. 516-520, 1957.
- (56) BARD, A. J. ; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons, 1980.
- (57) BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Eletroquímica, Princípios, Métodos e Aplicações**, Livraria Almedina Coimbra, 1986.
- (58) TICIANELLI, E.; GONZALEZ, E. **Eletroquímica**, Edusp, 1998.
- (59) JORDAN, I **Apostila do curso QFL-403 Físico-Química III – Eletroquímica**, Instituto de Química/ Universidade de São Paulo, 1981.
- (60) GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L.M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. SOUTHAMPTON ELECTROCHEMISTRY GROUP, **Instrumental methods in electrochemistry**, Ellis Horwood, John Wiley & Sons, 1985.
- (61) HAMANN, C. H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. **Electrochemistry**, Wiley-VCH, 1998.
- (62) MARTINS, M. A. G.; SEQUEIRA, C. A. C. Aplicação da Voltametria Cíclica à Caracterização de Processos de Eléctrodo. **Técnica**, v. 47, n. 1, p. 47-59, 1984.
- (63) JOVIC, V.D.; DESPIC, A.R.; STEVANOVIC, J. S.; SPAIC S. Identification of intermetallic compounds in electrodeposited Copper-Cadmium alloys by electrochemical techniques, **Electrochim. Acta**, v. 34, n. 8, p. 1093-1102, 1989.
- (64) SMITH, J. R.; CAMPBELL, S. A.; WALSH, F. C. Cyclic Voltammetry at Metal Electrodes, **Trans. I. M. F.**, vol. 73(2), p.72, 1995.

- (65) DIAS, C ; PESSINE, E. J. Estudo da formação eletroquímica da liga LaNi_5 em meio de cloretos fundidos, **Anais do XII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, Gramado, RS, 2001.
- (66) RAKESH, K. J.; HARISH, C. G.; FRAZER, E.J.; WELCH, B. J. Chronopotentiometry: A Review of Applications in Molten Salts, **J. Electroanal. Chem.**, vol. 78, p. 1-30, 1977.
- (67) CHUMAK, E. V.; ERMOLOV, I. B.; KADANER, L. I. Use of chronopotentiometric results in Palladium-Cobalt alloy electrodeposition technology **Elektrokhimiya**, v. 25, n. 12, p. 1668-1670, 1989.
- (68) PAUNOVIC, M Chronopotentiometry, **J. Electroanal. Chem.**, v. 14, p. 447-474, 1967.
- (69) DENARO, A. R. **Fundamentos de eletroquímica**, Ed. Edgard Blücher, 1974.
- (70) LANTELME F., SALMI A. Electrochemical determination of solid-state interdiffusion in Nickel-Platinum alloys, **J. Electrochem. Soc.**, v. 143, n. 11, p.3662-3669, 1996.
- (71) HASCHKE, J. M. Halides, **Handbook on the Physics and Chemistry or Rare Earths**, chapter 32, p. 89-110, 1979.
- (72) HLADIK, J. **Physics of Electrolytes**, Academic Press, v. 2, p. 839-865, 1972.
- (73) MENEZES, M.F.; SANTOS, R.L.C. Avaliação e Comparação de Dois Métodos de Titulação Complexométricas para Determinação de Lantânio em Soluções Clorídricas, vol I, **Anais do XVIII Simpósio Anual da ACIESP**, 1994.

- (74) LYLE, S. J.; RAHMAN, M.M. Complexometric Titration of Yttrium and Lanthanons, **Talanta**, vol. 10, pp. 1172, 1963.
- (75) KOGER, J. W. Fundamental of high temperature corrosion in molten salts, **Metals Handbook**, Ninth Ed., p.- 50-55, 1987.
- (76) LITTLEWOOD, R. A Reference Electrode for Electrochemical Studies in Fused Alkali Chlorides at High Temperatures, **Electrochim. Acta**, v.3, p. 270-278, 1961.
- (77) DANNER G.; REY, M. Electrodes de reference pour hautes temperatures, **Electrochim. Acta**, v. 4, p. 274-287, 1961.
- (78) COMBES, R.; VEDEL, J.; TRÉMILLON, B; Standard potencial determinations in molten NaCl-KCl, **J. Electroanal. Chem.**, v. 27, p. 174-177, 1970.
- (79) YANG, L.; HUDSON, R. G. Some investigations of the Ag/AgCl in LiCl-KCl eutectic reference electrodes, **J. Electrochem. Soc.** , v. 106, n. 11, 1959.
- (80) PADILHA, A. F.; AMBRÓSIO FILHO, F. **Técnicas de Análise Microestrutural**, Hemus, 1985.
- (81) HALL, C.E. **Introduction to electron microscopy**, McGraw-Hill, 2^a ed., 1966.
- (82) SANTOS, H. O. Estudo de orientações cristalográficas de aços ao silício utilizando técnicas de difração de raios X, difração de elétrons e método etch pitch, **Dissertação de Mestrado**, IPEN/CNEN-SP, 1999.
- (83) MARGUIER, A. Etude electrochimique du systeme Al/Al(III) dans le mélange NaCl-KCl-AlCl₃ fondu, **Tese de Doutorado**, Universidade de Grenoble, França, 1981.
- (84) MASSALSKI, T.B. **Binary Alloy Phase Diagrams.**, ASM, v. 3, 1997.



X22579



Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Diretoria de Ensino & Informação Científica e Tecnológica
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3816 - 9148
SÃO PAULO - São Paulo - Brasil
[http: //www.ipen.br](http://www.ipen.br)

O Ipen é uma autarquia vinculada à Secretaria de Ciência, Tecnologia e Desenvolvimento Econômico do Estado de São Paulo, gerida técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência e Tecnologia, e associada à Universidade de São Paulo.