



E. J. Pessine
 IPEN-CNEN-SP/MM - C.P. 11049 - Pinheiros/SP - Brasil
 M. Mohamedi e J. Bouteillon
 CREM.GP-ENSEEG, BP75 - 38402 St Martin d'Herès - França



cbecimat

Para melhor compreensão do processo de redução eletroquímica do cério em meio de sais fundidos foram feitos estudos voltamétricos com o sistema CeF_3 -Flinak sobre os eletrodos de Carbono Vítreo, Ag e W no intervalo de temperaturas entre 500 e 850°C. Não foram observadas a codposição dos metais alcalinos.

INTRODUÇÃO

A obtenção de metais de terras raras iniciou-se no final do século passado com Muthmann [1] eletrolizando cloreto fundido de praseodímio. Na década de sessenta houve um grande progresso devido principalmente ao grupo de pesquisadores do "Bureau of Mines" de Nevada nos EU, liberados por E. Henrie [2-4]. O avanço observado é uma decorrência natural de um país que detém a segunda maior reserva mundial de minério de terras raras 31 milhões t.

As reservas brasileiras de monazita e bastnaíta são de aproximadamente 13 milhões t e os principais produtos obtidos tem sido exclusivamente óxidos de terras raras e de alguns actínídeos.

No Brasil, o mitchmetal é preparado comercialmente e o cério metálico com elevado teor de pureza é obtido da redução eletroquímica em meio de sais fundidos [5].

Estudos potenciostáticos [6] dos sistemas $CeCl_3$ -LiCl-KCl eutético e $CeCl_3$ -NaCl mostraram que a redução do cério ocorre em apenas uma etapa tanto a 450°C como a 850°C e que ocorre em potenciais menos catódicos do que a eletrodeposição do lítio. Em potenciais anódicos o sistema eletrodo de cério e $CeCl_3$ +LiCl-KCl ocorre a passivação do mesmo decorrente da formação de uma camada superficial de $CeCl_2$.

Visan [7] estudando voltametricamente a eletrodeposição do cério em eletrólitos de fluoretos a 900°C sobre eletrodo de grafite assinala que o processo ocorre em apenas uma etapa. Os potenciais são também menos catódicos que de alguns alcalinos mas evidenciou a formação da liga Ce-Ca.

Como o trabalho tinha como objetivo verificar qual o melhor eletrólito para ser empregado na preparação em grande escala do cério, poucos dados foram apresentados sobre os aspectos básicos do processo.

Neste trabalho espera-se contribuir para o conhecimento do sistema Ce^{+3} /fluoretos fundidos; variando-se a concentração de cério livre, a temperatura e a superfície de trabalho mantendo-se fixa a composição do solvente Flinak.

METODOLOGIA

A escolha do material do cátodo é bem difícil. É necessário que ele seja quimicamente inerte ao eletrólito e que não despolarize a redução dos íons alcalinos do solvente de tal

sorte que o seu domínio eletroativo não sofra modificação e nem que haja alteração da ordem cronológica das reações catódicas.

Foram feitos ensaios com os substratos de Ag, W e carbono vítreo. As melhores superfícies para estudo da reação de redução $Ce^{+3}+3e^- \rightarrow Ce$ são as de W e Ag. O carbono vítreo favorece os processos de eletrocristalização em seus poros alterando profundamente as respostas nos voltogramas obtidos. Outro aspecto que contribuiu para esta constatação é de que dentro do intervalo de temperaturas estudados o pico de redução de Ce^{+3}/Ce sobre o eletrodo aparece em potenciais mais catódicos do que os da redução dos alcalinos.

Os eletrodos de trabalho metálicos, por sua vez apresentam uma certa limitação durante a varredura de potenciais anódicos devido a sua própria corrosão ocorrer antes da reação de desprendimento dos halogênios, o que tende a mascarar os resultados.

Assim para uma melhor compreensão do sistema deve-se aliar o desempenho dos substratos para cada ramo em estudo.

Ao se trabalhar com sais fundidos a escolha de um eletrodo de referência nem sempre é imediata. Até mesmo o sistema Ag/AgCl (fundido) às vezes não pode ser empregado devido a restrição que faz a membrana sólida às temperaturas de estudo. Como alternativa utiliza-se membranas mais resistentes à temperatura como as de zircônia estabilizada [8] no lugar de vidro pirex.

Neste trabalho optamos por utilizar como eletrodo de referência o próprio cadinho de grafite. Desta forma é imperativo que se conheça o potencial de eletrodeposição dos metais alcalinos do eletrólito suporte (solvente) e se referir a estes potenciais a origem de voltograma obtido.

EXPERIMENTAL

Como eletrodo auxiliar foram utilizados fios de tungstênio puro e bastões de carbono vítreo. Solvente: A mistura do solvente é constituída de LiF-NaF-KF, contendo respectivamente 46,5-11,5 e 42% mol de grau PA. O KF foi deixado por 24 horas em estufa e misturado aos demais componentes da mistura em almofariz. A mistura foi colocada em uma célula de grafite (80x100mm) dentro de uma camera de aço inoxidável. A fusão do sal foi feita em forno resistivo.

Foi feita uma pré-eletrólise com a mistura de sais fundidos sob atmosfera de argônio em 608°C para eliminar impurezas presentes no sal. Solutos: CeF₃, anidro da Rhône Poulenc com prévio tratamento variando-se a concentração entre 0,01 mol L⁻¹ até 1,0 mol L⁻¹. A faixa de temperatura deste estudo está entre 500 e 850°C e as velocidades de varredura de potencial de 100 até 1000 mVs⁻¹. Mantém-se uma atmosfera de argônio em todas as medi-

das. A figura 1 apresenta uma visão esquematizada de célula, e do sistema de aquisição e tratamento dos resultados.

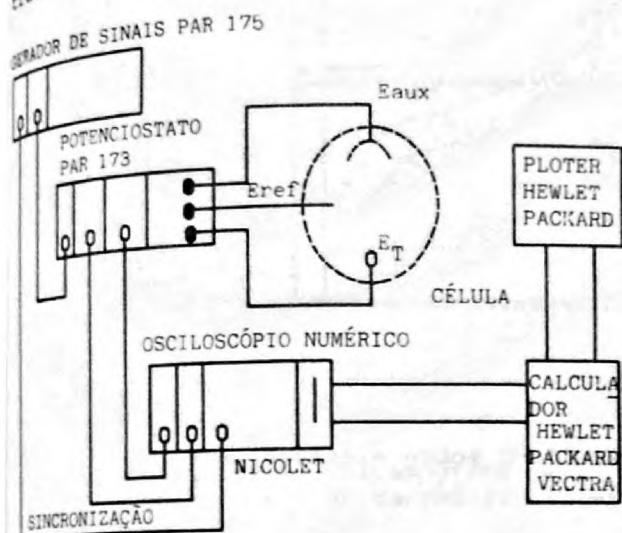


Figura 1. Aquisição e tratamentos dos dados.

Para aquisição dos dados experimentais utilizou-se um potenciostato - galvanostato PAR 173 acoplado a um gerador de sinais PAR 175 e de um osciloscópio NICOLET com memória numérica que permite registrar os sinais na forma $X(t)$ e X-Y.

As curvas são gravadas em disquetes e transferidas para um computador HP-Vectra e tratadas em seguida com a ajuda de programas em linguagem básica GW.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 2 mostra o voltamograma típico do solvente Flinak sobre eletrodo de fio de W a 650°C. O ramo catódico é característico da deposição dos alcalinos e o ramo anódico limitado à própria corrosão/passivação do substrato no eletrólito. Para os outros substratos Ag e C - vítreo são obtidas curvas semelhantes variando apenas o intervalo útil dos potenciais.

Para todos os ensaios efetuados só observamos um pico de redução do cério, indicando que o processo ocorre em uma única etapa. Nas figuras 3, 4 e 5 estão mostrados alguns resultados obtidos que evidenciam esta observação e sem ocorrer a redução simultânea dos metais alcalinos do solvente.

Não evidenciamos o processo de oxidação cíclica do Ce³⁺ → Ce⁴⁺ e descrito por Singh e Pappachan [9] durante a eletrorecuperação de cério em meio de cloreto. Pretendemos explorar melhor este aspecto estudando o sistema vítreo profundamente sobre eletrodo de carbono

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. J. Bouteillon do CREM-GP pela acolhida em seus laboratórios. Ao RHAE-CNPQ

pela bolsa concedida e ao IPEN-CNEN pela permissão de viagem.

BIBLIOGRAFIA

- 1 W. Muthmann et J. Scheidemandel. Justus Liebigs Annls. Chem., Vol.355, 1907.
- 2 E. Morrice, E.S. Shedd and T.A. Henrie "Direct Electrolysis of Rare-Earth Oxides to Metals and Alloys in Fluoride Melts", Bureau of Mines, Report, 7146, 1968.
- 3 E.S. Shedd, E. Morrice and T.A. Henrie "Continuous Electrowinning of Cerium Metal from Cerium Oxides", Bureau of Mines, Report 6362, 1963.
- 4 E. Morrice and T.A. Henrie, Electrowinning High-Purity Neodymium, Praseodymium and Didymium Metals from their Oxides, Bureau of Mines Report, 6957, 1967.
- 5 T.A.G. Restiyo e E.J. Pessine, "A electrode posição de cério em mistura de CeCl₃+NaCl-KCl fundida" 9^o CBECIMAT, Águas de São Pedro, SP, 1990, 722-723.
- 6 M. Nassivera, "Contribution à l'étude de la formation électrolytique du cérium et de ses composés binaires avec l'étain et le bore", These, Université de Grenoble, 1968.
- 7 T. Visan, A. Cotarta, T. Segarceanu and V. Soare. "Recovery of lanthanide elements by eletrolysis of molten salts", Mine, Pet. Gaze, 41(5), 225-31.
- 8 K.H. Stern. "Potentiometric Studies of some Oxyanions in Molten Fluorides". J.E.S., 136, 1989, 439-442.
- 9 S. Singh and A.L. Pappachan. "Fused-salt electrowinning of lanthanum and cerium metals". Proc. Symp. Chem. React. Non-Aqueous Media Salts, 1978, 143-55, India Dep. Atomic Energy: Bombay, India.

SUMMARY

The voltametric electrodeposition of cerium has been studied on three types of substrates - Ag, W and vitreous Carbon with the aim of know the mechanisms of the process. The Flinak - CeF₃ melt was used, with temperature range of 500-850°C. No alkalines metals codeposition was observed.

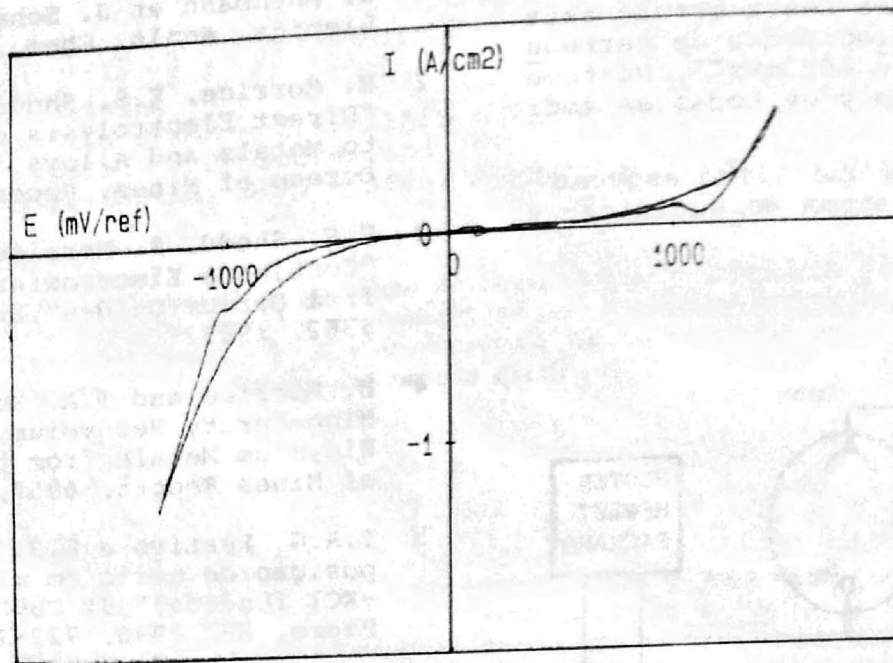


Figura 2. Voltamograma do solvente Flinak 650°C sobre eletrodo de W

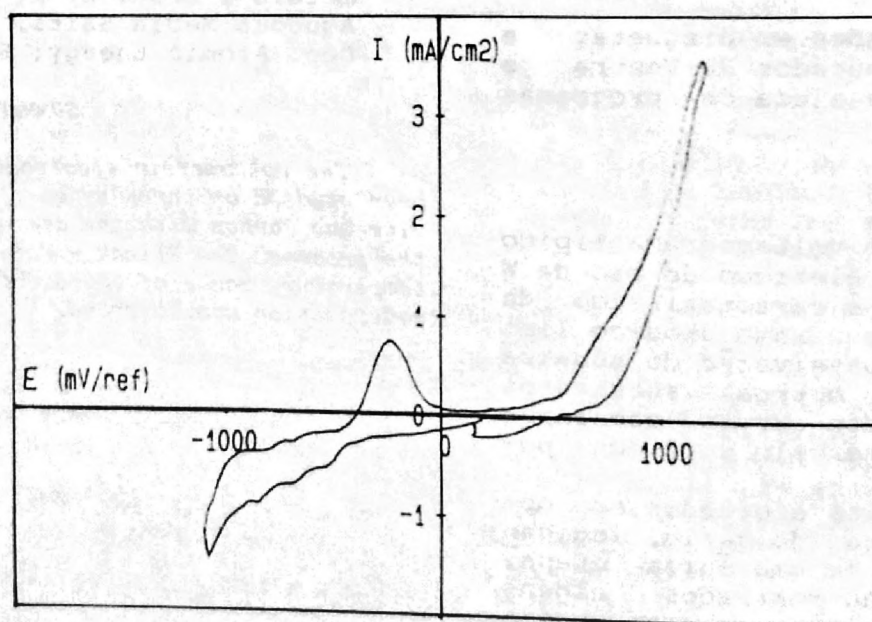


Figura 3. Voltamograma do Ce^{3+}/Ce , 500°C, eletrodo W, velocidade de varredura 500mVs^{-1} , CeF_3 0,3 mol L^{-1}

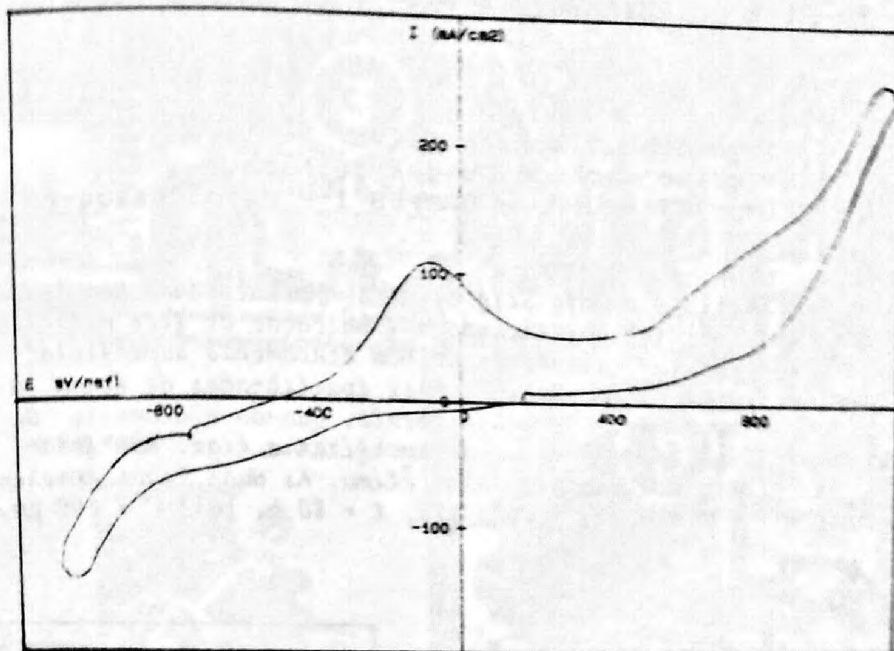


Figura 4. Voltamograma do Ce^{3+}/Ce , 500°C , eletrodo de W, velocidade de varredura 250mVs^{-1} , CeF_3 , $0,3\text{ mol L}^{-1}$.

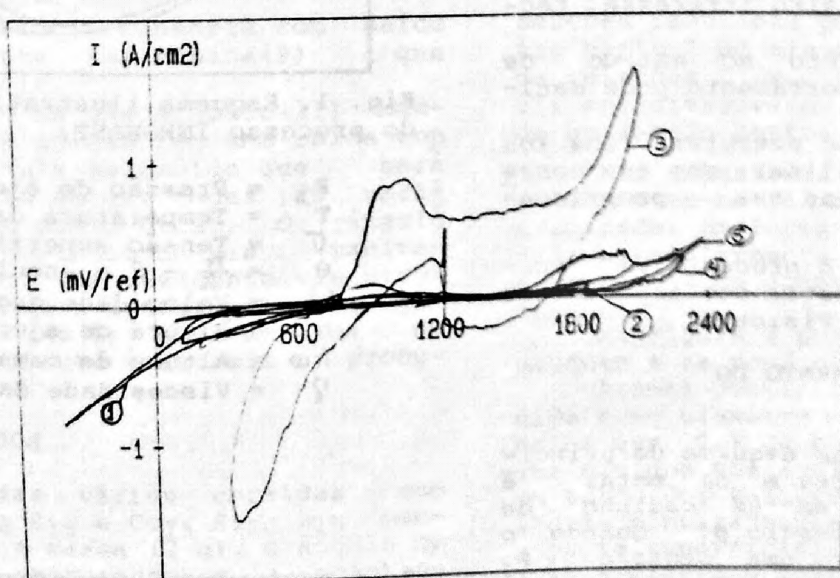


Figura 5. Voltamograma Ce^{3+}/Ce , 650°C , v.v. 100mVs^{-1} , eletrodo de W, $[\text{CeF}_3] = 0,01; 0,02; 0,1; 0,2; \text{ e } 0,3\text{ mol L}^{-1}$.