

BR 9533431
INIS-BR - - 3547



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

MANTOQUA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE ELETRÓLISE
EM MEIO DE SAIS FUNDIDOS PARA A PRODUÇÃO
DE METAIS DE TERRAS-RARAS LEVES.
A OBTENÇÃO DO CÉRIO METÁLICO.**

THOMAZ AUGUSTO GUIARD RESTIVO

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

1994

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

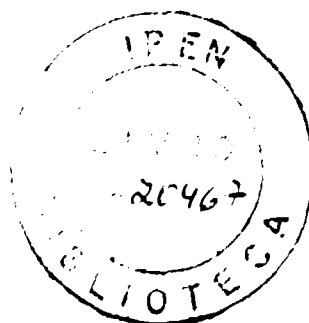
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE ELETRÓLISE
EM MEIO DE SAIS FUNDIDOS PARA A PRODUÇÃO
DE METAIS DE TERRAS-RARAS LEVES.
A OBTENÇÃO DO CÉRIO METÁLICO.**

THOMAZ AUGUSTO GUIARD RESTIVO

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para a 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
1994**

AGRADECIMENTOS

À Dra. Elisabete Jorge Pessine pela orientação e apoio durante a realização deste trabalho.

À Nuclemon pelo fornecimento da matéria prima e ao Dr. José Carlos Lucena, pelos esclarecimentos acerca da produção de concentrados de terras-raras.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, à Diretoria de Materiais Nucleares e chefia do Departamento de Metalurgia Nuclear pela oportunidade de pesquisa e pelos meios para sua realização.

Ao RHAЕ/CNPq pelo apoio financeiro durante parte do trabalho.

Ao Olandir Vercino Correa pelo auxílio durante todo o trabalho. Ao Nelson Fernandes e Gehard Ett pela produção do cloreto de cério.

À Coordenadoria para Projetos Especiais (COPESP) pelo apoio durante a etapa de redação da dissertação. Ao Dr. Humberto G. Riella e Msc. Michelangelo Durazzo pelo incentivo e colaboração.

Aos engenheiros e técnicos do IEO/IPEN, Mantovani, Fábio, Gildo e Sabino, pelo auxílio e sugestões durante a fabricação dos componentes do equipamento. Ao Sr. Rubens Cima Pezzo pelo mesmo motivo.

Aos responsáveis pela caracterização do MEC/IPEN, Tânia Grigoletto, Susy Frey Sabato, Luiz Carlos de Paula Reino e José Oscar Bustillos pelas análises do produto metálico. À Rejane Nogueira do MM/IPEN pela análise em microsonda eletrônica. À Elizabeth Keiko Dantas pelas análises térmicas do material de partida. Ao Luis Galego pelas análises por difração de raio-X.

Aos Drs. José Otávio Paschoal, Waldemar Alfredo Monteiro, Francisco Ambrósio Filho e Luis Filipe C. P. de Lima do IPEN pelo incentivo durante a realização do trabalho.

Aos Drs. José Deodoro Trani Capocchi, Ferdinando Luiz Cavallante, Marcelo Breda Mourão e Erberto Gentile da Escola Politécnica da USP pelas valiosas discussões em processos metalúrgicos

À Dra. Aida Spinola e Dr. Achilles Junqueira B. Dutra da COPPE/UFRJ pelas informações específicas sobre o tema eletrólise de sais fundidos.

Aos amigos do Departamento de Metalurgia Nuclear do IPEN e Laboratório de Eletroquímica e Corrosão, Stela Maria de Carvalho Fernandes, Marina Fuser Pillis, Marco Ghungh Yamaue, Paulo Ernesto O. Lainetti, Dolores Ribeiro Ricci, José Antonio B. de Souza, Ivone de Camargo Lavos, Irene Agnes Ballint, Lea Sarita Montagna pela colaboração e incentivo.

Aos colegas do LABMAT/COPESP, Pedro Carlos Rodrigues Nunes, Edval Gonçalves de Araújo, Nicolau de Almeida Santos, Cláudio Brasil Leitão, Katia Cristina de Moraes, Selma Luíza Silva pela colaboração, apoio e auxílio na caracterização metalográfica.

Ao amigo Nei Fernandes de Oliveira Neto pelo auxílio com o inglês.

À minha esposa Soraia pelo incentivo e compreensão.

Às demais pessoas que direta ou indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho.

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO DE ELETRÓLISE EM MEIO DE SAIS FUNDIDOS PARA A PRODUÇÃO DE METAIS DE TERRAS-RARAS LEVES. A OBTENÇÃO DO CÉRIO METÁLICO.

Themaz Augusto Guisard Restivo

RESUMO

O objetivo desse trabalho foi o desenvolvimento do processo e equipamento de eletrólise ígnea visando a obtenção de metais de terras-raras. No presente caso estudou-se a eletrodeposição de cério metálico líquido em eletrólitos fundidos compostos de cloreto de cério e uma mistura equimolar de cloretos de sódio e potássio, em temperaturas próximas a 800°C.

Devido à alta reatividade química dos metais de terras-raras no estado líquido e de seus haletos fundidos, construiu-se uma célula eletrolítica dispondo de atmosfera controlada, cadinho e ânodos de grafite e cátodo de tungstênio. O processo de eletrólise introduz poucas impurezas no metal eletrodepositado em decorrência da técnica de coleta das gotas metálicas sobre camada de eletrólito refrigerada no fundo do cadinho.

As variáveis e características do processo de eletrodeposição foram avaliadas quanto à eficiência de corrente e pureza do produto metálico. Baseado nestas avaliações, foram sugeridas alterações no projeto do reator eletrolítico e nos parâmetros de processo.

DEVELOPMENT OF ELECTROLYTIC PROCESS IN MOLTEN SALT MEDIA FOR LIGHT RARE-EARTH METALS PRODUCTION. THE METALLIC CERIUM ELECTRODEPOSITION

Thomaz Augusto Guisard Restivo

ABSTRACT

The purpose of this work was the development of a molten salt process and the respective equipment aiming rare-earth metals recovery. In the present case, the liquid cerium metal electrodeposition in a molten electrolytes of cerium chloride and an equimolar mixture of sodium and potassium chlorides in temperatures near 800°C was studied.]

Due the high chemical reactivity of the rare-earth metals in the liquid state and their molten halides, an electrolytic cell was constructed with controlled atmosphere, graphite crucibles and anodes and a tungsten cathode.

The electrolytic process causes low pick up of impurities on the electrodeposited metal due the metallic droplets collection technic over a frozen electrolytic skull on the crucible bottom.

The electrolytic process variables and characteristics were evaluated upon the current efficiency and metallic product purity. Based on this evaluations, were suggested some alterations on the electrolytic reactor design and upon the process parameters.]

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA, OBJETIVOS

1.1. Introdução	1
1.2. Revisão Bibliográfica	3
1.2.1. Eletrólise de Cloretos de Terras-Raras em bambos de Cloretos Alcalinos e/ou Alcalinos Terrosos	3
1.2.2. Eletrólise de Óxidos de Terras-Raras Dissolvidos em Bambos de Fluoretos de Terras-Raras e Fluoretos de Metais Alcalinos e/ou Alcalinos Terrosos	5
1.3. Produção Comercial de Metais de Terras-Raras	6
1.4. Objetivos do Trabalho	7

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Introdução	13
2.2. Eletrodeposição de Metais	13
2.2.1. Natureza do Processo de Eletrodeposição de Metais	14
2.2.2. Definições e Grandezas Envolvidas	14
2.2.3. Relações Importantes	15
2.2.4. Termodinâmica de Processos Eletrometalúrgicos	16
2.2.5. Cinética de Processos Eletroquímicos	20
2.2.6. Parâmetros de Rendimento e Produção na Eletrodeposição de Metais	25
2.3. Sais Fundidos	27
2.3.1. Estrutura dos Sais Fundidos	27
2.3.2. Propriedades dos Sais Fundidos	28
2.3.2.1. Propriedades de Transporte	29
2.3.2.2. Propriedades Solventes dos Sais Fundidos	30
2.3.3. Termodinâmica dos Sistemas de Sais Fundidos	31
2.3.3.1. A Atividade Termodinâmica em Sistemas de Sais Fundidos	31
2.3.3.2. Fusão de Misturas de Sais Fundidos	35
2.3.3.3. Pressão de Vapor	35

2.3.3.4. Diagrama de Fases de Sistemas de Sais Fundidos	36
2.3.4. Eletrólise de Sais Fundidos	38
2.3.5. Aplicações dos Sais Fundidos	42

CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Introdução	43
3.2. Considerações Preliminares	43
3.3. Eletrólito para Produção de Cério Metálico	44
3.3.1. Preparação do Eletrólito $\text{CeCl}_3 + \text{NaCl-KCl}$	50
3.4. Requisitos da Célula de Eletrólise para Metais de Terras-Raras Puros	51
3.4.1. Equipamento Utilizado para a Electro-Obtenção de Cério	52
3.4.1.1. Célula Eletrolítica	52
3.4.1.2. Eletrodos, Termopar e Conexões Elétricas	57
3.4.1.3. Atmosfera para Eletrólise	61
3.4.1.4. Trocador de Calor	63
3.4.2. Fusão da Carga de Eletrólise	65
3.4.2.1. Início da Fusão Via Arco Elétrico	66
3.4.3. Aquecimento do Banho de Sais Fundidos	69
3.4.3.1. Aquecimento por Efeito Joule	70
3.4.3.2. Etapas de Aquecimento da Mistura de Sais	70
3.4.4. Eletrólise	71
3.4.4.1. Relação de Potências AC/DC	72
3.4.4.2. Parâmetros de Eletrólise	73
3.4.5. Alimentador de Soluto	74
3.5. Descrição de uma Eletrólise Típica	76
3.6. Caracterização do Metal Produzido	77

CAPÍTULO 4. RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

4.1. Introdução	78
4.2. Resultados - Eletrodeposição de Cério Metálico	78
4.3. Caracterização de Insumos e Produtos	84

4.4. Metalografia dos Nódulos de Cério	87
4.5. Discussão	88
4.5.1. Temperatura de Deposição	88
4.5.2. Temperatura de Coleta	90
4.5.2.1. Estimativa da Velocidade de Queda da Gota Metálica no Banho	90
4.5.3. Pressão e Atmosfera	92
4.5.4. Tensão e Corrente Contínuas	93
4.5.5. Materiais de Partida	94
4.5.6. Materiais da Célula (CEAC)	96
4.5.7. Alimentador de Soluto	96
4.5.8. Desempenho do Reator Eletrolítico	98
4.5.8.1. Fusão da Carga de Sais	98
4.5.8.2. Balanço Térmico da Célula	98
4.6. Conclusões	103
4.7. Sugestões para Trabalhos Futuros	105
ANEXO A - Cálculo do Balanço Térmico da Célula	107
ANEXO B - Custo do Cério Metálico Produzido	112
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma operacional das areias pesadas	9
Figura 2. Tratamento químico da monazita	10
Figura 3. Separação das terras-raras	11
Figura 4. Fluxograma do processo de obtenção de óxidos de terras-raras puros via extração com solventes e precipitação fracionada	12
Figura 5. Variação da energia livre eletroquímica com a polarização anódica	21
Figura 6. Exemplo de curva de polarização	23
Figura 7. Perfil de concentrações junto ao eletrodo	24
Figura 8. Alteração da estrutura de um sal com a fusão	28
Figura 9. Desvios da idealidade nas atividades de uma mistura hipotética de sais fundidos	33
Figura 10. Diagrama de fases tipo eutético simples	36
Figura 11. Diagrama de fases tipo mistura simples com miscibilidade total no estado sólido	37
Figura 12. Diagrama de fases complexo	37
Figura 13. Diagrama ternário	38
Figura 14. Fluxograma global do processo	45
Figura 15. Diagrama de Ellingham para os cloretos	47
Figura 16. Reator eletrolítico	52
Figura 17. Vista geral do equipamento para eletrólise de sais fundidos	53

Figura 18. Esquema da câmara de eletrólise sob atmosfera controlada	54
Figura 19. Sistema de isolação refratária da célula	55
Figura 20. Posicionamento do cadinho e refratários no interior da CEAC	55
Figura 21. Sistemas de acionamento de eletrodos, de alimentação elétrica e de eletrólito	56
Figura 22. Vista da tampa da CEAC, mostrando os sistemas de acionamento de eletrodos, de alimentação elétrica e de soluto	57
Figura 23. Disposição de eletrodos no cadinho de grafite da CEAC	58
Figura 24. Fotografia do conjunto de eletrodos e termopar	59
Figura 25. Sistemas de acionamento de eletrodos e termopar	60
Figura 26. "Lead Throughs" (condutores de potência elétrica)	61
Figura 27. Linhas de gás e vácuo do equipamento	62
Figura 28. Célula de grafite com camada de sal refrigerada ("skull")	64
Figura 29. Trocador de calor	65
Figura 30. Curva característica estática da máquina de solda TIG	67
Figura 31. Configuração para abertura de arco elétrico	68
Figura 32. Evolução do teor de $CeCl_3$ em função do tempo de eletrólise, com alimentação intermitente de 20g/10min (40% $CeCl_3$, 2000g)	74
Figura 33. Alimentador vibratório de soluto	75
Figura 34. Micrografia de um nódulo de Ce metálico (500x)	87
Figura 35. Influência do teor de samário na eficiência de corrente de eletrólise	95

Figura 36. Aspecto de um ânodo escalonado	103
Figura 37. Fluxos térmicos envolvidos na célula eletrolítica	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais aplicações das terras-raras	2
Tabela 2. Cotações de lingotes de metais de terras-raras	3
Tabela 3. Condutâncias equivalentes de alguns sistemas	29
Tabela 4. Valores de coeficiente de difusão para alguns líquidos	30
Tabela 5. Valores de algumas propriedades do eletrólito 40%CeCl ₃ + NaCl-KCl fundido e das misturas eutéticas LiCl-KCl e NaCl-KCl, a 800°C	48
Tabela 6. Impurezas do Ce(OH) ₃	49
Tabela 7. Quantidades pesadas dos sais do eletrólito para mistura (base: 2000g totais)	50
Tabela 8. Pontos de fusão de misturas CeCl ₃ + NaCl-KCl	50
Tabela 9. Propriedades físico-químicas de alguns metais e compostos de terras-raras	51
Tabela 10. Impurezas do grafite da célula eletrolítica	53
Tabela 11. Dimensões do cadinho de grafite utilizado	53
Tabela 12. Impurezas do grafite dos ânodos	58
Tabela 13. Características do alimentador vibratório de soluto	75
Tabela 14. Resultados das corridas de eletrodeposição de cério	79
Tabela 15. Composição química do cério metálico produzido	84
Tabela 16. Impurezas dos grafites utilizados	85
Tabela 17. Impurezas metálicas do CeCl ₃ produzido no IPEN	85
Tabela 18. Lotes de CeCl ₃ utilizados em diversas corridas	86
Tabela 19. Calores envolvidos na célula por segundo	99

Tabela 20. Cálculo de custo para produção de 1 kg de Ce metálico 113

CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA, OBJETIVOS

1.1. INTRODUÇÃO:

Os elementos das terras-raras, ou lantanídeos, na forma de metais/ligas e compostos, têm apresentado grande interesse nos mais diversos campos da ciência e tecnologia.

A exploração dos minerais contendo terras-raras para uso industrial iniciou-se em 1885, com a sua extração das areias monazíticas no Brasil /1/. Até a Segunda Guerra Mundial, Brasil e Índia dominavam o mercado mundial de produção de monazita.

Os elementos de terras-raras estão presentes em mais de 100 minerais, embora apenas alguns destes justifiquem a exploração comercial /1/. Os principais minerais de terras-raras são:

a) Monazita: fosfato de terras-raras cuja concentração de óxidos de terras-raras (TRO) situa-se na faixa 55-70 % em peso, incluindo 2% de óxido de Ítrio.

b) Bastnaesita: fluo-carbonato com 75% em peso de TRO^(*).

c) Xenotima: fosfato rico em Ítrio, com até 67% em peso de Y_2O_3 .

As reservas minerais brasileiras de terras-raras somam cerca de 338 mil toneladas, em termos de TRO contido, correspondendo a 0.7% do total mundial /2,3/.

As maiores reservas estão localizadas na China (48 milhões de toneladas), EUA (14 milhões) e Austrália (5,7 milhões). A bastnaesita é extensivamente minerada na China e nos EUA. Já a monazita é recuperada, em grande parte, como subproduto do processamento de areias de minerais pesados, como ocorre na Austrália, Índia e Brasil.

O Brasil é o quarto maior produtor mineral mundial, com 2500 toneladas de concentrado de monazita em 1990 /3/. Os maiores produtores são a China, EUA e Austrália, com 25000, 16000 e 7500 toneladas, respectivamente.

(*) TRO - representação dos óxidos de metais de terras-raras; TR - metal de terras-raras

Os metais, ligas e compostos de terras-raras encontram aplicações em diversas áreas tecnológicas, muitas das quais constituindo mercados industriais /1,4/. A tabela 1 apresenta as principais utilizações destes materiais.

Tabela 1. Principais aplicações das terras-raras

Área	Aplicação	Material
catálise	craqueamento do petróleo	zeólito com TR
	síntese de amônia	cloretos de TR
vidros	coloração, descoloração, polimento	óxidos de Ce, Er, Nd, Pr, La; mistura de óxidos de TR
cerâmica	refratários para alta temperatura. cadinhos	óxidos de Y, zircônia estabilizada com Y_2O_3
metalurgia	não ferrosos	ligas TR-Al-Mg para linhas de transmissão, superligas de Ni, ligas pirofóricas
	aços ARBL (*)	adições de ligas de metais de TR (mischmetal) melhoram as propriedades
	ferros fundidos	adições de mischmetal para a obtenção de grafita nodular
outros	ímãs permanentes	Nd-Fe-B. Sm Co
	fósforos para TV, lâmpadas e telas de R-X	compostos de Eu, Y, La, Gd, Tb, óxidos e oxissulfetos
	lasers	garnets de Y-Al dopados com Nd, Er e Ho
	absorvedores de nêutrons	cermets de Eu. Gd_2O_3

(*)ARBL- aços alta resistência baixa liga

A tabela 2 mostra as cotações de mercado para lingotes de Ce, La e Nd, na forma em que estão disponíveis.

Tabela 2. Cotações de lingotes dos metais de terras-raras

Metal	Quantidade (g)	Preço (US\$)	US\$ por kg
Ce 99.0%	250	260.40	1041.60
La 99.6%	100	288.00	2880.00
Nd 99.9%	100	361.80	3618.00

Fonte: Alpha Catalog 92/93

1.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os processos de obtenção de metais e ligas de terras-raras podem ser classificados em dois grupos:

- a) Eletrólise de sais fundidos
- b) Redução metalotérmica

Quanto à eletrólise de sais fundidos, são utilizados cloretos ou o sistema de fluoretos e óxidos.

1.2.1. Eletrólise de Cloretos de Terras-raras em Banhos de Cloretos de Metais Alcalinos e/ou Alcalinos Terrosos:

Hillebrand e Norton apud Morrice /5/, em 1875, obtiveram sucesso na preparação eletrolítica de metais de terras-raras. Depositaram Ce, La e didímio^(*) líquidos em cátodos de ferro, utilizando banhos de cloretos destes elementos em mistura eutética de cloreto de sódio e potássio.

Muthman e colaboradores apud Morrice /5/, em 1902, eletrorecuperaram Ce, La, Nd, Pr e Sm, no mesmo tipo de banho, com uma célula de cobre refrigerada; empregaram, portanto, a técnica da camada de sal resfriada no fundo do cadinho para coletar o metal líquido, evitando que este entrasse em contato com o cobre, protegendo-o do ataque. Utilizaram também eletrodos de carbono.

Hirsch (1911) e Kremers (1925) /6,7/ publicaram trabalhos similares, preparando Ce e outras terras-raras em mistura fundida de $\text{TRCl}_3 + \text{NaCl}$, obtendo ainda alguns parâmetros de processo. Hirsch analisou os vários problemas da eletrólise de cloretos, em particular a formação de carbetos e óxidos de terras-raras, além da manutenção da temperatura requerida. Diversos modelos de células foram testados, chegando a cadinhos manufaturados com tubos de ferro. Kremers, por sua vez, utilizou cadinhos de grafite, com aquecimento externo suplementar. Obteve alguns resultados variando a corrente de eletrólise. Ambos os pesquisadores determinaram algumas propriedades físico-químicas dos metais obtidos.

(*) didímio (Di): liga Nd-Pr

Em 1931, Billy e Trombe apud Morrice /5/ desenvolveram uma célula dispondo de cadinho de carbono, sendo este também o ânodo, e cátodo rotativo de molibdênio. O eletrólito utilizado foi $\text{CeCl}_3 - \text{KCl} - \text{CaF}_2$. Para coletar o metal, posicionaram sob o cátodo um cadinho de fluorita; entretanto, este não se mostrou eficaz, dissolvendo-se no banho. Outros pesquisadores também utilizaram esta técnica de coleta do metal líquido, em cadinhos de alumina, zircônia e berília.

O ataque causado pelos metais de terras-raras, no estado líquido, sobre os materiais das células, levou alguns pesquisadores a operá-las em temperaturas abaixo dos pontos de fusão dos metais. Este foi o caso de Canneri e Rossi apud Morrice /5/, que prepararam Pr no estado sólido, pela eletrólise do banho $\text{PrCl}_3 - \text{NaCl} - \text{KCl}$; relatam que a temperatura deve, obrigatoriamente, ser menor que 600°C , para evitar a formação de Pr_2O_3 .

O primeiro trabalho a atentar para a questão da presença de oxigênio e seus efeitos na eletrólise foi de Kojima e Sato apud Morrice /5/, em 1954. Estes autores recomendam dois procedimentos para obter altas eficiências nas eletrólises de Ce e mischmetal: tratamento do CeCl_3 (TRCl_3) para eliminar impurezas contendo oxigênio e evitar que a superfície do sal fundido entre em contato com o ar.

Em 1955, Eastman /8/ estudou uma série de composições de banhos, incluindo $\text{CeCl}_3 - \text{LiCl} - \text{KCl}$, fluoretos e misturas de cloretos e fluoretos. Utilizando a técnica de coleta em cadinho cerâmico e atmosfera inerte, estudou alguns parâmetros de processo. Obteve os melhores rendimentos no sistema $\text{CeCl}_3 - \text{LiCl} - \text{KCl}$, seguido de $\text{CeF}_3 - \text{LiCl} - \text{KCl}$.

Em 1973, Singh e Balachandra /9/ publicaram o primeiro trabalho de um estudo sobre a eletro-obtenção de mischmetal em sais fundidos. A célula utilizada dispunha de aquecimento externo, atmosfera de argônio, basculamento para vaziar o eletrólito, tendo sido confeccionada em materiais de alta resistência ao ambiente corrosivo. Concluíram que a eficiência de corrente é maior no sistema $\text{TRCl}_3 - \text{LiCl} - \text{KCl}$, em relação a $\text{TRCl}_3 - \text{NaCl} - \text{KCl}$. Em trabalhos posteriores /10,11/, estes pesquisadores visaram obter outros produtos, como Ce e La puros e ligas Ce-Co. Estudaram também alguns parâmetros de processo.

Um estudo das propriedades físico-químicas do sistema $\text{TRCl}_3 - \text{NaCl} - \text{KCl}$ fundido, utilizado na preparação de metais e ligas de terras-raras, foi conduzido por um grupo chinês em 1985 /12,13/. Obtiveram valores de densidade, condutividade e tensão superficial dos banhos de sais.

A eletrodeposição de neodímio em cátodos líquidos (Mg, Zn, Cd), utilizando eletrólitos de cloretos a baixas temperaturas (650°C), constitui uma linha recente de pesquisa /14/. A liga obtida é posteriormente destilada a vácuo, recuperando o Nd metálico a 99,9% de pureza.

1.2.2. Eletrólise de Óxidos de Terras-Raras Dissolvidos em Banhos de Fluoretos de Terras-Raras e Fluoretos de Metais Alcalinos e/ou Alcalinos Terrosos.

O sucesso do processo Hall-Heroult para a produção industrial de alumínio levou vários pesquisadores a trabalhar com o sistema óxido-fluoretos /5/.

Muthmann e Scheidemandel apud Morrice/5/ publicaram em 1907 o primeiro trabalho neste sistema. Utilizando a mesma célula para eletrólise de cloretos obtiveram Ce metálico impuro, a partir da eletrólise de um banho de óxido de cério e fluoreto de cério. Na tentativa de abaixar o ponto de fusão do sistema, adicionaram NaF e KF, resultando apenas na deposição de sódio e potássio metálicos.

Hirsch /6/ relata que o único material capaz de resistir ao ataque de fluoretos fundidos é o grafite. Operando uma célula e um cátodo, ambos de grafite, encontrou as mesmas dificuldades de Muthmann, ou seja, alto ponto de fusão do banho, além da formação de carbetos.

O primeiro trabalho bem sucedido na preparação de um metal de terras-raras de relativa pureza foi publicado por Gray apud Morrice /5/, em 1951. Este pesquisador utilizou óxido cérico dissolvido em CeF_3 -LiF-BaF₂ fundido, obtendo cério a 99,8%. Diversos materiais foram também avaliados quanto ao ataque dos fluoretos fundidos e dos metais de terras-raras líquidos: Mo, Ta e W são os únicos materiais que resistem ao ataque nos dois casos, enquanto que o grafite e carbono resistem apenas aos fluoretos.

Um trabalho clássico de eletrólise no sistema óxido-fluoretos fundidos é o relatado por Porter e Fernandez, em 1963 /15/. Construíram quatro modelos de células, sob atmosfera inerte, onde estudaram parâmetros de processo e mecanismos de oxidação/redução; concluíram que a eletrólise no sistema CeF_3 -LiF-BaF₂, com adição de CeO₂ através de um alimentador de pós, apresenta eficiência bem superior à eletrólise do mesmo sistema na ausência de óxido.

A partir dos anos 50, o Federal Bureau of Mines dos EUA publicou uma série de trabalhos /16-24/ sobre eletro-obtenção de metais e ligas de terras-raras, no sistema óxido-fluoretos. O grupo do Bureau of Mines desenvolveu processos eletrolíticos de obtenção de Ce, La, Nd, Pr, no estado líquido, com coleta do metal sobre camada de sal resfriada. A evolução das células conduziu a modelos especificados para altas temperaturas (1100°C), produzindo metais de pureza elevada, com altas eficiências de corrente. Células contínuas, em maior escala (soleira para 4 Kg de metal), onde o metal líquido podia ser vazado e lingotado, foram também desenvolvidas. Adicionalmente, estudou-se as propriedades físicas e químicas do eletrólito de fluoretos fundidos, além de mecanismos das reações

eletroquímicas. Em seus últimos trabalhos, este grupo obteve ligas Mg-Y em cátodo líquido de Mg e Co-TR (incluindo Sm-Co), com cátodo de Co.

O extenso estudo do U S Bureau of Mines objetivou, em última análise, estabelecer as bases para um futuro aproveitamento comercial.

1.3. PRODUÇÃO COMERCIAL DE METAIS DE TERRAS-RARAS

O principal produto metálico de terras-raras disponível no mercado é o mischmetal /5/: uma liga de vários metais de terras-raras, cujos maiores constituintes são Ce, La e Nd, nesta ordem. A rota mais comum de obtenção do mischmetal consiste na eletrólise da mistura fundida de cloretos de terras-raras, de sódio, potássio, cálcio e magnésio /1,5,25,26/. A carga de partida, ou seja, o cloreto hidratado de terras-raras, sofre previamente um processo de desidratação. A eletrólise é conduzida em células de tijolos refratários, com ânodos de grafite na forma de barras, sendo o cátodo o próprio metal líquido. Outras configurações incluem células de ferro, carbono ou grafite. A temperatura de eletrólise situa-se na faixa 800-900°C. O metal líquido é retirado do fundo da célula em intervalos fixos. Uma célula típica produz 40-50 Kg de metal por dia /5,26/.

Cério, lantânio e didímio também são produzidos por este processo, com purezas na faixa 98-99% /26/.

Alguns produtores implantaram usinas baseadas no sistema óxido-fluoretos, constituindo numa importante alternativa ao processo clássico de eletrólise de cloretos /5,27/.

Os destaques para novos produtos são as ligas de metais de terras-raras com outros metais, incluindo aquelas para a conformação de ímãs permanentes /1,5,27/, como Nd-Fe-B (15:77:8). Neste caso, o cátodo é de ferro, resultando na formação da liga Nd-Fe, pela eletrólise tanto de cloretos como de óxidos e fluoretos. Ferro-boro é posteriormente adicionado para conformar a liga final.

O processo de redução calciotérmica tem competido com as técnicas eletroquímicas, especialmente no caso do Nd, Y, Gd, Tb, Lu e suas ligas, na preferência das instalações industriais /1,27/. Processos metalotérmicos também são utilizados para a produção de Sm, Eu, Tm, e Yb.

1.4. OBJETIVOS DO TRABALHO

O Brasil, apesar de contar com apenas 0,7% das reservas mundiais de minérios de terras-raras, tem uma grande tradição na exploração e beneficiamento das areias monazíticas. Neste contexto, aparece a NUCLEMON Minerio-Química Ltda., que controla todas as etapas de produção de terras-raras no Brasil, desde a lavra do minério até a obtenção de seus compostos.

As areias monazíticas nacionais apresentam, em média, 10% de minerais pesados e 90% de quartzo e silicatos leves, constituindo os minerais da ganga. Por sua vez, as areias pesadas são compostas de quatro minerais úteis: monazita, zirconita, ilmenita e rutilo. Após a concentração dos minerais, a zirconita, a ilmenita e o rutilo são comercializados, enquanto que a monazita sofre uma série de operações de tratamento e separação. As figuras 1, 2 e 3 mostram os fluxogramas das operações, desde o minério bruto até os produtos finais.

O principal produto da Nuclemon é o cloreto misto de terras-raras, matéria prima para a produção do mischmetal. A usina tem capacidade de processar 200 t/mês de monazita. Atualmente, trabalha a 50% da capacidade (100 t/mês), correspondendo a cerca de 60 t/mês de TR_2O_3 contido. Quanto à exportação, o principal produto é o cloreto de terras-raras pesado.

O IPEN, por sua vez, detém uma tradição de mais de 20 anos na pesquisa e desenvolvimento de processos de separação e purificação de terras-raras /28/. Os processos de precipitação fracionada e troca iônica foram desenvolvidos em escala de laboratório. A linha adotada atualmente consiste nas técnicas de precipitação fracionada e extração por solventes, conforme mostra o fluxograma da figura 4. Já a técnica da troca iônica é utilizada na purificação final, obtendo óxidos de alto teor.

Neste cenário, o caminho natural a seguir seria a obtenção dos metais individuais de terras-raras, como uma forma de aproveitamento das matérias-primas disponíveis. Esta é, portanto, a justificativa do presente trabalho: desenvolver um processo que resulte no aproveitamento de novos insumos que são obtidos e produzidos no IPEN e no Brasil.

Desta forma, o trabalho aqui delineado tem como principal objetivo o desenvolvimento de um processo de eletrodeposição de metais de terras-raras com alto grau de pureza. Este primeiro passo para o domínio da metalurgia extrativa dos metais de terras-raras pode ser subdividido nas seguintes etapas:

- a) Estudo e especificação das características do processo adequado para a obtenção dos metais.
- b) Construção de uma célula eletrolítica para conduzir o processo.
- c) Verificar a viabilidade e eficiência do processo, em termos de produção de metais de terras-raras com baixo teor de impurezas.

Este trabalho pretende, ainda, servir de base para a produção em escala piloto de neodímio metálico e suas ligas, além de outros metais de grande interesse tecnológico.

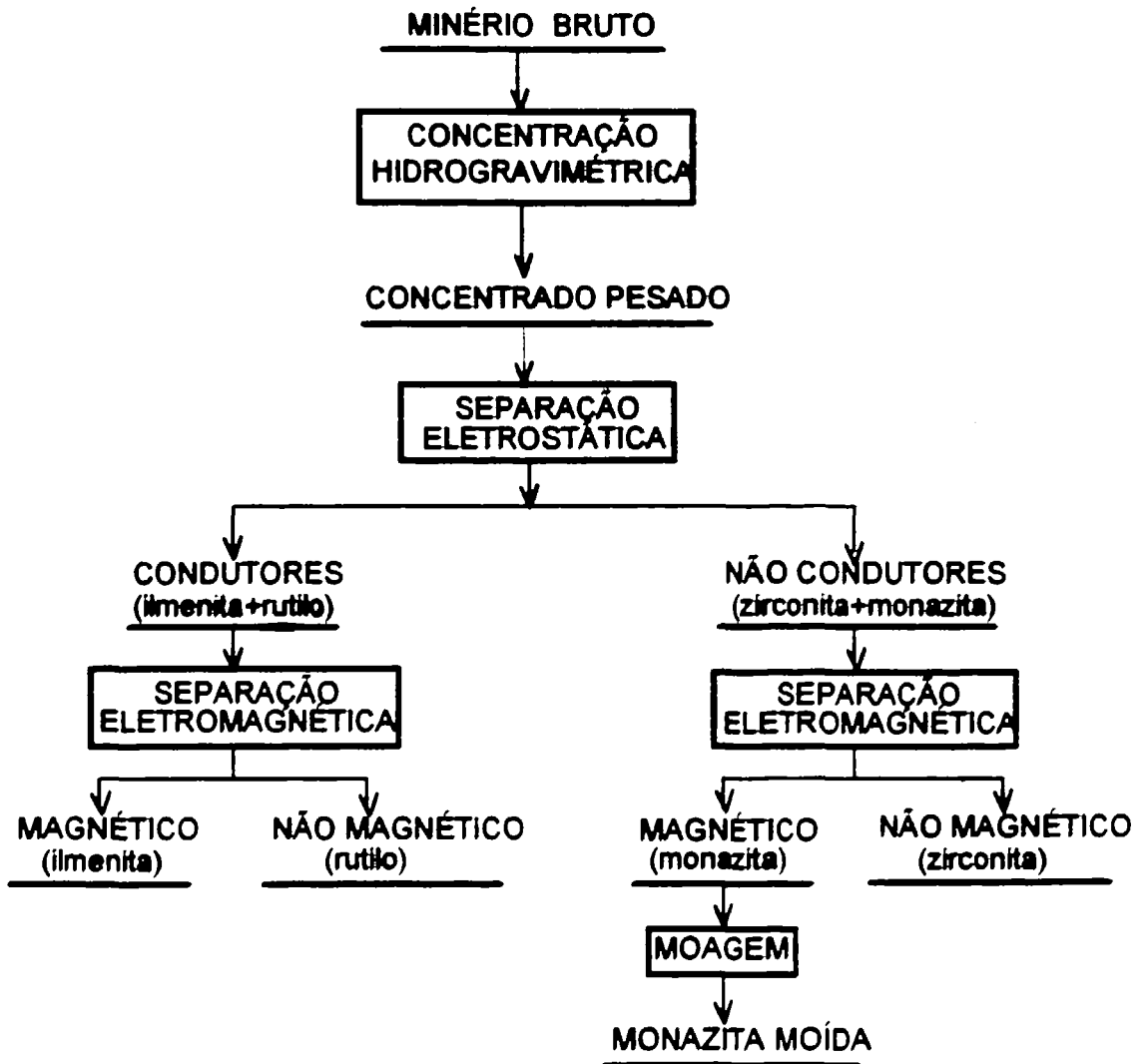


Figura 1. Fluxograma operacional das areias pesadas

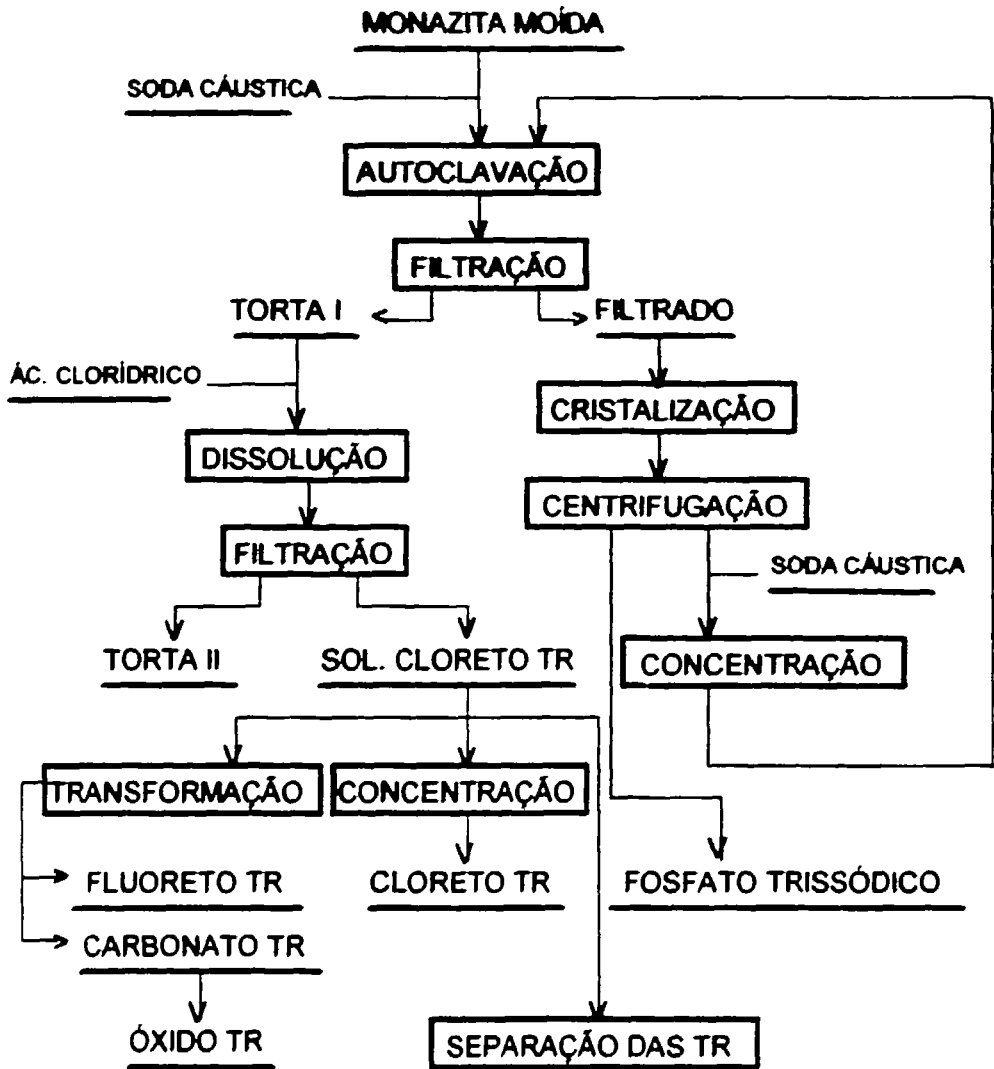


Figura 2. Tratamento químico da monazita

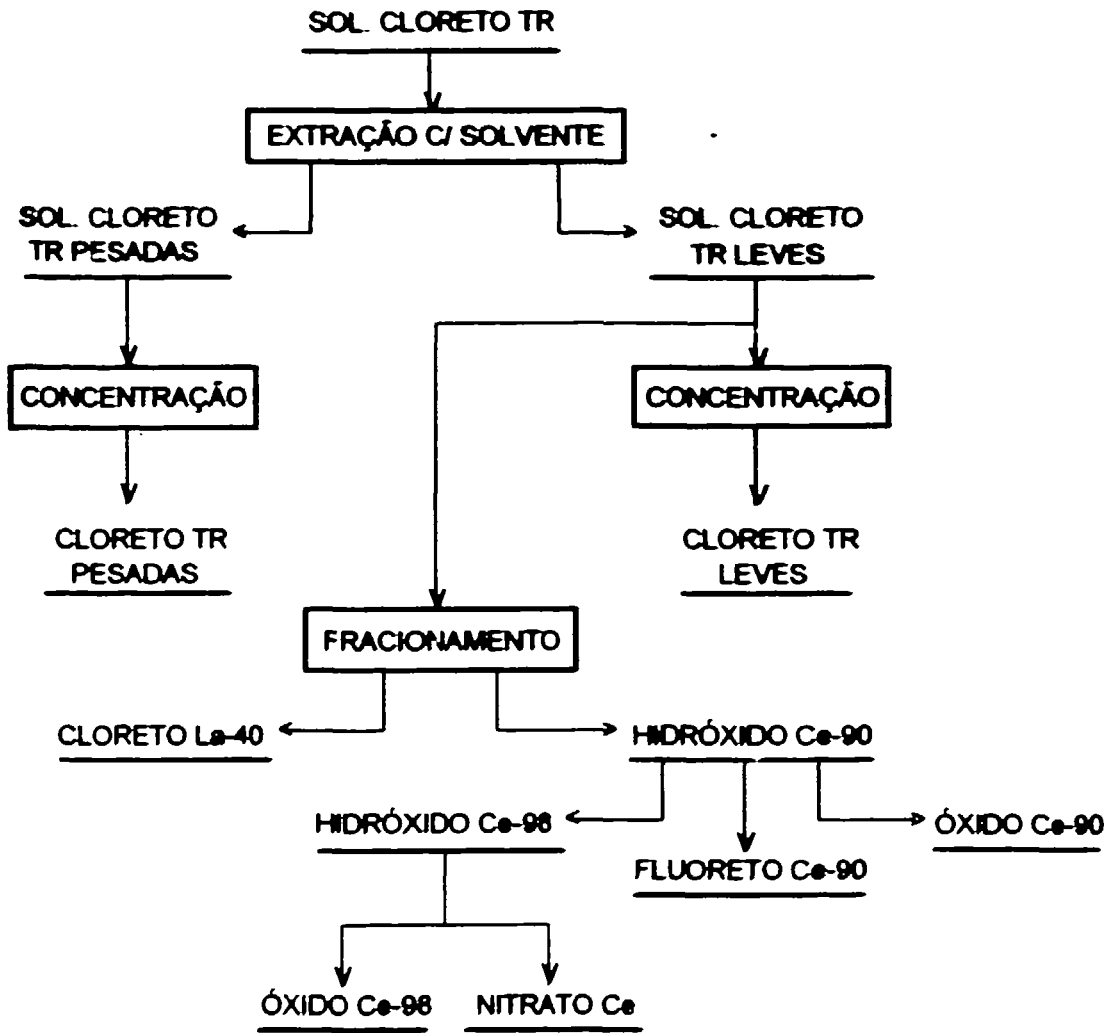


Figura 3. Separação das terras raras

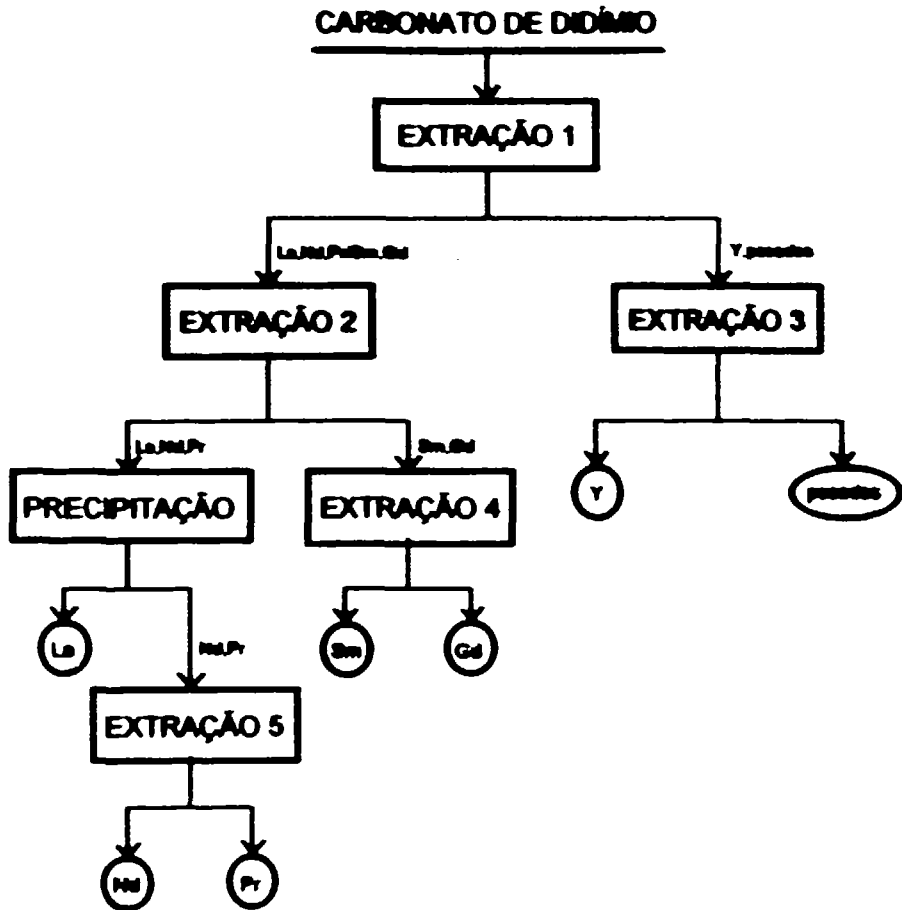


Figura 4. Fluxograma do processo de obtenção de óxidos de terras raras puros via extração com solventes e precipitação fracionada.

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. INTRODUÇÃO

O presente capítulo aborda os principais aspectos teóricos sobre eletrodeposição de metais, estendendo os conceitos para o caso de eletrólitos de sais fundidos, com ênfase em processos de produção.

Primeiramente, a eletrodeposição de metais é tratada sem a especificação do solvente. Na sequência, os sais fundidos são descritos quanto à estrutura e propriedades. Conclui-se o capítulo com considerações sobre a eletrólise de sais fundidos, de forma a reunir as duas primeiras partes, além de citar as principais aplicações dos sistemas de sais fundidos. Este tratamento será de grande utilidade para os capítulos subsequentes, onde encontrará aplicações no processo de eletrodeposição de metais de terras-raras em cloretos fundidos.

2.2. ELETRODEPOSIÇÃO DE METAIS

A eletroquímica é a ciência que trata dos efeitos da transferência de cargas elétricas entre duas fases: um condutor eletrônico, o eletrodo, e um condutor não eletrônico, o eletrólito. São ainda objetivos da eletroquímica o estudo de fenômenos de superfície (pois é neste local onde se dá a transferência de cargas), além do estudo de íons em solução.

As células eletroquímicas podem ser de duas naturezas distintas:

a) Células galvânicas: as reações se processam espontaneamente nas interfaces eletrodo/solução, sendo capazes de fornecer energia elétrica a um circuito externo ligado. Basicamente, a célula galvânica transforma energia química em energia elétrica.

b) Células eletrolíticas: para que as reações se processem, é necessário o fornecimento de energia elétrica a partir de um circuito externo. Transformam energia elétrica em energia química.

Classificam-se basicamente os processos eletrolíticos industriais quanto aos produtos finais de interesse:

- a) Processos que conduzem à eletrodeposição de metais e ligas.
- b) Processos que conduzem a produtos não metálicos.

Já os processos de eletrodeposição podem ser classificados em:

- a) Processos galvanotécnicos: recobrimento de um material por um metal ou liga.
- b) Processos de refino.
- c) Processos de recuperação ou eletro-obtenção, ou ainda eletroprodução.
- d) Processos de produção de pós.

Os três últimos tipos são englobados como processos eletrometalúrgicos.

O processo utilizado para obtenção de terras-raras no presente trabalho se enquadra na categoria de eletro-recuperação ou eletroprodução (item c).

2.2.1. Natureza do Processo de Eletrodeposição de Metais

Os processos de eletrodeposição são de natureza endotérmica, pois absorvem energia na forma elétrica.

Na comparação com os processos químicos, onde geralmente a energia é do tipo térmica, os processos eletroquímicos apresentam as seguintes vantagens:

- a) Preparação de produtos que não podem ser obtidos por outros métodos, ou então cuja obtenção é de alto custo.
- b) Vantagem em processos onde a transformação de energia térmica em química apresenta cinética desfavorável, ou ainda impossível.
- c) Processos eletroquímicos são geralmente mais simples e diretos que os químicos, que muitas vezes utilizam várias reações sucessivas até a obtenção do produto.

Como desvantagem, os processos eletroquímicos não suportam grandes variações quanto os processos químicos: a operação é satisfatória apenas sob determinadas condições. Consequentemente, a matéria prima para a eletrodeposição de metais deve ser essencialmente pura, caso contrário introduziria reações paralelas prejudiciais. Da mesma forma, o fornecimento de energia elétrica deve ser constante e sem flutuações.

2.2.2. Definições e Grandezas Envolvidas

Corrente elétrica (I), ou intensidade de corrente é definida como a velocidade do fluxo de eletricidade através de um circuito ou condutor. A unidade é ampère, que corresponde a coulomb por segundo (C/s).

Densidade de corrente (i) é dada pela razão entre a corrente e a área da seção transversal por onde flui:

$$i = I/S = (A/cm^2) = (C/s.cm^2)$$

Segue que a carga Q é dada pelo fluxo de eletricidade num determinado tempo:

$$Q = I.t \quad (C)$$

Resistência elétrica (R) é a quantidade em um condutor que determina a diferença de potencial requerida para manter uma determinada corrente através do mesmo. A unidade é ohm (Ω).

Resistividade elétrica (ρ) é a razão entre o gradiente de potencial num condutor e a densidade de corrente, com unidade $\Omega.cm$.

Condutância elétrica (G) é o inverso da resistência: unidade Siemens (S).

Condutividade elétrica (K), por sua vez, é o inverso da resistividade:

$$K = 1/\rho \quad (S/cm)$$

O fator de intensidade é chamado força eletromotriz (fem) ou diferença de potencial (ddp), cuja unidade é voltz (V). A diferença de potencial leva a corrente elétrica a fluir de um potencial mais alto para outro mais baixo. O gradiente de potencial é a taxa de variação do potencial em relação à distância:

$$\text{grad } E = \partial E/\partial x \quad (V/cm)$$

A energia envolvida num processo qualquer é sempre igual ao produto entre um fator de intensidade ou potencial e um fator quantitativo, ou seja:

$$E_n = E.I.t \quad ; \quad \text{energia elétrica (V/C ou Joule)}$$

2.2.3. Relações Importantes

A relação entre o fator quantitativo I e o fator de intensidade E é dado pela Lei de Ohm:

$$E = I.R \quad ; \quad I = E/R$$

A potência-elétrica é a quantidade de energia na unidade de tempo:

$$\text{Pot} = E_n/t = E.I \quad (V.A \text{ ou } W)$$

A Lei de Faraday afirma que quando um Faraday de eletricidade (96496 C ou 23066 cal/Veq-g) passa através de um eletrólito, causa a deposição ou separação de 1 equivalente de alguma substância. Assim, a quantidade de Faradays passados pela solução eletrolítica é igual ao número de equivalentes da substância separada, ou seja:

$$\begin{aligned} n^{\circ} \text{ de equivalentes} &= n^{\circ} \text{ de Faradays} \\ m/M/z &= I.t/F \end{aligned}$$

então:

$$m = M.I.t/z.F$$

onde:

m - massa depositada

M - massa atômica do elemento

z - valência ou número de elétrons envolvidos

t - tempo considerado

A equação acima é obedecida somente com eficiência de corrente (EC) de 100%, ou seja, quando toda a corrente é utilizada para separar a substância em questão. Na realidade, isto não ocorre e, para o cálculo da massa depositada numa determinada corrente e tempo, multiplica-se o segundo membro pela eficiência de corrente:

$$m = M.I.t/z.F \times EC \quad (I)$$

2.2.4. Termodinâmica de Processos Eletrometalúrgicos

As reações eletroquímicas distinguem-se das reações químicas de oxidação-redução por apresentarem, necessariamente, pelo menos uma etapa de transferência de elétrons, a qual ocorre em um substrato, o eletrodo. Ainda, nas reações eletroquímicas, as etapas de oxidação e redução estão fisicamente separadas:

- reação de oxidação: ocorre na região anódica (ânodo)
- reação de redução: ocorre na região catódica (cátodo)

Uma célula eletroquímica é constituída quando um condutor não-eletrônico, em geral iônico, é intercalado entre dois condutores eletrônicos, ou seja, os eletrodos.

Seja a reação química:



A variação de energia livre de Gibbs na reação será:

$$\begin{aligned}\Delta G &= G(\text{produtos}) - G(\text{reagentes}) \\ &= G_C + G_D - (G_A + G_B)\end{aligned}$$

Se $\Delta G < 0$, a reação é espontânea no sentido da formação dos produtos (C e D). No equilíbrio, $\Delta G = 0$.

Agora, para uma reação eletroquímica:



considera-se a energia livre eletroquímica \tilde{G} . Pela 2ª Lei da Termodinâmica, para uma reação ocorrendo em pressão e temperatura constantes, $dG \leq -\delta w'$, onde $\delta w'$ é o trabalho em excesso ao trabalho de expansão. Em processos eletroquímicos, w' é igual à energia elétrica que a célula pode produzir, isto é, o produto da diferença de potencial pela quantidade de eletricidade:

$$dG \leq -z.F.\delta E$$

A igualdade corresponde a processos reversíveis, e a desigualdade, aos irreversíveis.

Para a reação (2), as energias livres eletroquímicas são:

$$\begin{aligned}\tilde{G}_A &= G_A + q.\phi_A = G_A + z.F.\phi_A \\ \tilde{G}_B &= G_B + q.\phi_B = G_B + z.F.\phi_B\end{aligned}$$

onde ϕ é o potencial; no equilíbrio, teremos:

$$\tilde{G}_A = \tilde{G}_B \Rightarrow G_A + z.F.\phi_A = G_B + z.F.\phi_B$$

$$G_A - G_B = z.F.(\phi_B - \phi_A)$$

$$\Delta G = -z.F.E \quad (II)$$

Para a meia-reação do tipo:



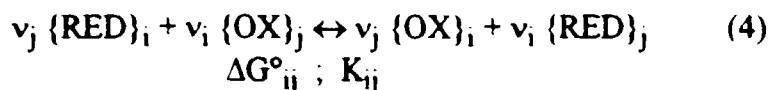
tem-se:

$$G_{Me} - G_{Me^{z+}} = z.F.(\phi_{Me^{z+}} - \phi_{Me})$$

$$\Delta G_{Me/Me^{z+}} = -z.F.E_{Me/Me^{z+}} \quad (III)$$

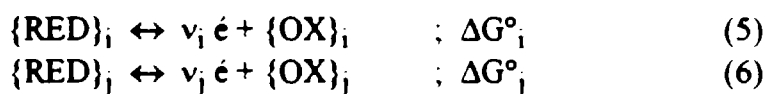
Estas equações são válidas apenas em equilíbrio; numa célula eletroquímica, a condição de equilíbrio ou reversibilidade é encontrada quando a corrente é nula, ou seja, quando a célula está em aberto ou não conectada à fonte ou carga externa.

Escrevendo genericamente uma reação do tipo (1), advém:



onde ΔG°_{ij} é a variação de energia livre padrão de Gibbs para a reação e K_{ij} é a constante de equilíbrio; os índices i, j (1, 2, ...) distinguem os reagentes e produtos (p. ex. $\{RED\}_i = Fe(s)$; $\{OX\}_i = Fe^{2+}(aq)$).

A reação (4) é uma combinação linear de duas meias-reações:



onde ΔG°_i e ΔG°_j são as variações de energia livre padrão para as respectivas meias-reações. De acordo com a equação (II), tem-se as relações:

$$\Delta G^{\circ}_i = v_i \cdot F \cdot E^{\circ}_i$$

$$\Delta G^{\circ}_j = v_j \cdot F \cdot E^{\circ}_j$$

A combinação linear é da forma:

$$(4) = v_i \cdot (5) - v_j \cdot (6)$$

Então, a relação entre energias livres segue a mesma equação:

$$\Delta G^{\circ}_{ij} = v_j \cdot \Delta G^{\circ}_i - v_i \cdot \Delta G^{\circ}_j = v_i v_j \cdot F (E^{\circ}_i - E^{\circ}_j)$$

$$\Delta G^{\circ}_{ij} = v_i v_j \cdot F \cdot E^{\circ}_{ij}$$

Portanto, uma célula onde ocorre uma reação global assume, no equilíbrio, um potencial (força eletromotriz, fem) que pode ser calculado a partir dos potenciais de meia-reação que, em muitos casos, encontram-se tabelados. As tabelas são na forma de séries de potenciais de eletrodo padrão de equilíbrio E° , ou seja, o potencial de um metal puro numa solução cuja concentração dos íons deste metal é unitária, medido em relação ao eletrodo de referência de hidrogênio. É necessário ainda que a única reação que ocorra seja do tipo $Me \leftrightarrow Me^{z+} + z e^-$, e esteja em equilíbrio. O eletrodo de referência de hidrogênio apresenta potencial zero, valor este fixado arbitrariamente.

A fem de uma célula não depende de variáveis extensivas (tamanho das fases), mas sim de variáveis intensivas: pressão, temperatura, concentração da solução e composição/estrutura cristalina dos eletrodos.

Para uma reação qualquer:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln a_{\text{(produtos)}}/a_{\text{(reagentes)}}$$

Para a reação $\text{Me}^{z+} + z\text{e}^- \rightarrow \text{Me}$, teremos:

$$E = E^\circ + RT/zF \ln a_{\text{Me}^{z+}} \cdot (a_{\text{e}^-})^z / a_{\text{Me}} \quad (\text{IV})$$

Se o metal é puro, $a_{\text{Me}} = 1$; $a_{\text{e}^-} = 1$ por convenção; resulta:

$$E = E^\circ + RT/zF \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad (\text{V})$$

Esta última é a Equação de Nernst, que mostra como o potencial (fem) varia com a composição da solução.

A variação da fem com a temperatura é análoga ao caso da energia livre calculada a partir da equação de Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H + T(\partial\Delta G/\partial T)_p$$

Avaliando ΔG numa determinada temperatura, imediatamente obtém-se E por: $\Delta G = -z.F.E$

Também é possível relacionar a entalpia de reação com a fem:

$$\Delta H = -zF [E - T \partial E/\partial T] \quad (\text{VI})$$

Pode-se observar que se $\partial E/\partial T$ for positivo (variação de entropia positiva), a fem de uma célula reversível irá aumentar (em módulo) com a temperatura; caso $\partial E/\partial T = 0$, a energia elétrica é igual ao calor de reação:

$$\Delta H = -z.F.E$$

Utilizando a termodinâmica das células eletroquímicas, é possível prever a fem ou tensão mínima a ser aplicada. Supondo um eletrólito com uma série de espécies iônicas, resultado da dissociação dos respectivos sais. No processo de eletrodeposição ocorrem duas reações, considerando o caso mais simples:

- (i) redução de um cátion no cátodo
- (ii) oxidação de um ânion no ânodo

O cálculo de potenciais de eletrodo para cada cátion, corrigidos para cada atividade do cátion, conduz à determinação de qual deles tem a deposição favorecida: será aquele cujo potencial de eletrodo for mais positivo (ou menos

negativo). Adicionalmente, o potencial catódico será igual ao potencial do referido cátion no equilíbrio (ou em corrente infinitesimal). Analogamente para os ânions, será oxidado preferencialmente aquele que apresentar potencial de eletrodo menos positivo.

A diferença entre o potencial catódico menos o anódico corresponde a fem da célula:

$$E = \text{fem} = E_c - E_a \quad (\text{VII})$$

Por outro lado, a fem também é calculada através da variação de energia livre da reação global da célula, $\text{fem} = -\Delta G/nF$, reação esta que compreende as meias-reações anódica e catódica.

A fem assim calculada corresponde a tensão mínima teórica da célula; a tensão real é maior devido a polarizações de diversos tipos, que serão analisadas no próximo item.

Mais adiante, os cálculos termodinâmicos descritos serão efetuados para o caso do cloreto de cério.

2.2.5. Cinética de Processos Eletroquímicos

A velocidade de uma reação heterogênea é expressa na transformação de dn moles na área A no tempo dt /29/:

$$v = dn/Adt$$

multiplicando por zF :

$$zFv = zFdn/dt \cdot 1/A$$

com $dQ = zFdn$,

$$zFv = dQ/dt \cdot 1/A ; dQ/dt = I ;$$

$$zFv = I/A \approx i \quad (\text{VIII})$$

Portanto, a densidade de corrente é uma medida da velocidade da reação. No equilíbrio, as velocidades da reação $Me \leftrightarrow Me^{z+} + z e^-$ são iguais nos dois sentidos:

$\vec{i} = |\vec{i}| = i_0$, sendo i_0 denominada densidade de corrente de troca.

Se, através de algum processo, o potencial de eletrodo se afastar do potencial de equilíbrio, diz-se que o eletrodo sofreu polarização. A medida da polarização é chamada de sobretensão η :

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

Com $\eta > 0$, a polarização é anódica, enquanto que com $\eta < 0$, é catódica. Portanto, em cinética eletroquímica, é fundamental determinar-se como a densidade de corrente varia com o potencial (sobretensão), isto é, a função

$$i = f(\eta) \text{ ou } i = f(E).$$

A polarização de um eletrodo, anódica ou catódica, é composta basicamente de 4 polarizações parciais:

- 1) Polarização de ativação: η^A
- 2) Polarização de concentração: η^C
- 3) Polarização de cristalização: η^X
- 4) Polarização resistente ou queda ôhmica: η^R ;

$$\text{com } \eta = \eta^A + \eta^C + \eta^X + \eta^R = E - E_{eq}$$

Sob condições de equilíbrio, a passagem de um íon da solução para o eletrodo e vice-versa, através da dupla camada elétrica (*), se dá por uma barreira energética, de altura expressa como energia de ativação ΔG^* , igual para os dois sentidos (redução catódica ou dissolução anódica). Quando o eletrodo é polarizado, esta configuração muda, conforme pode ser visualizado na figura 5, para o caso de polarização anódica.

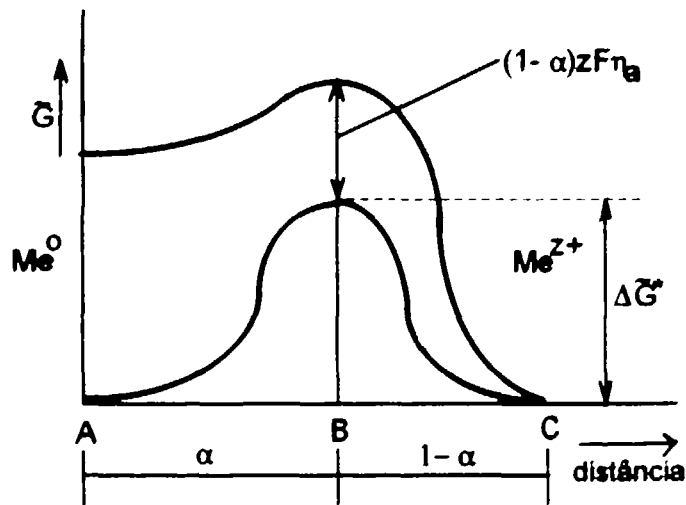


Figura 5. Variação da energia livre eletroquímica com a polarização anódica.

(*) Dupla camada elétrica: arranjo de íons adsorvidos ou solvatados e moléculas do solvente junto à superfície do eletrodo, com espessura de alguns diâmetros moleculares.

Neste caso, a densidade de corrente no sentido da dissolução anódica passa a ser predominante, resultando em densidade de corrente anódica i_a :

$$i_a = i - |i|$$

Caso a polarização fosse catódica, teríamos o inverso, resultando em uma densidade de corrente catódica i_c negativa:

$$i_c = i - |i|$$

O coeficiente de transferência α é igual à relação entre a distância AB, do pico da barreira energética à superfície do metal, e a distância AC, dos íons mais próximos da dupla camada à superfície do metal.

Supondo que a velocidade do processo de eletrodo é determinada por uma barreira energética de ativação, deduz-se a equação geral da cinética de eletrodo, ou de Butler-Volmer, para a sobretensão de ativação:

$$i = i_0 \{ \exp(\alpha z F \eta / RT) - \exp[-(1-\alpha) z F \eta / RT] \} \quad (X)$$

Dependendo da faixa de sobretensões considerada, a equação assume formas simplificadas:

a) Se a sobretensão anódica $\eta_a > 0,03$ V, ou se a sobretensão catódica $\eta_c < -0,003$ V, resulta na forma:

$$\eta = b \log i/i_0 \quad (XI),$$

chamada equação de Tafel. O diagrama $\eta \times \log i$ terá a forma de uma reta (de Tafel) de coeficiente angular b.

b) Para sobretensões muito pequenas, i é proporcional a η e obedece a Lei de Ohm:

$$\eta/i = RT/zFi_0 = R_c$$

R_c é a resistência da interface à reação de transferência de cargas.

Um exemplo da curva de polarização é mostrado na figura 6.

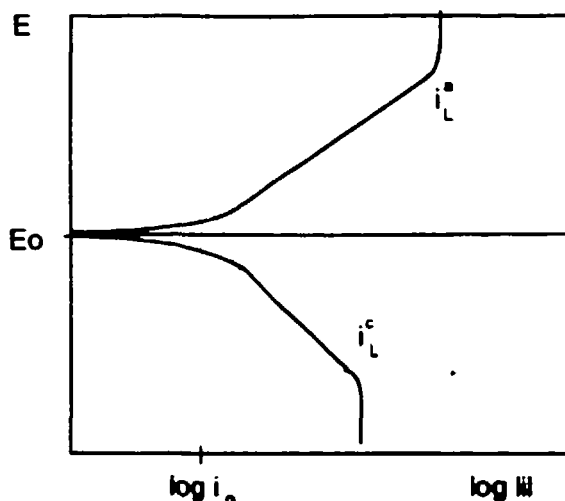


Figura 6. Exemplo de curva de polarização.

Através da equação de Butler-Volmer, pode-se avaliar a influência da densidade de corrente de troca na sobretensão: quanto maior o valor de i_0 , menor será η para uma mesma corrente, ou seja, o potencial estará mais próximo do potencial de equilíbrio e o processo de transferência de cargas será mais rápido.

O valor de i_0 varia com a concentração do íon na solução; sabendo-se o valor de i_0 para uma composição, pode-se calculá-lo em outra por:

$$i/i_0' = (a_{Me^{z+}} / a'_{Me^{z+}})^\alpha \quad (\text{XII})$$

Assim, um aumento na concentração do íon causa a elevação do valor de i_0 .

Segundo a 1ª Lei de Fick para o estado permanente (perfil de concentrações constante no tempo), o fluxo dos íons em direção ao eletrodo é:

$$J = -D (dc/dx)_{x=0}$$

onde:

J - fluxo

D - coeficiente de difusão

$(dc/dx)_{x=0}$ - gradiente de concentrações na superfície do eletrodo ($x=0$).

A figura 7 mostra o perfil de concentrações (ou atividades) junto ao eletrodo, num processo de eletrodeposição.

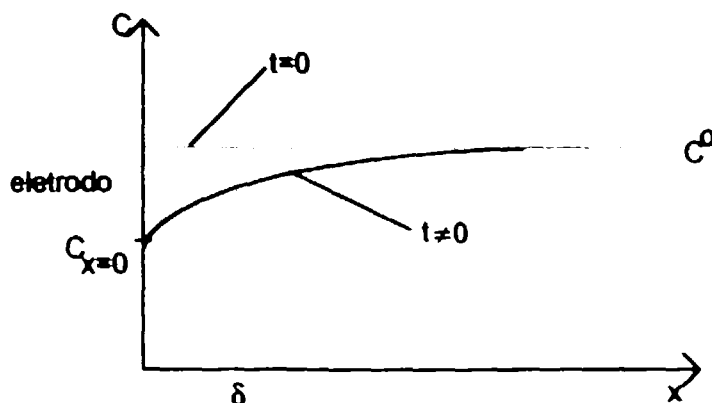


Figura 7. Perfil de concentrações junto ao eletrodo

O gradiente pode ser calculado por:

$$(dc/dx)_{x=0} = C^{\infty} - C_{x=0} / \delta$$

onde δ é chamada camada limite de difusão. O fluxo fica, então:

$$J = -D (C^{\infty} - C_{x=0}) / \delta$$

A densidade de corrente, em estado estacionário, é igual ao produto do fluxo pela carga: $i = zFJ$, então:

$$i = -zFD (C^{\infty} - C_{x=0}) / \delta$$

Porém, o gradiente de concentrações não pode aumentar indefinidamente, mas somente até o ponto em que a concentração na interface é nula: $C_{x=0} = 0$; nestas condições, define-se a densidade de corrente limite i_L :

$$i_L = -zFDC^{\infty} / \delta \quad (\text{XIII})$$

A polarização associada a i_L é chamada polarização de concentração, dada pela seguinte equação:

$$\eta_c = RT/zF \ln (1 - i/i_L) \quad (\text{XIV}),$$

que mais uma vez é uma relação $\eta = f(i)$ (ou $i = f(\eta)$).

A polarização de cristalização (η^*) é relacionada com a difusão superficial de um íon depositado; para que um íon seja integrado ao reticulado cristalino do depósito metálico, no caso de deposição no estado sólido, é necessário que encontre uma descontinuidade, como uma borda de um plano

atômico em crescimento. A demora neste processo pode levar a uma sobretensão, de cristalização.

A polarização de resistência (η^R) consiste no aumento do potencial devido à resistência à passagem de corrente. As resistências consideradas podem ser do eletrólito, de fios e contatos elétricos ou de películas de óxido ou gás sobre os eletrodos. No caso de resistência do eletrólito, tem-se:

$$\eta^R = RI \quad (XV)$$

2.2.6. Parâmetros de Rendimento e Produção na Eletrodeposição de Metais

Para que se processe uma eletrólise numa célula eletrolítica, é necessária a passagem de uma corrente contínua entre os eletrodos. Conforme foi mostrado em 2.2.5., a tensão da célula varia em função de muitos fatores (polarizações). É preferível, portanto, fixar a corrente, deixando a tensão variar.

Para uma dada corrente, a tensão da célula é dada por:

$$E = (E_A)_{eq} - (E_C)_{eq} + \eta_A + \eta_C + RI = E_{eq} + \eta + RI \quad (XVI),$$

onde $E_{eq} = (E_A)_{eq} - (E_C)_{eq}$ é a diferença entre os potenciais de equilíbrio do ânodo e do cátodo da célula. Os índices A e C referem-se ao ânodo e cátodo.

O potencial de equilíbrio da célula pode ser calculado teoricamente pela equação (II), sendo ΔG a variação de energia livre da reação global da célula. Caso não se disponha de ΔG , uma boa aproximação é obtida através da equação de Gibbs-Helmholtz:

$$E_{eq} = -\Delta H/0,239zF + T(\partial E_{eq}/\partial T)_P \quad (XVII)$$

Normalmente, $(\partial E_{eq}/\partial T)_P \cong 0$ /30/, e então a equação fica reduzida a:

$$E_{eq} = -\Delta H/0,239zF$$

As sobretensões anódica e catódica são obtidas pelas equações de Tafel (XI) ou curvas de polarização.

Já o cálculo da sobretensão resistente RI exige o conhecimento das dimensões dos eletrodos, geometria da célula e da condutividade K do eletrólito.

Simplificando, no caso de escoamento de corrente uniforme entre duas superfícies planas equipotenciais, calcula-se a resistência:

$$R = \rho/A$$

onde:

ρ - resistividade do eletrólito = $1/K$, K - condutividade

l - distância entre as duas superfícies

A - área da seção transversal por onde escoar a corrente

Porém, com eletrodos de superfícies distintas, o cálculo é difícil, pois não se conhece as linhas de corrente.

Alguns parâmetros importantes de operação de células eletroquímicas são mostrados a seguir:

a) Eficiência de corrente (EC)

$$EC = m/m_t \times 100 \quad (\%) \quad (\text{XVIII})$$

É a relação entre a massa do produto efetivamente obtida na eletrodeposição, pela massa teórica da Lei de Faraday (I). A eficiência de corrente, também chamada rendimento de corrente, é dada em percentagens, sendo sempre menor que 100 % pelos seguintes motivos:

- 1) Codeposição de outros íons
- 2) Condução eletrônica no eletrólito
- 3) Reações cíclicas de oxidação-redução
- 4) Redissolução do produto
- 5) Fugas de corrente

b) Consumo Energético (W)

$$W = EI/m(Kg) \times t(\text{hrs}) \quad (\text{KWh/Kg}) \quad (\text{XIX})$$

c) Rendimento Energético (ρ_w)

$$\rho_w = w_t/w \times 100 \quad (\text{XX}) ,$$

onde w_t é a energia teórica para o processo, ou seja:

$$w_t = E_{eq} \cdot I \cdot t / m_t$$

Também,

$$\rho_w = E_{eq} / E \times (EC) \quad (\text{XXI}) ,$$

onde E_{eq}/E é a eficiência de voltagem.

Portanto, mesmo a 100 % de eficiência de corrente, pode-se ter um rendimento energético inferior a 100 %, pois a tensão aplicada é maior que a tensão de equilíbrio (mínima teórica).

2.3. SAIS FUNDIDOS

Os sais fundidos são uma classe de líquidos de alta temperatura onde o caráter iônico persiste no estado líquido /31/. Os principais constituintes destes sistemas são íons livres, complexos e volume livre.

2.3.1. Estrutura dos Sais Fundidos

A energia térmica pode dismantelar o reticulado cristalino de um sal, de forma análoga às forças atrativas das moléculas de um solvente como a água /32/.

Através de estudos por difração de raio-X e nêutrons, observam-se os seguintes aspectos nos sais fundidos /33/:

- a) A distância média entre íons de cargas contrárias é consideravelmente menor no sal fundido que no sólido, no ponto de fusão.
- b) A distância média entre íons de cargas de mesmo sinal é maior no fundido.
- c) O número de coordenação cátion-ânion é menor no fundido.
- d) Existe um alto grau de ordenação dos íons à curta distância, embora a ordenação à longa distância, ou empilhamento, característica de um cristal sólido, é perdida.

Na fusão de um sal, apesar de as distâncias cátion-ânion sofrerem uma diminuição, ocorre um aumento de volume no sistema de 10 a 25 % /32/. Esta aparente contradição é resolvida considerando que o número de lacunas aumenta consideravelmente, em até 3 ordens de grandeza.

O modelo que melhor explica a estrutura e propriedades dos sais fundidos é o que prediz a existência de vazios internos, conhecido por modelo de vazios /32/. Nesse caso, os tamanhos e posições das lacunas na estrutura do sal fundido são aleatórios; por conseguinte, as lacunas são chamadas de vazios. Os íons que estão em contato podem se mover aleatoriamente em pequenas distâncias pela ação de movimentos térmicos, gerando vazios entre si. Portanto, o modelo prevê que os vazios são continuamente formados e destruídos, coalescendo ou diminuindo. O distúrbio resultante no reticulado causa a perda da ordenação à longa distância. A presença dos vazios confere ao sal fundido a instabilidade mecânica típica de um líquido, além de explicar suas propriedades de transporte. A figura 8 fornece uma imagem da variação da estrutura com a fusão do sal. Cálculos teóricos demonstraram que o tamanho médio dos vazios é semelhante ao tamanho dos íons /32/.

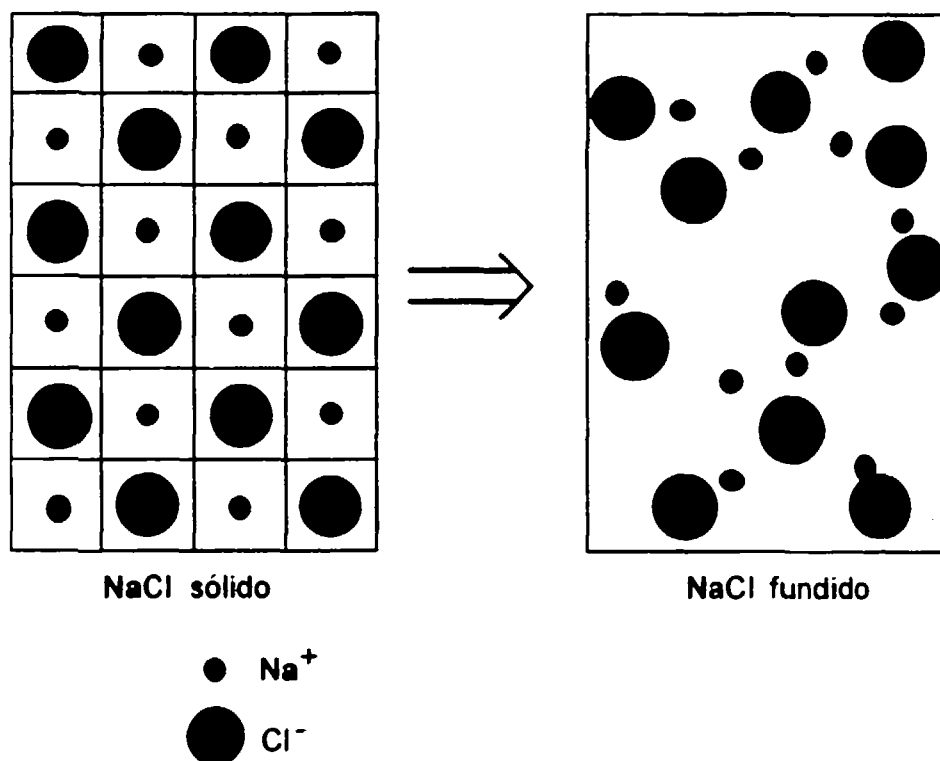


Figura 8. Alteração da estrutura de um sal com a fusão - exemplo: NaCl

As ligações num sal fundido simples dependem do cátion /33/:

- (i) Haletos do grupo IA: ligações iônicas (NaCl, KF)
- (ii) Haletos do grupo IIA: ligações ainda iônicas, mas com maior carácter covalente (BaCl_2 , CaF_2)
- (iii) Haletos de outros metais: ligações fortemente covalentes, de pequeno carácter iônico (AlF_3 , TiCl_4)

Quanto menor o carácter iônico, maior será a tendência de formação de íons complexos no estado fundido. Entretanto, o aumento de temperatura no campo líquido desestabiliza os complexos, favorecendo uma estrutura fundida de íons simples. As misturas de sais fundidos, por sua vez, pode levar à formação de complexos com mais de um cátion ou ânion.

2.3.2. Propriedades dos Sais Fundidos

Os sais fundidos são semelhantes aos líquidos de baixa temperatura, como a água. Propriedades como viscosidade, condutividade térmica e tensão superficial apresentam a mesma ordem de grandeza. A diferença encontra-se na condutividade elétrica, bem maior nos sais fundidos /32/.

2.3.2.1. Propriedades de Transporte

Nesta categoria, pode-se englobar a condutância elétrica, difusão, viscosidade e condutividade térmica. Com exceção da viscosidade, todas estas propriedades aumentam com a elevação da temperatura, segundo a relação de Arrhenius:

$$\text{Prop} = \text{cte} \cdot \exp(-E_{\text{ativação}}/RT)$$

Na comparação de diversos sistemas de eletrólitos, utiliza-se a condutância equivalente Λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Eq}^{-1}$) /33,34/, dada pelo produto da condutância específica K ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) pelo volume equivalente V_e ($\text{cm}^3 \cdot \text{Eq}^{-1}$). A tabela 3 mostra os valores de condutâncias equivalentes para alguns sistemas de eletrólitos e metais.

Comparando vários sais fundidos, observa-se que a condutância é maior quanto mais iônico for o sal e quanto menor os seus íons. A adição de um sal parcialmente covalente causa, portanto, um desvio negativo da idealidade quanto à aditividade das condutâncias parciais na mistura /32,33,35/. Neste caso, existe a tendência de formação de íons complexos. Inversamente, a adição de íons alcalinos a uma mistura contendo íons complexos causa a desestabilização dos complexos, aumentando a condutância (ex.: Li^+ em mistura de haletos).

Tabela 3. Condutâncias equivalentes de alguns sistemas

Sistema	Λ ($\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{Eq}^{-1}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
NaCl fundido	143	850
KCl fundido	118	850
LiCl fundido	188	850
LiF fundido	128	900
CeCl ₃ fundido	24	850
solução KCl 1 M	111	25
cobre	$4,1 \times 10^6$	25
alumínio	$3,6 \times 10^6$	25

A difusão de íons em sais fundidos obedece aos mesmos mecanismos válidos para outros líquidos, podendo ser verificado pelos valores de coeficientes de difusão mostrados na tabela 4, os quais apresentam a mesma ordem de grandeza. O coeficiente de difusão aumenta com a diminuição do raio iônico da espécie, o que geralmente implica em $D_{\text{cátion}} > D_{\text{ânion}}$.

Tabela 4. Valores de coeficiente de difusão para alguns líquidos

Sistema Líquido	Temperatura	$D \times 10^5 (\text{cm}^2/\text{s})$
K^+ em KCl (l)	1100 K	7,73
Cl^- em KCl (l)	1100 K	6,89
Li^+ em LiCl (l)	1100 K	17,26
solução etanol 0,5 moles%	25°C	0,90
Zn^{+2} em sol $\text{Na}(\text{OH})$ 1M	25°C	49,00
O_2 em H_2O	25°C	1,80
C em Fe-1,5\%C (l)	1600°C	35,00

A viscosidade, ao contrário da condutância, nem sempre é afetada pela presença de íons complexos na solução, pois está vinculada ao volume livre do sistema, que aumenta com a formação de complexos. Como o escoamento viscoso depende do movimento de todos os íons, o maior deles, geralmente o ânion, irá governar o processo, enquanto que o menor íon carrega a maioria da corrente na condutância elétrica /33-35/.

A condutividade térmica, por sua vez, varia inversamente com o volume livre do sistema /33/.

2.3.2.2. Propriedades Solventes dos Sais Fundidos

As excelentes propriedades solventes dos sistemas de sais fundidos proporcionam suas principais aplicações industriais, como a eletrólise.

A solubilidade de gases e vapor d'água obedece à Lei de Henry /33,36/:

$$x_g = \text{cte} \cdot P_g ,$$

ou seja, a solubilidade de um gás é diretamente proporcional a sua pressão. Como em um líquido convencional, a solubilidade de um gás aumenta com a temperatura, acompanhando o aumento do volume livre do sistema. A presença de água pode causar a hidrólise dos sais; alguns sais com íons de alta densidade de carga, como Li^+ , tendem a reter água em temperaturas tão altas quanto 1000°C.

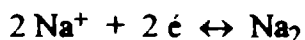
A solubilidade de metais em sais fundidos provoca uma coloração intensa no banho /33/; por exemplo, sódio metálico em haletos de sódio apresenta coloração azul. Um determinado metal é geralmente solúvel em seus próprios sais, embora a solubilidade baseada em reações de deslocamento, como exemplificado a seguir, é possível:



Na realidade, o sistema passa a ser uma solução de dois sais miscíveis, com o sódio dissolvido no KCl.

Para metais alcalinos em seus sais, a solubilidade aumenta no sentido descendente no grupo (Li → Cs), desde sistemas que apresentam 2 fases (metal dissolvido no sal e sal dissolvido no metal), para Li, Na e K, até sistemas completamente miscíveis, como Cs-CsX, (X=halogênio).

Uma implicação importante na solubilização de metais em sais fundidos é o grande aumento da condutância devido à parcela eletrônica introduzida. Este efeito é reduzido na direção crescente do grupo IA (Cs → Li), já que espécies diatômicas tornam-se mais estáveis, capturando elétrons livres de acordo com o seguinte exemplo:



Afora os metais alcalinos, que formam soluções metálicas, os metais de transição e pós-transição dissolvem-se em seus próprios sais formando soluções não metálicas. Comumente, são formados sub-haletos, ligando fortemente os elétrons metálicos. Conseqüentemente, os elétrons não estão disponíveis para a condução e, então, a condutância é próxima à dos sais puros. Há também aqueles metais cujo comportamento é intermediário, como os lantanídeos, onde a condutância do sal aumenta com a adição do respectivo metal /33/.

De modo geral, os haletos fundidos dissolvem pequenas quantidades de óxidos. As exceções são os fluoretos fundidos: um óxido de um metal é dissolvido no fluoreto do mesmo metal, em quantidades muitas vezes consideráveis (5-10 %) /33/. Esta propriedade dos fluoretos fundidos possibilitou o desenvolvimento da eletrólise da alumina na criolita, para a obtenção do alumínio primário, devido à alta solubilidade da alumina em criolita fundida: ca. 10 % /37/.

2.3.3. Termodinâmica dos Sistemas de Sais Fundidos

As propriedades termodinâmicas das misturas de sais fundidos são de grande importância nas aplicações práticas desses sistemas. Para a eletrólise de sais fundidos, são importantes as energias livres de formação dos compostos e de mistura, suas correspondentes entalpias, capacidades térmicas, pressões de vapor e tensões superficiais, dentre outras.

2.3.3.1. A Atividade Termodinâmica em Sistemas de Sais Fundidos

É necessário apresentar algumas definições /33/:

- Sistema Binário Simples: mistura de dois sais com um íon em comum; exemplos: NaCl + KCl, NaCl + NaF. A concentração do íon comum permanece constante, enquanto que as concentrações dos outros variam.

Analogamente, existem sistemas ternários ou de mais componentes, todos com um íon comum.

- Sistemas Recíprocos: dois sais que não possuam nenhum íon em comum; exemplo: NaCl + KF. A concentração de todos os íons varia com a alteração da composição dos sais da mistura. Também existem sistemas recíprocos com mais de dois componentes.

Comparando os sistemas de sais fundidos com outros líquidos, observa-se que as Leis de Raoult e Henry são obedecidas em uma maior faixa de concentrações /31,35,36/.

$$\text{Lei de Raoult: } a_1 = x_1 \text{ (atividade = fração molar)} \quad (\text{XXII}),$$

onde o índice 1 se refere ao solvente.

$$\text{Lei de Henry: } a_2 = \gamma_2^\circ \cdot x_2 \quad (\text{XXIII}),$$

onde γ_2° é o coeficiente de atividade para diluição infinita do soluto 2.

Portanto, no caso mais geral, a Lei de Raoult vale para o solvente na mesma faixa de composições onde a Lei de Henry é válida para o soluto, ou seja, quando o soluto está diluído.

As misturas binárias de sais fundidos podem apresentar comportamentos ideais ou não ideais, com relação à variação das atividades dos constituintes com a composição.

As misturas ideais são geralmente encontradas no caso de dois sais, com íons monovalentes, existindo um íon comum /33,36/. Como a energia de um fundido iônico é devida à somatória das interações entre os íons, sendo mais importantes aquelas entre os íons mais próximos, a alteração resultante da substituição de um dos íons por outro semelhante não irá causar efeitos energéticos /33,35,36/.

A solução resulta em não ideal no caso em que os íons são diferentes nos dois sais e, principalmente, quando dois dos íons tendem a se associar preferencialmente, ou ainda quando apresentam valências diferentes.

O desvio da idealidade pode ser /38/:

(i) Negativo: geralmente ligado a associações preferenciais e formação de íons complexos

(ii) Positivo: quando um sal de um íon alcalino, altamente iônico, é adicionado a outro covalente, o campo eletrostático vai distorcer o caráter covalente do último.

A figura 9 ilustra o comportamento da atividade com a composição para as misturas ideais e não ideais (desvio positivo e negativo).

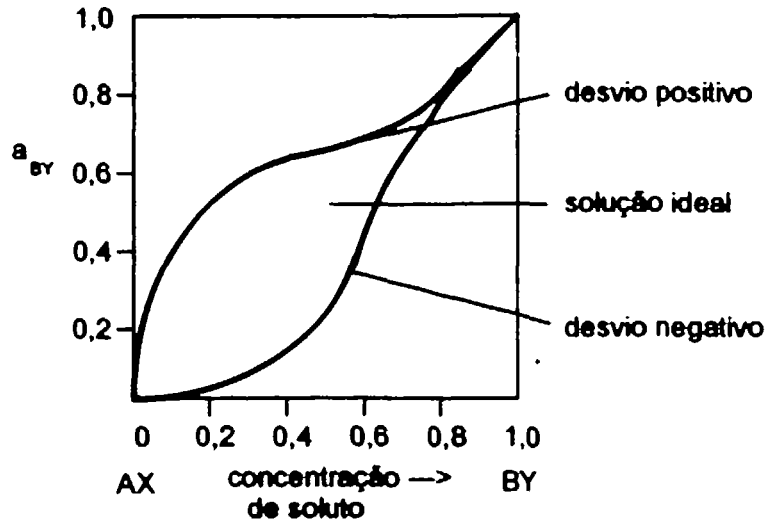


Figura 9. Desvios da idealidade nas atividades de uma mistura hipotética de sais fundidos.

Para uma solução binária de sais fundidos ideal $AX + BX$, Temkin postulou que há completa ionização e que os íons estão distribuídos em dois reticulados interpenetrados: catiônico e aniônico /33,35,36/. Para íons semelhantes, a variação de entalpia na mistura é nula ($\Delta H_{mix} = 0$). Portanto, teremos:

$$\bar{\Delta G}_{AX} = RT \ln a_{AX} = -T\bar{\Delta S}_{AX}$$

onde $\bar{\Delta G}_{AX}$ é a energia livre molar parcial relativa e $\bar{\Delta S}_{AX}$ é a entropia correspondente. A partir de considerações de termodinâmica estatística, obtem-se:

$$\bar{\Delta S}_{AX} = -R (\ln x_{A^+} + \ln x_{X^-}) \quad (\text{ideal})$$

A atividade do sal AX é então dada por:

$$a_{AX} = x_{A^+} \cdot x_{X^-} \quad (\text{XXIV})$$

Para o caso onde X^- é o único ânion presente:

$$a_{AX} = x_{A^+} \cdot 1 = x_{AX} ,$$

ou seja, a atividade do sal AX na mistura é a própria fração molar deste sal.

Para o caso onde todos os íons são diferentes entre si, $AX + BY$, teremos:

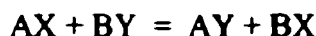
$$\begin{aligned}
 a_{AX} &= x_{A^+} \cdot x_{X^-} = x_{AX} \cdot x_{AX} = (x_{AX})^2 \\
 a_{BY} &= x_{B^+} \cdot x_{Y^-} = x_{BY} \cdot x_{BY} = (x_{BY})^2 \\
 a_{AY} &= x_{A^+} \cdot x_{Y^-} = x_{AX} \cdot x_{BY} \\
 a_{BX} &= x_{B^+} \cdot x_{X^-} = x_{BY} \cdot x_{AX}
 \end{aligned}
 \tag{XXV}$$

Assim, para uma mistura de 50 moles% de AX em BY, as atividades serão 0,25 para todos os pares iônicos possíveis.

Agora, caso as valências sejam diferentes nos dois sais, digamos AX + BY₂:

$$a_{BY_2} = x_{B^+} \cdot x_{Y^-}^2 \tag{XXVI}$$

As relações de Temkin são válidas para sistemas ideais. Quando a solução de sais fundidos tem comportamento não ideal, as frações molares devem ser multiplicadas pelo coeficiente de atividade γ para obter-se as atividades. Para um sistema recíproco, Flood considerou a reação:



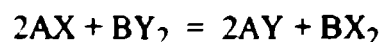
A variação de energia livre padrão desta reação ΔG° corresponde a uma função de excesso à ideal (ou seja, o desvio) e vai permitir o cálculo de γ :

$$\ln \gamma_{AX} = x_{B^+} \cdot x_{Y^-} \cdot \Delta G^\circ / RT$$

sendo válida para íons de igual carga. Caso contrário, a substituição das frações molares pelas frações equivalentes (N') é necessária:

$$\ln \gamma_{AX} = N'_B \cdot N'_Y \Delta G^\circ / RT \quad ;$$

e, para a equação:



teremos:

$$\begin{aligned}
 N'_{A^+} &= n_{A^+} / n_{A^+} + 2n_{B^+} \\
 N'_{B^+} &= 2n_{B^+} / n_{A^+} + 2n_{B^+} \\
 N'_{X^-} &= n_{X^-} / n_{X^-} + n_{Y^-}
 \end{aligned}
 \tag{XXVII}$$

Embora ocorra desvio da condição ideal na maioria dos sistemas de sais fundidos, este é, em geral, menor que 20% /39/; portanto, as atividades de Temkin são satisfatórias na maioria das misturas de sais fundidos.

2.3.3.2. Fusão de Misturas de Sais Fundidos

A introdução de um soluto acarreta uma diminuição no ponto de fusão do solvente, segundo a equação /33/:

$$\ln a_s(T) = \frac{-\Delta H_f^\circ}{R} (1/T - 1/T^\circ) \quad (\text{XXVII})$$

onde os índices "o" são relativos ao solvente puro, ΔH_f° é a entalpia de fusão e a_s , a atividade do solvente. Para o caso de soluções diluídas, o abaixamento do ponto de fusão é dado por:

$$(T - T^\circ) = \nu_i R(T^\circ)^2 \cdot x / \Delta H_f^\circ$$

com ν_i o número de íons por molécula de sal, não comuns aos do solvente, e x a fração molar do solvente.

Portanto, o abaixamento do ponto de fusão de uma mistura é proporcional à fração molar do solvente e ao número de íons estranhos introduzidos na solução.

2.3.3.3. Pressão de Vapor

A pressão de vapor varia com a temperatura segundo:

$$d \ln P / dT = \Delta H_{\text{vap}} / RT^2 \quad (\text{XXVIII})$$

onde ΔH_{vap} é a variação de entalpia na vaporização do sal.

A variação da pressão de vapor com a composição de uma mistura de sais fundidos depende da atividade do componente:

$$P_i / P_i^\circ = a_i = \gamma_i x_i \quad (\text{XXIX})$$

onde P_i° é a pressão de vapor do componente puro e P_i , a pressão na mistura. O valor de P_i° pode ser determinado baseando-se na reação $(i)_{(l)} \leftrightarrow (i)_{(g)}$, pela relação:

$$RT \ln P_i^\circ = -\Delta G^\circ_{\text{vap}} = -\Delta H^\circ_{\text{vap}} + T\Delta S^\circ_{\text{vap}}$$

2.3.3.4. Diagrama de Fases de Sistemas de Sais Fundidos

A regra das fases de Gibbs afirma que, em pressão constante, para C componentes, o número de graus de liberdade F para a coexistência de P fases é:

$$F = C + 1 - P$$

Em composição e temperatura constantes ($F=0$), o número máximo de fases que podem coexistir com 2 componentes ($C=2$) é $P=3$. Este ponto invariante corresponde ao eutético de um diagrama binário (E), onde a fase líquida está em equilíbrio com duas fases sólidas. Existem outros tipos de diagramas de fases para misturas binárias de sais fundidos, desde os mais simples, onde há completa solubilidade sólida e líquida, até aqueles em que ocorre a formação de vários compostos intermediários /33/. As figuras 10, 11 e 12 mostram alguns exemplos para os diagramas tipo eutético simples, mistura simples com miscibilidade total no estado sólido e diagramas complexos com compostos intermediários.

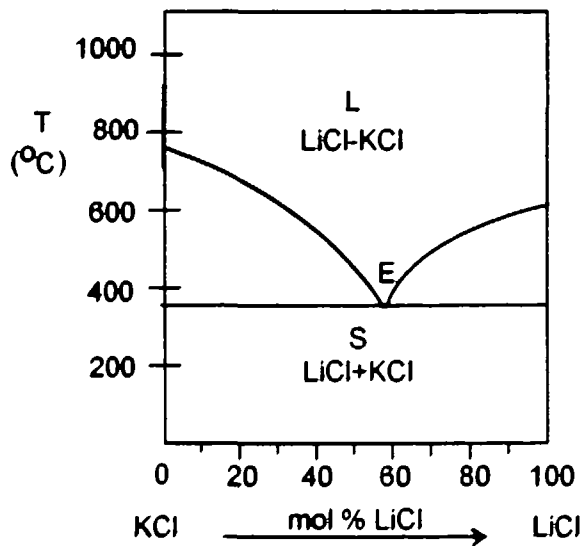


Figura 10. Diagrama de fases tipo eutético simples

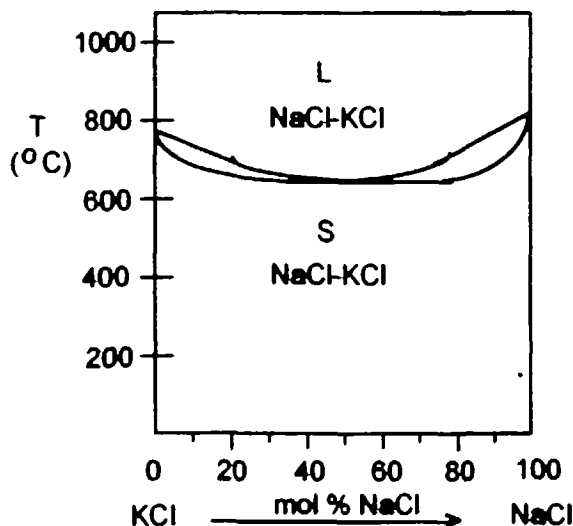


Figura 11. Diagrama de fases tipo mistura simples com miscibilidade total no estado sólido

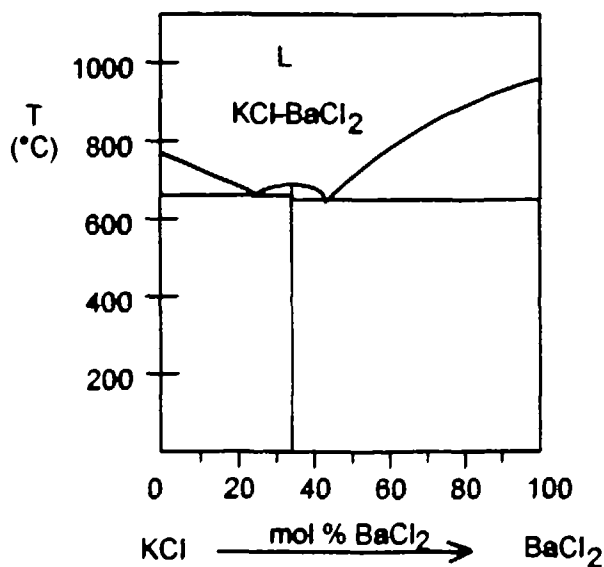


Figura 12. Diagrama de fases complexo

Os diagramas ternários (figura 13) podem ser vistos como a união de 3 diagramas binários. Em lugar da linha "liquidus", apresentam planos: os eutéticos podem ser binários ($F=1$, $P=3$) ou ternários ($F=0$, $P=4$). Normalmente, os diagramas ternários são representados pela projeção ortogonal no plano das composições, sendo as temperaturas dadas na forma de curvas de nível.

Os diagramas de fase são muito importantes para prever o comportamento de um sal fundido com a adição de outro, em relação a pontos de fusão e formação de complexos, que influenciam em propriedades como condutividade elétrica e tensão superficial.

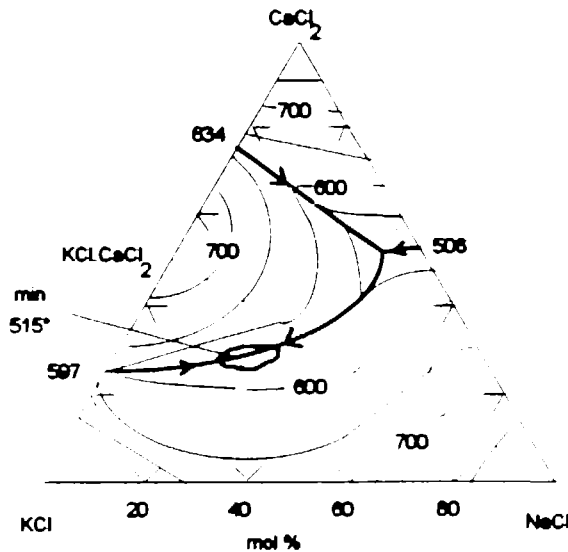


Figura 13. Diagrama ternário.

2.3.4. Eletrólise de Sais Fundidos

A eletrólise em sistemas de sais fundidos não difere substancialmente da eletrólise em sistemas aquosos. As principais diferenças estão relacionadas com a alta temperatura.

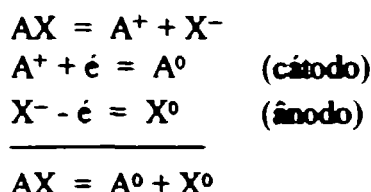
Os potenciais de oxidação e redução do solvente estabelecem limites para as reações de transferência de elétrons [31]. A amplitude entre estes potenciais está relacionada com a energia livre de formação do solvente na temperatura considerada, de acordo com a equação (II). Da mesma forma, a força eletromotriz relaciona-se com a energia livre de formação do soluto, ou a energia livre da reação da célula. Como a amplitude de potenciais (ou potencial de decomposição) E° do solvente é, em geral, maior para os sais fundidos do que para a água, resulta que é possível, em meio de sais fundidos, eletrodepositar metais a partir de compostos mais estáveis termodinamicamente do que a água.

O potencial padrão da célula (E°) varia com a temperatura da mesma forma que ΔG° , mas em sentido oposto, ou seja:

$$d(\Delta G^\circ/T)/d(1/T) = \Delta H^\circ$$

Como a decomposição de um composto é endotérmica ($\Delta H^\circ > 0$), ΔG° diminui com a temperatura, e então E° torna-se menos negativo com o aumento da temperatura, o que traduz-se em menor voltagem teórica da célula.

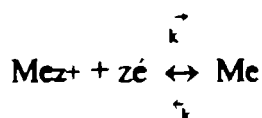
O potencial reversível da célula torna-se mais negativo com a diminuição das concentrações dos ions envolvidos na reação da célula. Assim, para a decomposição de um sal fundido (soluto):



$$E_{\text{cél}} = E^\circ_{\text{cél}} - RT \ln a_A \cdot a_X / a_{AX}$$

Então, quanto menor a_{AX} do soluto, mais negativo será E , já que os produtos anódico e catódico são liberados em atividades unitárias.

As altas temperaturas envolvidas na eletrólise de sais fundidos resultam em um efeito principal: aumento da densidade de corrente de troca (i_0). A densidade de corrente de troca é uma medida da velocidade da reação de transferência de elétrons no eletrodo. Considerando a reação /29/:



$$\overset{\leftarrow}{i} = zFkC_{Me}$$

$$\vec{i} = zFkC_{Me_{z+}} \quad ; \quad k = k^0 \exp(-\Delta G/RT)$$

$$\text{No equilíbrio: } \overset{\leftarrow}{i} = \vec{i} = i_0$$

Portanto, i_0 depende das constantes de velocidade k e k^+ , que aumentam com a temperatura exponencialmente. Conclui-se que, em altas temperaturas, como no caso dos sais fundidos, i_0 tende a ser elevado, o que significa alta velocidade de transferência de elétrons. Através da equação de Butler-Volmer (X), observa-se que, em valores de i_0 elevados, a sobretensão de ativação η_A é menor, para uma mesma densidade de corrente i . De fato, os valores de i_0 para os sais fundidos variam na faixa 65-145 mA/cm² /40/, o que implica em sobretensão de ativação praticamente nula. O potencial de eletrodo nos sais fundidos está, então, virtualmente no equilíbrio, se considerarmos apenas a transferência de cargas.

Na eletrolise de misturas de sais fundidos pode ocorrer polarização de concentração devido ao atraso na difusão dos íons em direção aos eletrodos, gerando uma densidade de corrente limite para o processo /40/. Adicionalmente, na eletrodeposição de metais sólidos, ocorre uma polarização de cristalização de baixo valor.

Nos casos onde há evolução de gás anódico, a recombinação dos átomos adsorvidos no eletrodo pode gerar uma polarização de ativação considerável. Em especial, para sistemas contendo oxigênio (óxidos+fluoretos), com ânodos de grafite, onde o gás anódico é CO/CO₂, a polarização é devida a reações intermediárias, podendo ser descrito pela equação de Tafel (XI) /40/.

O componente de maior contribuição para o aumento da fem de uma célula de sais fundidos é a polarização de resistência, devido, principalmente, à queda ôhmica no eletrólito. As altas correntes envolvidas em células industriais provocam um grande aumento na tensão total, acarretando um maior consumo energético.

Um fenômeno típico em eletrolise de sais fundidos, que também desloca o potencial da célula do equilíbrio, é chamado de efeito anódico /37,40-42/. Consiste basicamente no bloqueio da superfície do ânodo por um filme de gás de alta resistência elétrica. Operacionalmente, observa-se um aumento súbito da tensão da célula, acompanhado de queda da corrente. O eletrólito não molha o ânodo, pois é deslocado pelo filme de gás; surgem numerosos pequenos arcos elétricos entre o banho e o ânodo.

Os mecanismos para a ocorrência do efeito anódico não estão completamente estabelecidos. Entretanto, pode estar relacionado com algumas das possíveis causas, apresentadas a seguir, variando para diferentes eletrólitos:

a) A presença de camadas isolantes de material sólido em porções da superfície do ânodo: aumenta a densidade de corrente nas outras regiões não cobertas, provocando um superaquecimento localizado: assim, o eletrólito pode ser vaporizado, formando um filme de gás que inicia o efeito anódico.

O material sólido pode ser algum composto formado na superfície, constituintes insolúveis que migraram e aderiram sobre o ânodo, ou ainda a solidificação do próprio eletrólito sobre o ânodo. Portanto, com o objetivo de minimizar o efeito anódico, a temperatura do eletrólito não deve ser excessivamente alta ou baixa.

b) A Baixa molhabilidade do eletrólito sobre o eletrodo, ou seja, ângulos de molhabilidade elevados, tende a agravar o efeito anódico. Substâncias tenso-ativas atuam de forma a reduzir o problema.

c) A atração eletrostática das bolhas de gás, carregadas negativamente, tende a mantê-las aderidas ao ânodo.

d) O esgotamento do ânion a ser oxidado junto à superfície do ânodo: tende a elevar o potencial anódico, o qual pode aumentar até o nível referente à oxidação de outro ânion presente; na sequência, o potencial alcança valores para a abertura de arcos elétricos (~40 V). Como resultado, em eletrolise de

haletos com ânodos de carbono, formam-se haletos de carbono, provocando o desgaste do ânodo. O esgotamento do ânion pode ser causado pela densidade de corrente excessiva, não sendo acompanhada pela difusão dos íons para o ânodo.

Pode-se definir uma densidade de corrente crítica i_{cr} como sendo a máxima densidade de corrente possível, antes do aparecimento do efeito anódico. Quanto maior i_{cr} , menos susceptível ao efeito anódico é o eletrólito.

É importante minimizar-se o efeito anódico, pois causa um consumo elevado de energia não produtiva, ocasionando ainda perdas excessivas por vaporização de eletrólito e consumo do ânodo.

Em adição ao processos de polarização, em eletrólise de sais fundidos existem outros que despolarizam os potenciais catódico ou anódico /40/:

a) Dissolução do metal depositado no eletrólito, formando soluções metálicas ou compostos de menor valência e sub-compostos.

b) Interação do metal com o material do eletrodo, formando ligas ou intermetálicos.

c) Interação dos gases anódicos com o eletrólito, formando compostos de maior valência, ou se dissolvendo.

d) Interação dos gases anódicos com o material do ânodo, formando compostos.

e) Interação entre os produtos anódico e catódico, difundidos a partir dos eletrodos, favorecido pela alta temperatura dos sais fundidos.

Enfim, a tensão total numa célula é dada por:

$$E = E^{\circ} + \eta - \Delta$$

onde:

E° - potencial de decomposição de equilíbrio

η - sobretensões existentes

Δ - valores de despolarização existentes

Além dos aspectos citados, o material da célula pode influir significativamente nos processos de eletrólise em sais fundidos. Cadinhos metálicos e cerâmicos sofrem, freqüentemente, ataque ou são dissolvidos pelos sistemas de sais fundidos, em especial os fluoretos; a introdução de novos íons ao sistema pode alterar o equilíbrio eletroquímico, contaminando ou dificultando o depósito metálico /31/.

2.3.5. Aplicações dos Sais Fundidos

O campo de aplicações para os sais fundidos é bastante vasto. A eletrólise de sais fundidos é, indubitavelmente, a utilização em maior escala desses sistemas. Praticamente toda a produção mundial de alumínio advém do processo de eletrólise de alumina dissolvida em criolita fundida (Na_3AlF_6). Outros metais extensivamente obtidos por eletrólise ígnea são o magnésio, sódio e mischmetal. A eletrólise em meio de sais fundidos permite ainda obter metais incomuns, como os metais refratários (Zr, Ta, Nb, Mo, W) e metais reativos (terras-raras, Li, Be, Ca, U, Th, Pu).

Outras aplicações dos sistemas de sais fundidos são /33,43-47/:

- a) Reações químicas: os sais fundidos são utilizados com espécies reativas (dissolução de óxidos ou reações recíprocas ou de deslocamento), como solventes para reações, inclusive orgânicas, e como meios catalíticos.
- b) Banhos de galvanização: para revestimento eletrolítico de substratos metálicos.
- c) Refino eletrolítico de metais.
- d) Tratamentos térmicos de metais: aços em banhos de nitratos fundidos.
- e) Baterias: sistemas Li-LiCl em solventes fundidos e nitratos de Li e K.
- f) Fluidos refrigerantes: fluoretos, em reatores nucleares.
- g) Meios de armazenamento de calor: fluoretos de alta entalpia de fusão por unidade de massa e de volume.
- h) Células de combustível: carbonatos de Li e K.
- i) Reprocessamento de elementos combustíveis de reatores rápidos.

CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1. INTRODUÇÃO

O presente trabalho inicia as pesquisas em um campo ainda não explorado no Brasil: a eletrodeposição de metais de terras-raras em sais fundidos. Conseqüentemente ao caráter inédito do trabalho, todo o equipamento e procedimentos utilizados foram desenvolvidos no próprio Instituto. Mais além, foi montada uma estrutura para as operações, englobando desde a conversão da matéria prima ao material de partida, até a obtenção do produto metálico e sua estocagem. Para as etapas de caracterização química e fabricação de componentes, aproveitou-se da estrutura já existente no Instituto.

Neste capítulo, é detalhado o caminho seguido para o desenvolvimento do processo. São apontadas várias considerações relacionadas com as propriedades dos metais de terras-raras e dos sais fundidos, de forma a justificar as configurações dos equipamentos utilizados, como também os procedimentos adotados.

3.2. CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES

Entre os metais de terras-raras, o cério apresenta as melhores condições para iniciar-se as pesquisas em eletrodeposição em sais fundidos, devido principalmente à:

- a) Disponibilidade de matéria prima no mercado nacional.
- b) Ponto de fusão mais baixo (804°C) dentre os metais de terras-raras /48/.

Devido à alta reatividade com o oxigênio do ar, os metais de terras-raras são preferivelmente obtidos na forma massiva ou fundida, pois minimiza-se a área superficial para a oxidação. A forma massiva é conseguida através da solidificação do metal líquido; portanto, é desejável eletrodepositar o metal no estado líquido. A temperatura de eletrodeposição é, então, limitada ao mínimo pelo ponto de fusão do metal considerado. Conclui-se que a eletrodeposição de Ce líquido possibilita a menor temperatura de operação, em relação às demais

terras-raras. As vantagens da baixa temperatura da eletrodeposição de Ce em sais fundidos são:

(i) Menor ataque corrosivo dos sais fundidos sobre os materiais da célula; menor requisito de materiais.

(ii) Menor potência de operação referente à manutenção da temperatura de trabalho.

Outro aspecto fundamental é a escolha do eletrólito a ser utilizado. Existem duas possibilidades principais: cloretos e fluoretos com óxido dissolvido. A opção pelos cloretos será justificada adiante.

Portanto, o processo adotado pode ser sintetizado como: eletrodeposição de cério líquido, a partir de cloreto de cério dissolvido em mistura equimolar dos cloretos de sódio e potássio fundida. O fluxograma global do processo, desde o hidróxido de Ce (matéria prima) até os lingotes de Ce metálico (produto final), é mostrado na figura 14.

3.3. ELETRÓLITO PARA PRODUÇÃO DE CÉRIO METÁLICO

Um processo de eletrólise ígnea para a recuperação de um metal necessita ser conduzido em um eletrólito adequado, de forma a ser viável tecnicamente. Os requisitos do eletrólito para a eletro-obtenção de Ce metálico líquido estão relacionados a seguir /11,16,38,49-51/:

R1) Estabilidade como líquido iônico acima da temperatura de fusão do Ce (804°C).

R2) Ponto de fusão menor em pelo menos 100°C. em relação ao ponto de fusão do Ce.

R3) Alta condutividade elétrica (térmica).

R4) Baixa viscosidade.

R5) Baixa tensão superficial.

R6) Baixa densidade.

R7) Baixa pressão de vapor.

R8) Pequena solubilidade para o Ce metálico.

R9) Baixo caráter higroscópico.

R10) Facilidade de preparação e purificação.

R11) Baixa corrosão dos materiais da célula.

R12) Baixo custo.

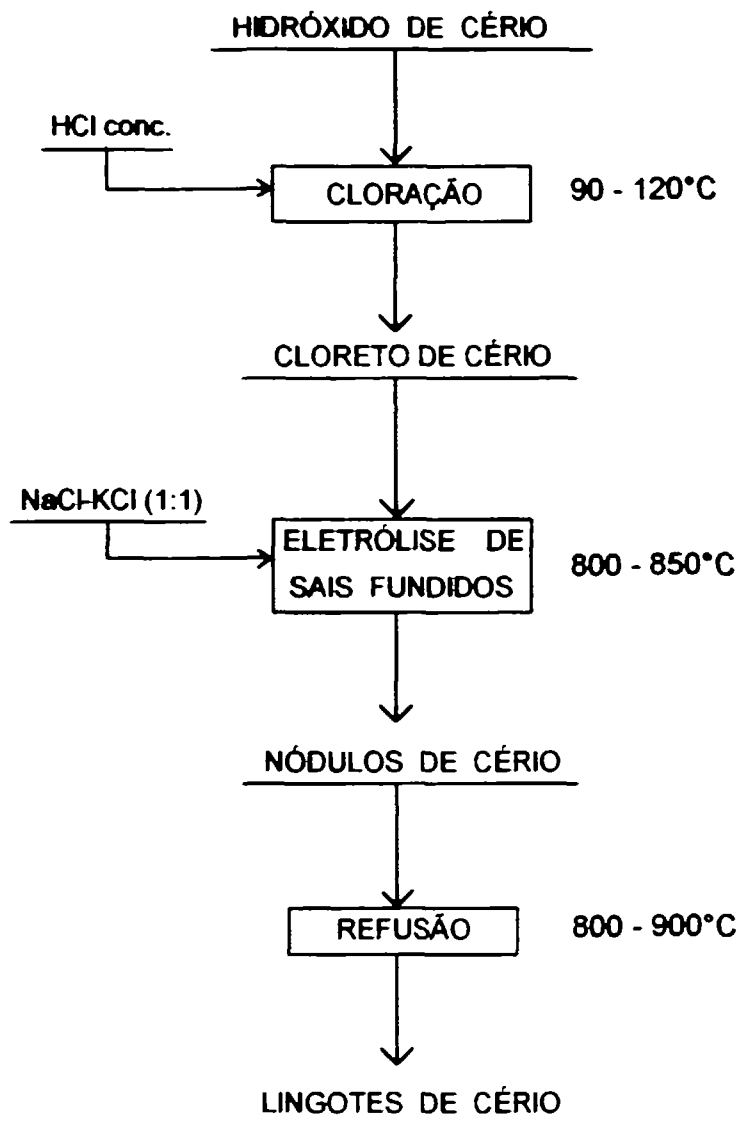


Figura 14. Fluxograma global do processo.

Além destas características desejáveis (R1 a R12), os sais utilizados como componentes do sistema fundido devem ser mais estáveis termodinamicamente que os componentes de cério, para que estes últimos sejam reduzidos preferencialmente.

Como nenhum eletrólito dispõe deste conjunto de características; o que se busca é otimizar o sistema fundido de forma a apresentar a maior parte das propriedades satisfatórias.

Dentre as várias possibilidades, os haletos fundidos são os que reúnem a maior parte das características citadas /50,52-54/, já que outras categorias de

sais fundidos, como nitratos, sulfatos e carbonatos, apresentam, em geral, baixa faixa de potenciais úteis e/ou são muito corrosivos /38,52/.

Entre os haletos, os cloretos e fluoretos são os mais empregados na eletrodeposição de metais. Os cloretos são mais vantajosos segundo os itens R2 a R6, R8, R10 a R12; os fluoretos são superiores nas propriedades R1, R7 e R9.

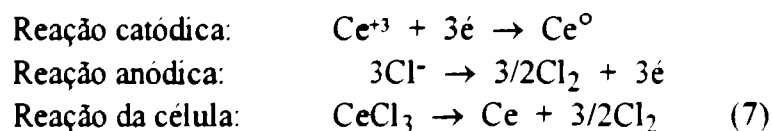
Brometos e iodetos são de difícil preparação e muito higroscópicos, devido ao tamanho do ânion; tendem a sofrer hidrólise, formando oxi-haletos (AOX) e óxidos /49/, embora a solubilidade do Ce metálico nestes sais fundidos seja reduzida, comparada a fluoretos e cloretos /8/.

Aparentemente, os cloretos são superiores em maior número de características desejáveis para um eletrólito. Entretanto, a estabilidade como líquido iônico (R1), a baixa pressão de vapor (R7) e o baixo caráter higroscópico (R9) são propriedades de grande importância para o processo de eletrodeposição. Outro fator favorável aos fluoretos como solvente é a maior solubilidade dos óxidos de terras-raras, que podem ser utilizados como soluto /9/, economizando assim a etapa de fluoração da matéria prima. No caso dos cloretos, a matéria prima (óxidos ou hidróxidos de terras-raras) deve ser convertida a cloretos de terras-raras (soluto), que são solúveis no banho.

Considerando todos os fatores citados, a opção pelos cloretos fundidos como eletrólito, no presente trabalho, obedeceu a seguinte seqüência de prioridades:

- 1ª) Custo mais baixo.
- 2ª) Facilidade de preparação do cloreto de cério.
- 3ª) Menor ataque corrosivo dos materiais da célula.
- 4ª) Menor densidade, tensão superficial e viscosidade, em relação aos fluoretos.

Selecionando o sistema de cloretos fundidos, o soluto é CeCl_3 anidro; as possíveis reações que ocorrem na eletrólise do CeCl_3 são /9,55/:



O gás anódico é, então, principalmente cloro.

Outras reações secundárias são possíveis:

a) Co-redução catódica de outros cátions, como cátions do solvente (metais alcalinos) /9,10,56,57/, H^+ proveniente de moléculas de água retidas /10-12,56,57/, outras terras-raras e outros cátions metálicos /12/.

b) Oxidação de outros ânions, como OH^- (água), O^{2-} (ion óxido) ou impurezas aniônicas /53,58,59/.

c) Reações cíclicas de oxidação-redução: $\text{Ce}^{4+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ /10,56/.

Além das reações eletroquímicas, podem ocorrer reações químicas, como: formação de oxi-cloreto ($CeOCl$) através da reação do cloreto com oxigênio ou umidade /8,49,50/; formação de sub-cloreto ($CeCl_2$) pela reação dos cloretos com o cério metálico depositado /8,49,50/; formação de íons complexos (p. ex. $3KCl \cdot 2CeCl_3$) /49,50/.

O resultado das reações secundárias é o aumento da viscosidade e prejuízo de outras propriedades do banho. A formação de sub-cloreto aumenta a solubilidade do metal no eletrólito, gerando perdas no rendimento.

O eletrólito não deve ser constituído apenas por $CeCl_3$, pois o ponto de fusão deste sal é muito alto ($802^\circ C$) /50/. Portanto, é necessário adicionar outros sais para abaixar o ponto de fusão e melhorar as propriedades físico-químicas e de transporte. Estes sais devem ser mais estáveis termodinamicamente que o $CeCl_3$, para que a deposição de Ce seja favorecida.

A análise das possibilidades pode ser facilmente visualizada através do Diagrama de Ellingham, $\Delta G^\circ_{\text{formação}} \times T$, para os cloretos (figura 15).

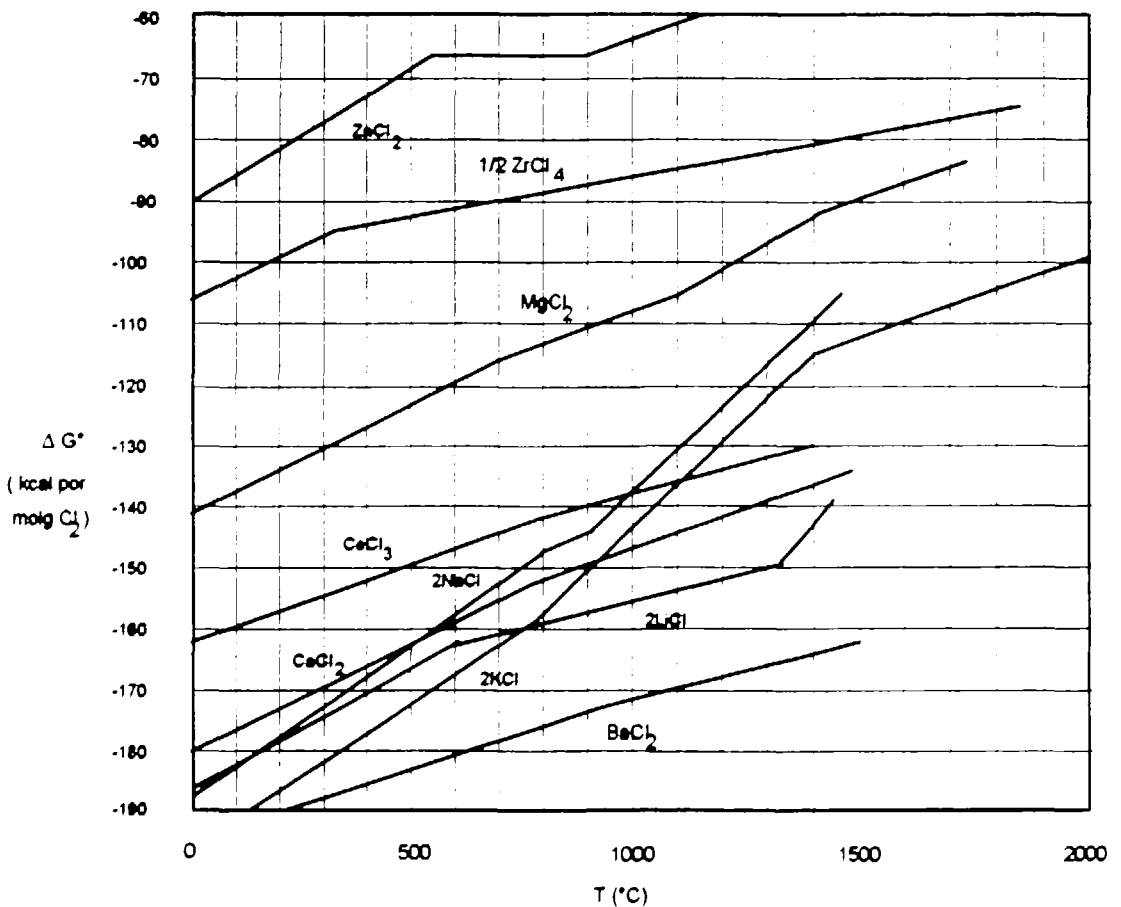


Figura 15. Diagrama de Ellingham para os cloretos.

O Diagrama de Ellingham permite a escolha dos componentes de uma mistura binária, terciária, etc /41,60/. Os sais cujas curvas situam-se abaixo daquela para o $CeCl_3$ são mais estáveis, e, então, os cátions não serão depositados preferencialmente, já que seus potenciais de deposição catódica serão proporcionalmente mais negativos.

Observa-se pelo diagrama que os sais possíveis para a conformação de uma solução eletrolítica com o $CeCl_3$ são cloretos de metais alcalinos e alcalinos terrosos. Os dois sistemas mais utilizados são LiCl-KCl e NaCl-KCl /8-13/.

A composição utilizada neste trabalho é o equimolar NaCl-KCl e o eletrólito empregado para a eletrodeposição de cério é $CeCl_3 + NaCl-KCl$, com variação do teor de $CeCl_3$. Embora o sistema LiCl-KCl apresente melhores propriedades de transporte e maior faixa de potenciais úteis /9,54,61,62/, o sistema NaCl-KCl tem menor custo. A tabela 5 mostra alguns valores de grandezas fundamentais das misturas fundidas LiCl-KCl, NaCl-KCl e do eletrólito fundido 40% $CeCl_3 + NaCl-KCl$, composição intermediária das empregadas no trabalho.

Tabela 5. Valores de algumas propriedades do eletrólito 40% $CeCl_3 + NaCl-KCl$ fundido e das misturas eutéticas LiCl-KCl e NaCl-KCl, a 800°C.

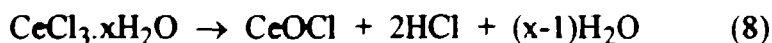
Mistura de Sais Fundidos	LiCl-KCl eutético	NaCl-KCl eutético	40% $CeCl_3$ + NaCl-KCl
Densidade (g/cm ³)	1,485	1,465	1,80
Tensão Superficial (dyn/cm)	101,45	102,30	88,60
Viscosidade (cp)	0,92	1,20	1,41
Ponto de Fusão (°C)	355	685	664
Condutância Específica ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$)	3,12	2,88	—
Pressão de Vapor (mmHg)	1,00	0,52	—

O cloreto de cério anidro ($CeCl_3$) utilizado é preparado em nossos laboratórios /63,64/, empregando como matéria prima hidróxido cérico 98%, fornecido pela Nuclemon Minerio-Química Ltda. As principais impurezas do $Ce(OH)_3$ são mostradas na tabela 6.

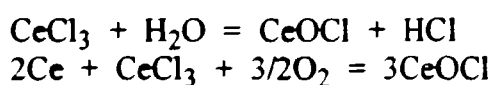
Tabela 6. Impurezas do $Ce(OH)_3$.

Elemento	% Massa	Elemento	% Massa
outras TR	2,00	Cr	<0,0045
Na	0,5 máx	Ni	<0,0045
Ca	0,05	Sb	<0,0045
Cl	0,05	Co	<0,0045
Fe	0,025	Mn	0,003
Si	0,006	Sn	<0,003
Pb	0,0045	V	<0,003
Mg	0,0045	B	<0,003
P	<0,15	Al	<0,002
Zn	<0,15	Bi	<0,0015
		Cu	<0,0015

O processo de preparação de $CeCl_3$ envolve a reação do $Ce(OH)_3$ com ácido clorídrico a quente em atmosfera inerte de arraste, seguida de secagem da solução resultante em bandejas de teflon. Em nenhum momento a temperatura deve exceder $135^\circ C$, caso contrário há a formação de oxiclreto pela hidrólise do sal, segundo /49/:



O oxiclreto $CeOCl$ (forma iônica CeO^+) também pode ser formado durante a eletrólise do sistema $CeCl_3 + NaCl-KCl$ fundido em presença de umidade ou oxigênio do ar /8-11,58,59,65/:



A presença de oxiclretos no eletrólito, no qual é essencialmente insolúvel, é prejudicial quanto à eletrólise, causando /8-11,55,59,65/:

- Aumento da viscosidade do banho eletrolítico.
- Aumento da resistividade do eletrólito.
- Aumento do ponto de fusão do eletrólito.
- Diminuição da eficiência de corrente e rendimento metálico.
- Aumento das impurezas no metal, especialmente oxigênio

contido

3.3.1. Preparação do Eletrólito $\text{CeCl}_3 + \text{NaCl-KCl}$

O eletrólito é preparado pesando-se em balança de pesos aferidos as devidas quantidades dos sais NaCl , KCl e CeCl_3 (Tabela 7). Os cloretos de Na e K utilizados são de grau PA. Os sais são rapidamente misturados, transferidos para a célula de eletrólise e deixados em estufa ($T = 85^\circ\text{C}$) antes da operação de eletrodeposição, para evitar sua hidratação.

Tabela 7. Quantidades pesadas dos sais do eletrólito para mistura (base: 2000g totais)

% CeCl_3	Massas (g)		
	CeCl_3	NaCl	KCl
30	647	663,5	846,5
40	800	527,8	672,2
50	1000	439,9	560,1

Os pontos de fusão das misturas foram determinados através de análise termo-diferencial (DTA), para teores de CeCl_3 de 10, 20, 30, 40 e 50% em peso em NaCl-KCl equimolar, bem como para NaCl e KCl puros. Os resultados encontram-se na tabela 8.

Tabela 8. Pontos de fusão de misturas $\text{CeCl}_3 + \text{NaCl-KCl}$.

Mistura/Sal	Ponto de Fusão ($^\circ\text{C}$)
NaCl	812
KCl	773
10% CeCl_3 em NaCl-KCl equimolar	664
20% CeCl_3 em NaCl-KCl equimolar	667
30% CeCl_3 em NaCl-KCl equimolar	664
40% CeCl_3 em NaCl-KCl equimolar	664
50% CeCl_3 em NaCl-KCl equimolar	671

O conhecimento da densidade do sal fundido é fundamental para a determinação do volume ocupado, e portanto da altura do nível do banho, após a fusão. Foi verificado experimentalmente o valor de densidade do eletrólito contendo 30% de CeCl_3 ; o valor determinado de $1,88\text{g/cm}^3$ está próximo ao descrito na literatura de $1,73\text{g/cm}^3$ /13/.

3.4. REQUISITOS DA CÉLULA DE ELETRÓLISE PARA METAIS DE TERRAS-RARAS PUROS

A configuração adequada para a célula de eletrólise ígnea de metais de terras-raras está necessariamente vinculada com as propriedades e estabilidade química desses elementos. Os haletos de terras-raras também exercem influência, já que constituem a carga ou material de partida da eletrólise.

As propriedades físico-químicas dos diversos metais e compostos de terras-raras são muito semelhantes, como pode ser observado na tabela 9.

A explicação da semelhança das propriedades encontra-se no preenchimento das sub-camadas internas 4f com elétrons, enquanto que as camadas mais externas permanecem as mesmas, conforme o número atômico cresce dentro do grupo dos lantanídeos /55,66/.

Tabela 9. Propriedades físico-químicas de alguns metais e compostos de terras-raras.

Metal/ Composto	Ponto de Fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)	Capacidade Térmica (cal/mol°C)	ΔH formação (cal/mol)	ΔH fusão (cal/mol)
La	920	6,17	6,65	—	2400
Ce	804	6,66	6,89	—	2200
Nd	1024	7,00	7,20	—	2400
Sm	1072	7,54	6,49	—	2600
CeCl ₃	802	3,97		-252800	12800
CeF ₃	1437	6,16	20,39	-416000	13500
LaCl ₃	852	3,85		-255900	13000
SmF ₃	1306	6,93		-405000	8000

Os metais de terras-raras são muito reativos, apresentando eletropositividade elevada e forte caráter redutor /25,55,66/. Reagem com diversos gases, como O₂, N₂ e halogênios, bem como carbono, água e ácidos. No estado líquido, os metais reagem com vários tipos de óxidos refratários, e outros metais, com formação de ligas. A reatividade dos metais de terras-raras diminui com o aumento do número atômico; o Ce é um dos mais ativos quimicamente.

Em vista da semelhança de propriedades dos metais e compostos de terras-raras, conclui-se que o desenvolvimento da eletro-obtenção de Ce em sais fundidos pode, em princípio, servir de base para Nd, La, Pr e etc.; os equipamentos e procedimentos adotados serão essencialmente os mesmos.

3.4.1. Equipamento Utilizado Para a Eletro-Obtenção de Cério

A figura 16 mostra um esquema geral do equipamento desenvolvido (reator eletrolítico), enquanto que a fotografia (figura 17) mostra uma vista completa do equipamento.

3.4.1.1. Célula Eletrolítica

Os cloretos fundidos, embora menos corrosivos que os fluoretos, podem atacar os materiais da célula eletrolítica, sendo mais severo o ataque quanto maior for a temperatura de operação /50,55/:

Um grafite de máxima densidade (menor porosidade) e máxima pureza, tipo MGU-1 da Carbone Lorena, foi empregado na confecção da célula eletrolítica por ser resistente ao eletrólito e por não incorporar impurezas indesejáveis ao produto metálico obtido. Na tabela 10 estão as principais impurezas do grafite utilizado, enquanto que na tabela 11 encontram-se as dimensões finais do cadinho de grafite (célula).

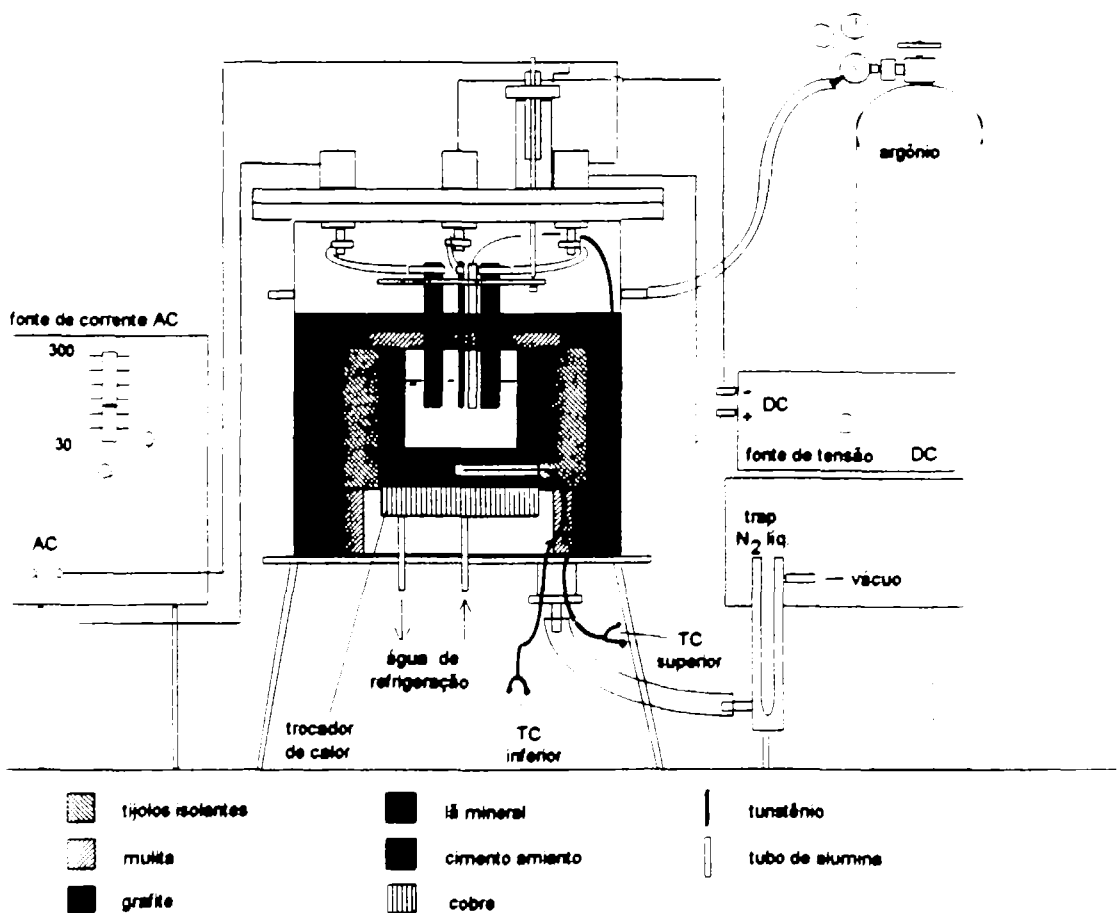


Figura 16. Reator eletrolítico.

Tabela 10. Impurezas do grafite da célula eletrolítica

Elemento	Al	Ti	Ni	Si	Cr	Zn	Na	Mn	Mg	S(%)
Teor (ppm)	60	50	15	5	5	<50	<50	<20	<20	0,149

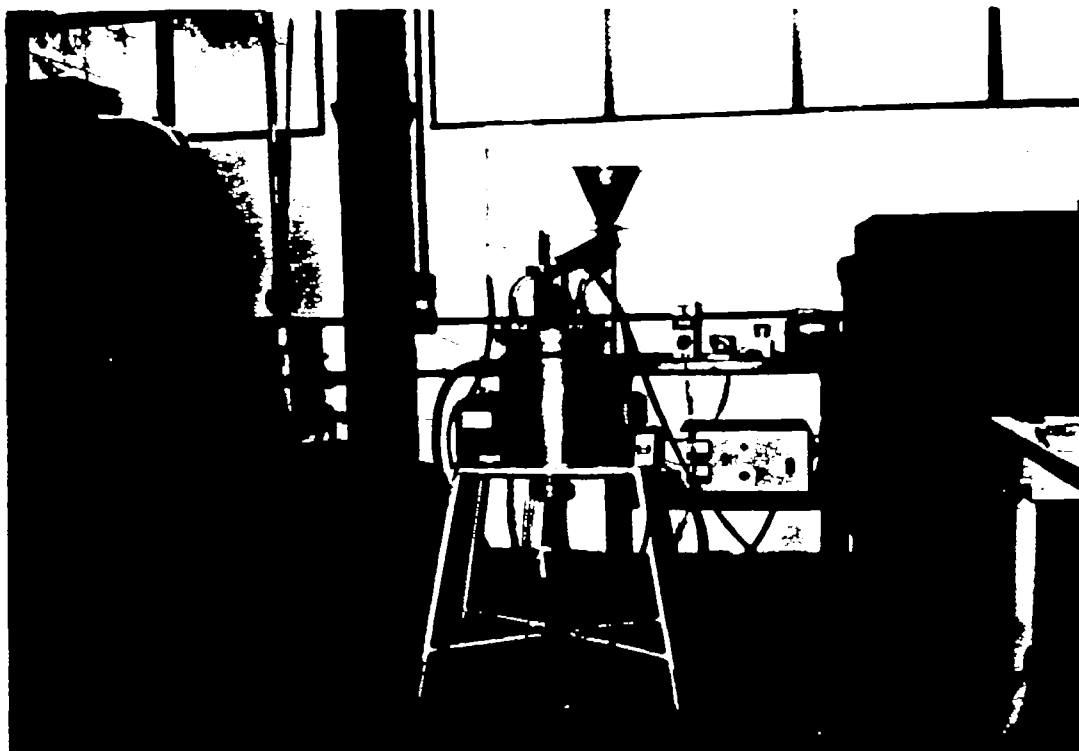


Figura 17. Vista geral do equipamento para eletrólise de sais fundidos.

Tabela 11. Dimensões do cadinho de grafite utilizado.

Diâmetro Interno	130mm
Diâmetro Externo	160mm
Altura Interna	130mm
espessura Lateral	15mm
Espessura Fundo	30mm
Volume Útil	65% vol. total
Capacidade (sal)	2000-2200g

A base do cadinho é perfurada radialmente, por onde é introduzido um termopar tipo K (chromel-alumel), designado termopar inferior, o qual é ligado a um multímetro digital para o registo. O cadinho dispõe ainda de uma tampa confeccionada em placas de malita e cimento amianto sobrepostas, de espessura 15mm cada.

A célula de grafite é acomodada no interior de uma câmara, capaz de manter uma atmosfera controlada, designada "câmara de eletrólise sob atmosfera controlada" (CEAC).

A CEAC tem a forma cilíndrica, com diâmetro interno de 300mm e altura interna de 400mm (figura 18). No fundo, há uma flange para a conexão do sistema de vácuo; também são soldadas duas conexões hidráulicas para um trocador de calor, sobre o qual o cadinho é colocado e cuja função é abordada mais adiante. A isolamento térmica do cadinho de grafite é feita com duas meias-camadas de refratário isolante aluminoso (classe 70% Al_2O_3 , para 1600°C), com 30mm de espessura (figura 19). A isolamento é completada com 25mm de fibra cerâmica, densidade 160kg/m³, resistente a 1250°C, junto às paredes internas da CEAC. A figura 20 é uma fotografia do interior da CEAC, mostrando o posicionamento do cadinho e isolamento refratário.

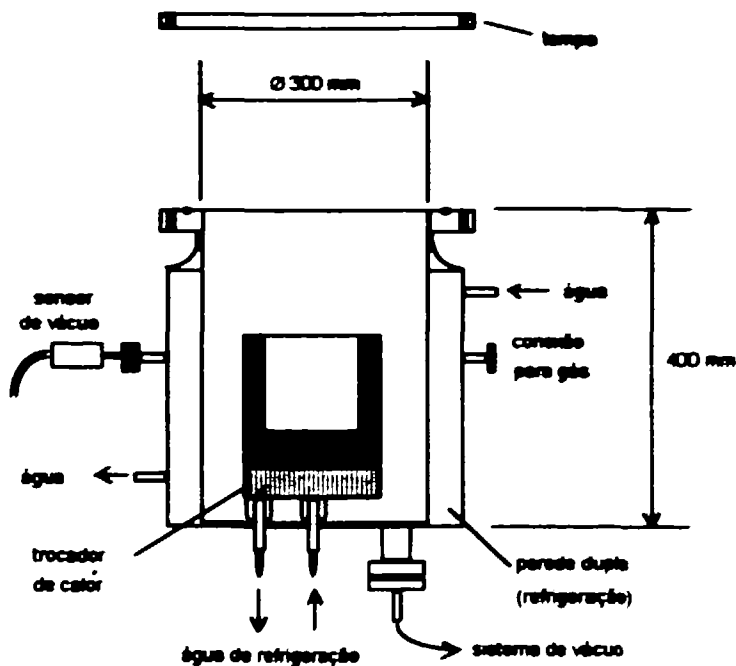


Figura 18. Esquema da câmara de eletrólise sob atmosfera controlada (CEAC)

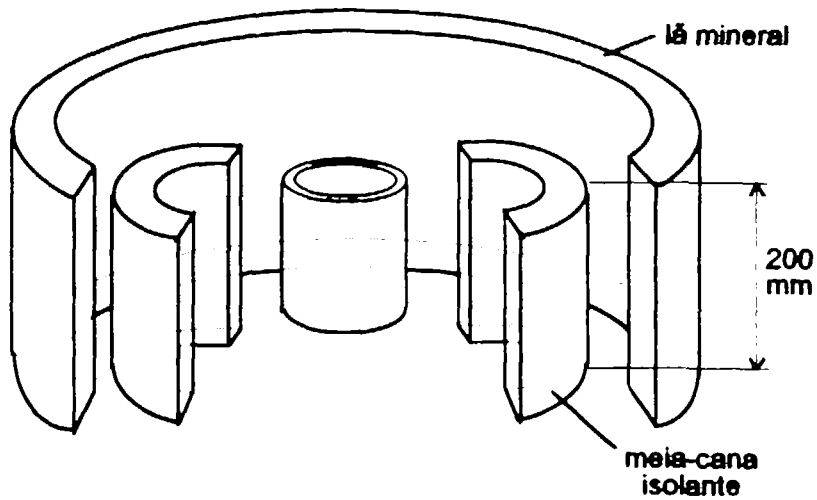


Figura 19. Sistema de isolamento refratária da célula.

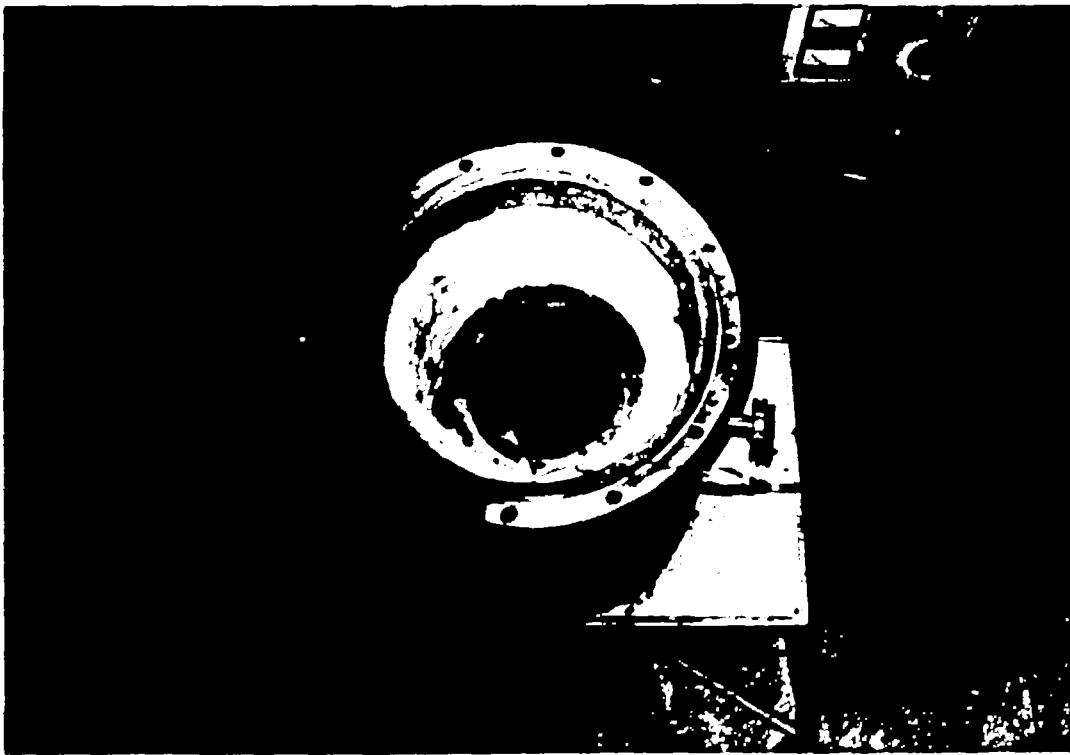


Figura 20. Posicionamento do cadinho e refratários no interior da CEAC.

Solidário à tampa superior da CEAC e adequadamente dispostos (figura 21), tem-se:

- a) Sistema acionador de eletrodos.
- b) Sistema de alimentação do eletrólito.
- c) Três condutores de alimentação elétrica dos eletrodos "lead-throughs" refrigerados a água.
- d) Visor centrado em vidro.

A figura 22 mostra o conjunto montado na tampa da CEAC.

A tampa da CEAC é fechada sobre um anel "o-ring", resultando na selagem do sistema. A parte lateral da CEAC tem parede dupla, por onde circula água de refrigeração, e também duas passagens, para injeção de gás inerte e fixação de sensor de vácuo.

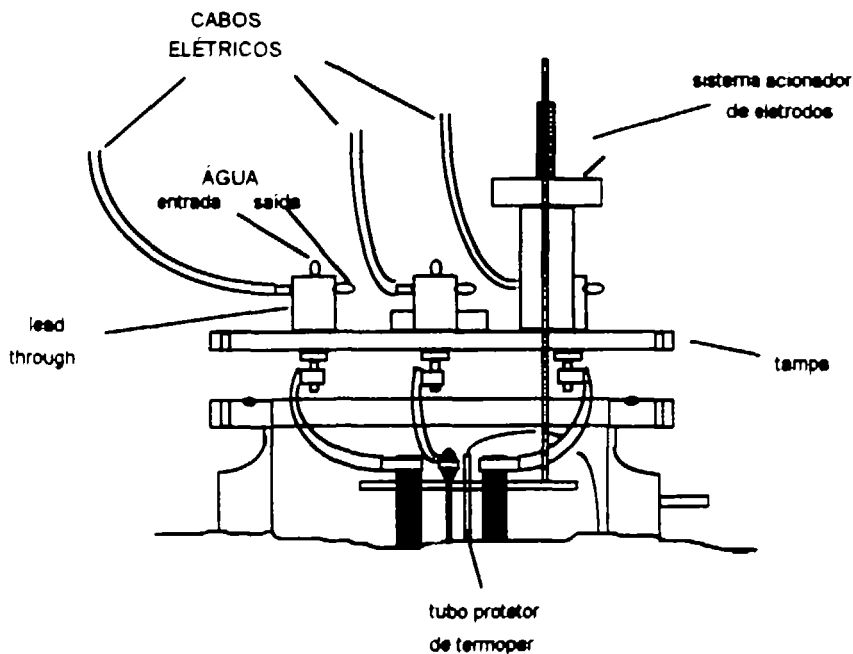


Figura 21. Sistemas de acionamento de eletrodos, de alimentação elétrica e de eletrólito.

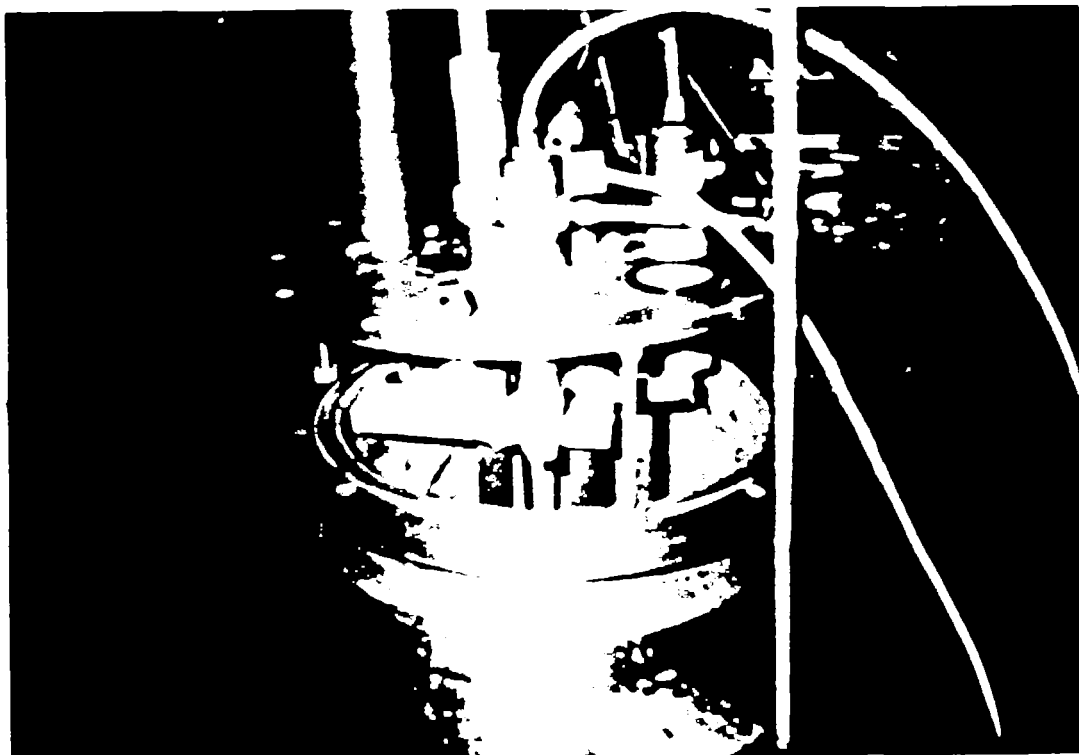


Figura 22. Vista da tampa da CEAC, mostrando os sistemas de acionamento de eletrodos, de alimentação elétrica e de soluto.

3.4.1.2. Eletrodos, Termopares e Conexões Elétricas

A CEAC possui três eletrodos: 2 ânodos e 1 cátodo (figura 23)

Os ânodos utilizados para a eletrólise de $\text{CeCl}_3 + \text{NaCl-KCl}$ são confeccionados com grafite de baixa porosidade e teor de impurezas (tabela 12), com diâmetro 25mm e comprimento 130mm. O grafite é inerte em cloretos fundidos e não reage com o principal produto anódico da eletrólise de cloretos, ou seja, Cl_2 . Caso o eletrólito contenha oxigênio, há a formação dos produtos CO e CO_2 .

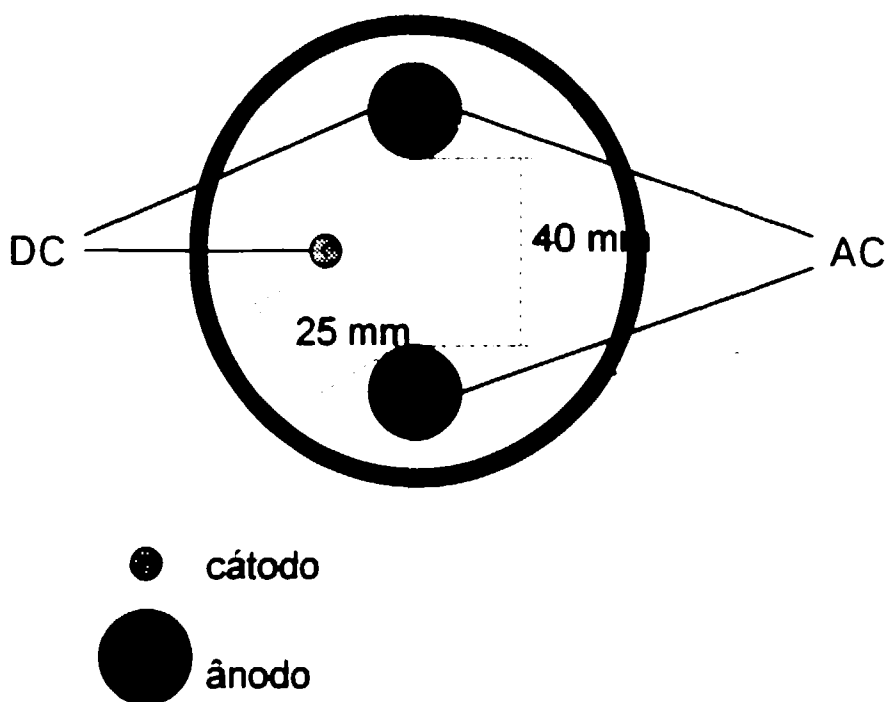


Figura 23. Disposição de eletrodos no cadinho de grafite da CEAC.

Tabela 12. Impurezas do grafite dos ânodos.

Elemento	Al	Ti	Si	Ni	Mn	Mg	Zn	Na	Cr	S(%)
Teor(ppm)	50	50	30	30	20	20	<50	<50	<5	0,043

O material selecionado para cátodo foi tungstênio puro em forma de barra cilíndrica, com diâmetro 5mm e comprimento 130mm. A opção por um material de cátodo inerte objetiva minimizar a contaminação do cério produzido, já que o cério, no estado líquido, forma ligas com todos os metais, com exceção dos metais refratários, além de ter alto "pickup" de carbono em contato com materiais carboníferos.

O controle de temperatura do processo é conseguido monitorando-se com um multímetro analógico um termopar revestido de alumina, posicionado próximo aos eletrodos e solidário à placa suporte dos mesmos. O conjunto de eletrodos e tubo protetor de termopar pode ser observado na [figura 24](#).

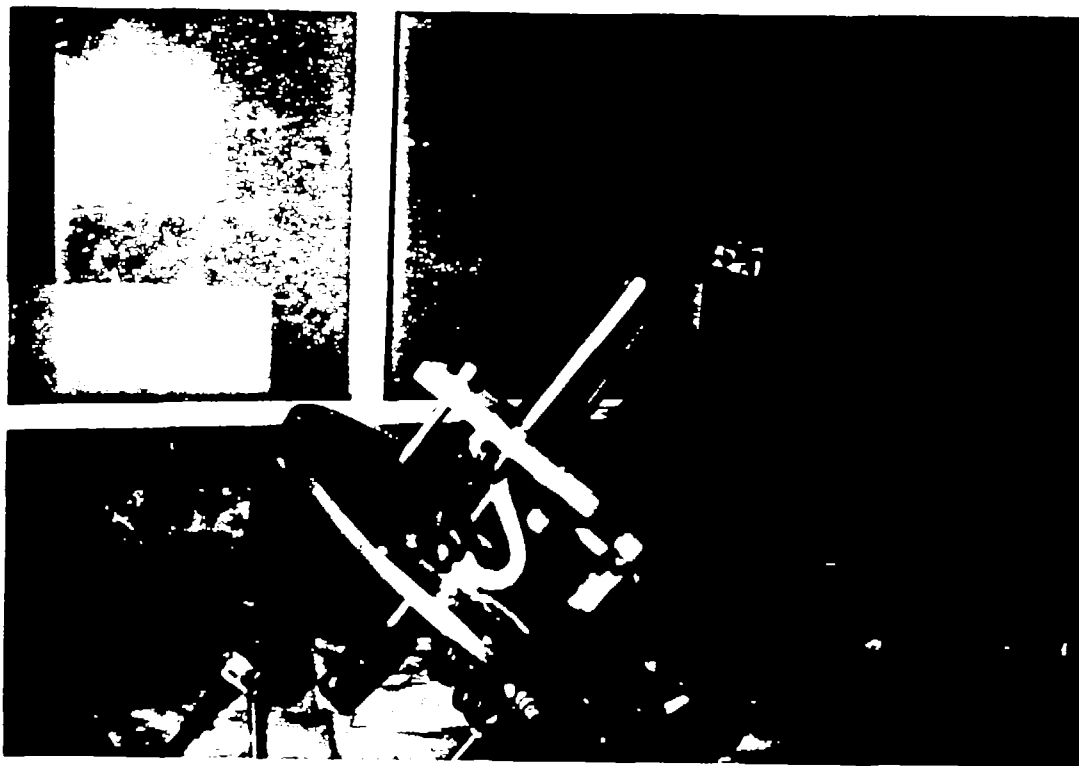


Figura 24. Fotografia do conjunto de eletrodos e termopar.

O conjunto para movimentação de eletrodos e termopar (figura 25) é composto basicamente de:

- a) Barra acionadora vertical: em monel, passante pela tampa da câmara.
- b) Placa fixadora de eletrodos: em cimento amianto, localizada no interior da CEAC presa à barra acionadora, de dimensões $150 \times 100 \times 15$ mm, contendo furos para fixação de eletrodos e termopar com presilhas em latão.
- c) Dispositivo de acionamento manual, composto de um tubo com rosca externa, no qual a barra acionadora é introduzida e fixada, e um anel com rosca interna, cujo giro controla a cota do tubo e, portanto, da barra acionadora.

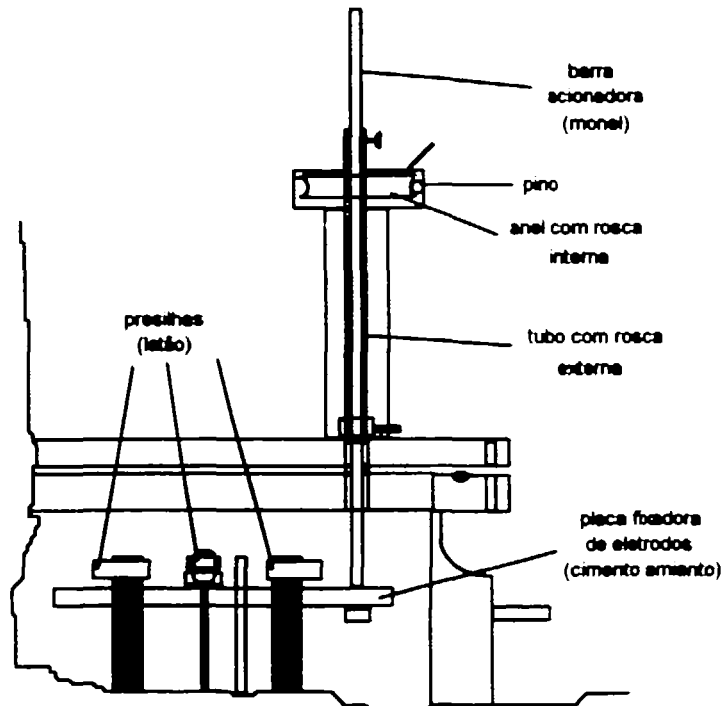


Figura 25. Sistema de acionamento de eletrodos e termopar.

A transmissão de potência elétrica para os eletrodos, em corrente alternada ou contínua, é feita conectando três "lead through", alojados na parte externa da tampa da CEAC, aos cabos das fontes de alimentação: retificador de corrente contínua e máquina de solda TIG. Os "lead through" ([figura 26](#)) são confeccionados em cobre para garantir a boa condutividade elétrica e térmica, sendo refrigerados a água internamente. A fixação na tampa da CEAC é feita com luvas de PVC e anéis o'ring, de forma a manter a vedação da câmara. O contato com os eletrodos, internamente, se dá através de três cabos elétricos com revestimento de tecido de amianto. As partes internas dos "lead through", os cabos e contatos entre estes, são revestidos com fita de borracha tipo auto-fundente (para alta tensão), objetivando proteger contra a atmosfera corrosiva da CEAC e isolar eletricamente. O sistema de condução elétrica acima descrito é especificado para trabalhar em correntes de até 200 A..

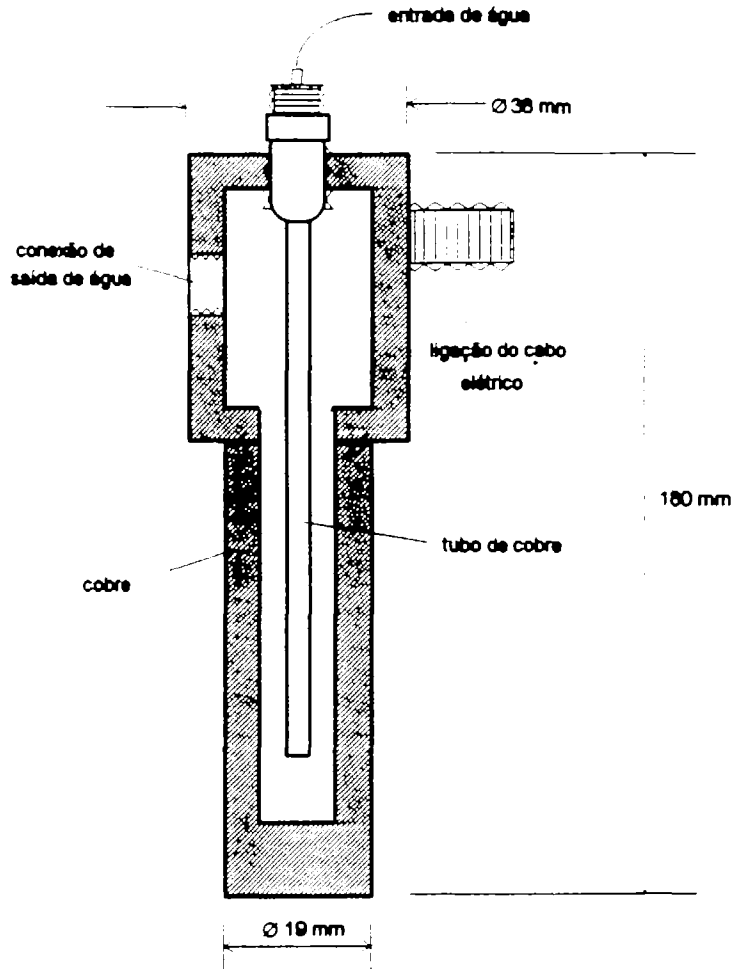


Figura 26. "Lead throughs" (condutores de potência elétrica)

3.4.1.3. Atmosfera Para Eletrólise

A atmosfera inerte da CEAC é obtida através da ação conjunta de uma bomba de vácuo e da linha de injeção de gases (figura 27).

A bomba de vácuo mecânica é capaz de reduzir a pressão a cerca de 2×10^{-2} mmHg (20 μ Hg), sendo protegida contra a presença de gases corrosivos oriundos do processo de eletrólise por um "trap" de N_2 líquido. A pressão no interior da CEAC é acompanhada com um manômetro de mercúrio.

A linha de gases permite o fluxo de argônio tipo S (99,99%; $O_2, H_2O < 10$ ppm) para o interior da câmara, passando previamente sobre limalha de cobre a $450^\circ C$, para diminuir o teor de oxigênio presente no gás. A atmosfera é mantida dinamicamente, ou seja, dosando a vazão de bombeamento, através de uma válvula na saída para a bomba de vácuo, de forma compatível com a vazão de argônio injetada.

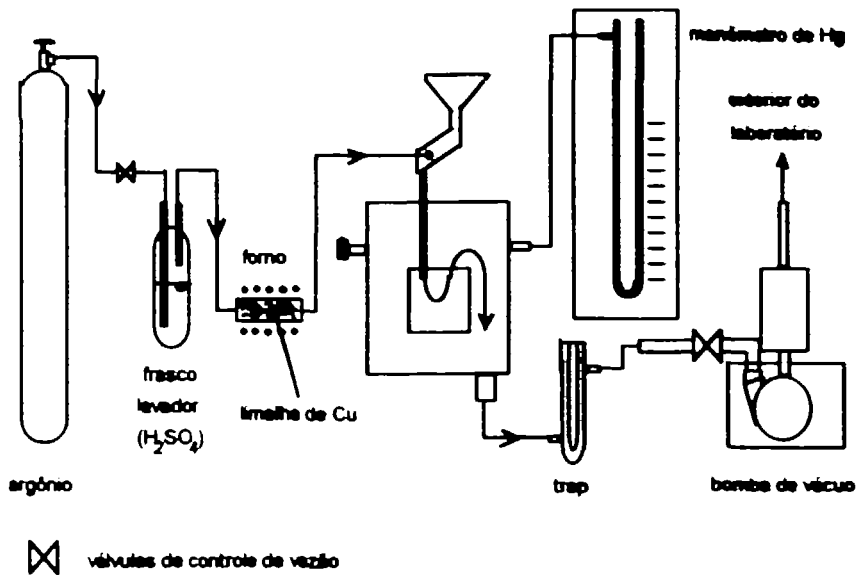


Figura 27. Linhas de gás e vácuo do equipamento

As pressões reinantes na CEAC nunca alcançam 1 atm. ou seja, são sempre negativas, proporcionando:

a) Menor risco de vazamentos de gases tóxicos. Os gases são condensados no "trap", ou então passam pela bomba de vácuo e são expelidos para o exterior do laboratório.

b) Favorecimento cinético para o desprendimento de uma bolha de gás sobre o ânodo, resultado da oxidação do íon cloreto a Cl₂. O crescimento e subsequente desprendimento de uma bolha de gás sobre o ânodo ocorre quando a pressão interna da bolha supera a pressão de equilíbrio (P_{r,G}), através da supersaturação de Cl₂ na interface /67/:

$$P_{r,G} = P_a + 2\sigma/r$$

onde:

P_a - pressão externa ao líquido, geralmente atmosférica

σ - tensão superficial do líquido

r - raio da bolha

Portanto, quanto menor a pressão externa P_a, menor a pressão de equilíbrio que deve ser superada pela supersaturação, favorecendo assim o crescimento da bolha.

c) Favorecimento termodinâmico da reação global de eletrólise,

CeCl₃ → Ce + 3/2Cl₂. Quanto menor a pressão externa, menor a P_{Cl₂} real e a energia livre para a reação ΔG_T, resultando em uma fem da célula menos negativa:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln P_{Cl_2}^{1/2} / a_{CeCl_3}$$

A fem se relaciona com ΔG_T de acordo com a equação (II).

Por outro lado, a energia livre padrão ΔG_T° também depende da pressão /36,68/, pois $(\partial \Delta G_T^\circ / \partial P)_T = \Delta V$. Assim, ΔG_T° (e também ΔG_T) diminui com o abaixamento da pressão, tornando a fem menos negativa, proporcionando uma redução do consumo energético no processo.

Entretanto, como será visto adiante, uma pressão excessivamente baixa no interior da CEAC prejudica uma eletrólise estável: deve-se estabelecer uma faixa adequada para a pressão durante a eletrólise.

O diâmetro das bolhas de gás no momento do destacamento do ânodo varia com a raiz quadrada da tensão superficial do líquido /67/. A baixa tensão superficial dos cloretos fundidos oferece uma vantagem em relação aos fluoretos, pois proporciona a formação de diversas bolhas pequenas, reduzindo a densidade de corrente anódica, desfavorecendo assim o efeito anódico. Entretanto, a frequência de liberação de bolhas (em bolhas/segundo) é aumentada. Caso a velocidade de ascensão destas bolhas seja baixa, pode ser formada uma coluna contínua de gás (filme) a partir do ânodo, isolando-o do eletrólito e favorecendo o efeito anódico. A velocidade de ascensão das bolhas aumenta com a densidade do eletrólito (vantagem para os fluoretos) e com a diminuição da viscosidade (vantagem dos cloretos).

3.4.1.4. Trocador de Calor

Além das paredes laterais da CEAC e dos "lead through", o fundo do cadinho de grafite também é refrigerado a água, através da ação de um trocador de calor de cobre.

Durante a eletrólise da mistura $CeCl_3 + NaCl-KCl$ fundida, em temperaturas acima de $800^\circ C$, cério líquido é depositado no cátodo de tungstênio. A massa de metal líquido junto ao cátodo aumenta ao ponto onde seu peso se iguala às forças de tensão superficial e empuxo; neste momento, a gota se destaca do cátodo e cai através do banho de sais fundidos.

Para impedir o contato direto do Ce líquido, extremamente reativo, com o grafite do cadinho, emprega-se a técnica de coleta do metal líquido sobre uma camada de sal refrigerada ou solidificada (figura 28), utilizada com sucesso na eletrodeposição de metais de terras-raras em sistemas de fluoretos e óxidos /15-18,21,23,26/.

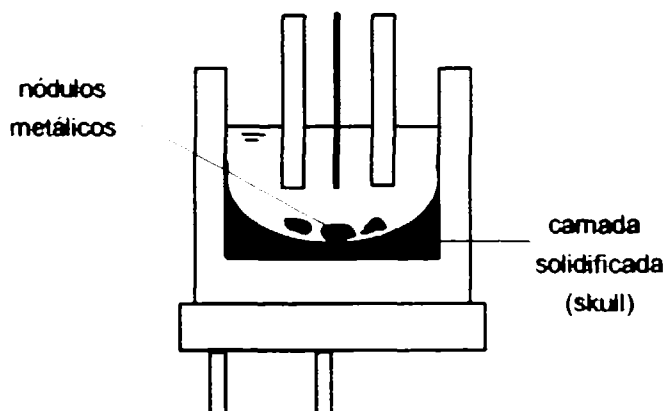


Figura 28. Célula de grafite com camada de sal refrigerada ("skull").

A camada de sal refrigerada é obtida pela ação de uma unidade de refrigeração posicionada sob o fundo da célula de grafite. Desta forma, estabelece-se um gradiente de temperatura entre a zona de deposição catódica e o fundo do cadinho. A gota metálica, na medida em que desce através do eletrólito, encontra regiões cada vez mais frias e de maior viscosidade, ao ponto em que é retida. Como a temperatura na zona de coleta é menor que o ponto de fusão do metal, este acaba por solidificar, não entrando em contato com o grafite. Em células de maiores dimensões, ou com presença de óxido (soluto alimentado) em excesso precipitado, é possível que a camada de eletrólito refrigerada seja formada sem a ação de trocadores de calor /18-20,26/.

O trocador de calor, mostrado na figura 29, é confeccionado em cobre, possuindo o mesmo diâmetro do cadinho. O fluido de refrigeração é água da linha de alimentação do laboratório, apresentando fluxo interno no trocador de calor em forma de espiral, com entrada pelo centro e saída pela periferia. As vazões são variáveis, desde 0, no início da eletrólise, até cerca de 2 L/min, controladas de acordo com a evolução da temperatura inferior da célula.

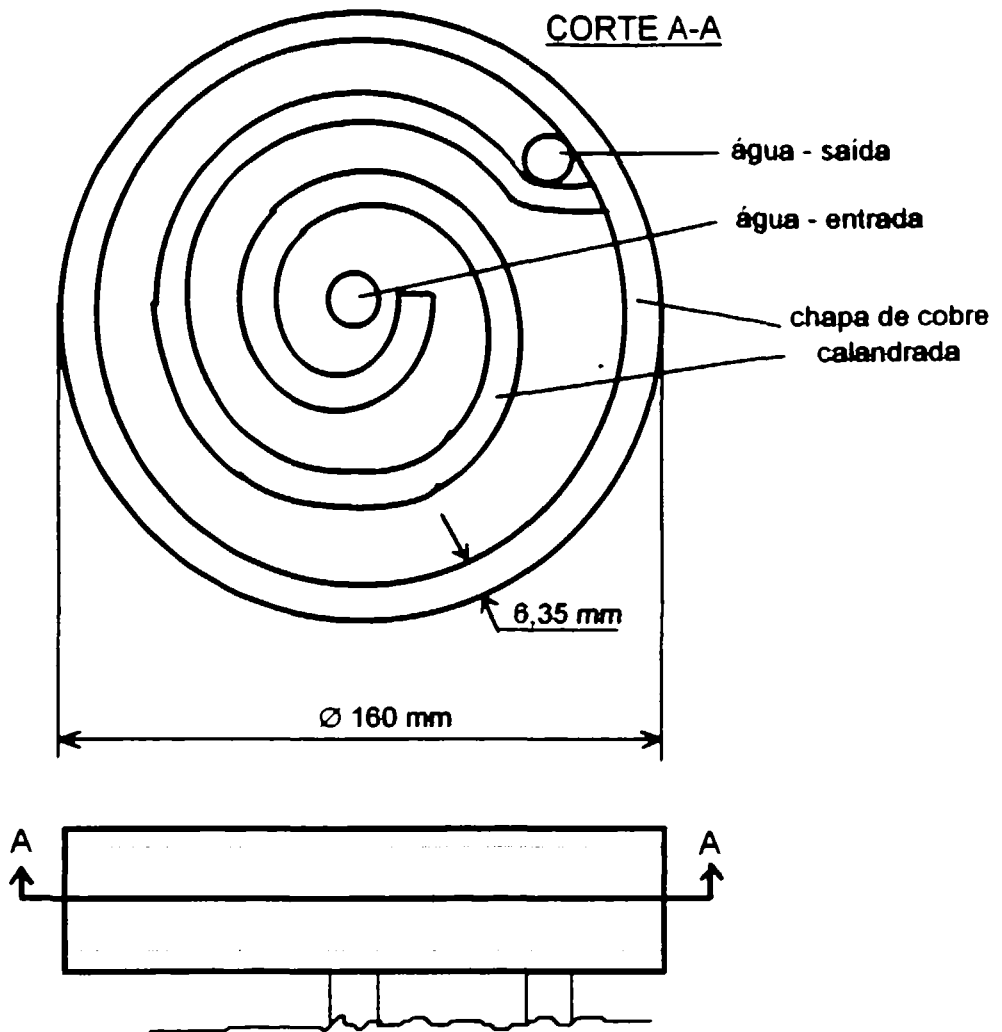


Figura 29. Trocador de calor.

3.4.2. Fusão da Carga de Eletrólise

Uma determinada corrida de eletrólise de cério é iniciada pela etapa de fusão da mistura $\text{CeCl}_3 + \text{NaCl-KCl}$. O objetivo desta etapa é a formação de uma camada (ou poça) de sal fundido na superfície da carga, capaz de conduzir corrente elétrica no aquecimento posterior por Efeito Joule no eletrólito (tratado no próximo item).

No presente desenvolvimento, a fusão inicial a arco elétrico foi preferida devido a:

a) Maior rapidez na fusão, obtendo-se a camada de eletrólito fundido, capaz de conduzir corrente, em menor tempo.

b) A CEAC não pode ser aberta após carregada e fechada. A fusão deve, então, ser conduzida sem acesso interno, o que é conseguido pela fusão a arco. Caso fossem empregados resistores, seria inviável sua remoção.

c) A fusão a arco é a mais adequada para banhos de fluoretos em células que operam em temperaturas mais elevadas. Pretende-se estender o desenvolvimento para outros metais de terras-raras nesses banhos.

Embora a fusão a arco elétrico possa decompor ou volatilizar o eletrólito de cloretos /6/, é possível minimizar-se este efeito através da otimização das condições de potência do arco e geometria da disposição de eletrodos.

3.4.2.1. Início da Fusão Via Arco Elétrico

O arco elétrico consiste na passagem de corrente através de um gás ionizado, ou plasma, entre dois eletrodos /69,70/, produzindo altas temperaturas localizadas e luz intensa. A influência das seguintes variáveis são de grande importância para a etapa de fusão inicial do sal /69-73/:

- 1) O aumento da corrente causa uma queda de tensão devido à maior ionização do gás (a Lei de Ohm não se aplica ao arco elétrico).
- 2) O aumento do comprimento do arco eleva sua tensão.
- 3) A temperatura do arco varia desde o ponto de ebulição dos materiais dos eletrodos (W-3000°C; C-3413°C), até 6000°C na coluna do arco.
- 4) O abaixamento da pressão do gás facilita a abertura do arco, já que facilita a ionização, mas torna-o instável.
- 5) O aumento da densidade de corrente (eletrodo mais apontado) mantém o arco mais estável; porém, eleva a temperatura, provocando maior desgaste no eletrodo.
- 6) O aumento da frequência de corrente alternada estabiliza o arco.

A fonte de corrente utilizada para a fusão inicial a arco é uma máquina de solda TIG AC/DC, tensão em vazio 75 V, corrente máxima 300 A e corrente nominal de 200 A a 60% de fator de trabalho. A tensão do arco em corrente nominal é de 28 V. A máquina pode ser considerada uma fonte de corrente constante, visto que apresenta uma curva característica estática $V \times I$ de perfil tombante (figura 30): para grandes variações de tensão, ocorre pequena variação de corrente.

Em corrente alternada, o arco elétrico é extingüido e reascende a cada meio ciclo, invertendo as polaridades /71,73,74/. São necessárias temperaturas elevadas para reascender o arco, além de uma sobretensão maior que em corrente contínua, para inverter os polos.

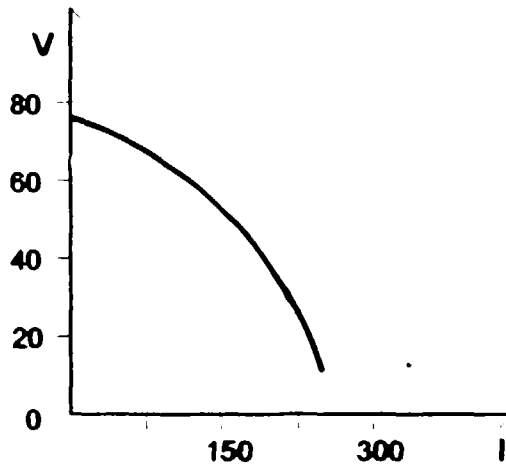


Figura 30. Curva característica estática da máquina de solda TIG.

Existem duas formas de se iniciar ou abrir um arco elétrico:

- (i) causando curto-circuito entre os dois eletrodos e depois separando-os, ou
- (ii) aproximando os eletrodos e sobrepondo uma corrente de alta frequência (AF) em paralelo no circuito.

A abertura de arco via imposição de alta frequência foi preferida devido a fácil execução, não dependendo de dispositivos mecânicos para o contato entre os eletrodos. Entretanto, como os dois eletrodos de grafite (ânodos) são posicionados sobre o sal verticais e paralelos, afastados em 40mm, é necessário aproximá-los a uma distância compatível com a abertura de arco em tensão de 75V: afastamento máximo de 10mm.

O procedimento adotado envolve o posicionamento de uma placa de grafite de dimensões 15×10×90mm sobre o sal, abaixo dos eletrodos de grafite. Um dos lados da placa foi usinado, formando um rebaixo de 3mm. Quando os eletrodos são abaixados, um deles toca a placa, enquanto que o outro mantém-se afastado a pequena distância (2-3mm) (figura 31). O acionamento da AF causa a abertura do arco entre o eletrodo suspenso e a placa, o que aquece todo o conjunto e inicia a fusão do sal. Na medida que o sal funde, a placa tende a cair (mergulhar) e, por conseguinte, a tensão tende a subir. Para compensar o aumento da tensão, dando continuidade à fusão, abaixam-se os eletrodos, até que estes mergulhem na poça de sal fundido formada. Neste ponto, o aquecimento prossegue por dissipação de potência por Efeito Joule no eletrólito.

A abertura do arco elétrico é acompanhada através de um multímetro analógico com filtro de AF, observando a queda da tensão em vazio para a tensão do arco (20-30 V).

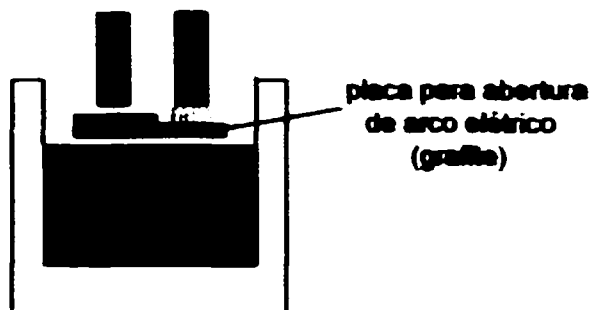


Figura 31. Configuração para abertura de arco elétrico.

A operação é, obviamente, realizada em corrente alternada (AC), para evitar a ocorrência de eletrólise nesta fase inicial. Após ligada a máquina, estando em tensão de vazio (75 V), a AF é acionada, causando a abertura de arco, com queda de tensão para 20-30 V. Aberto o arco, a AF pode ser desligada, pois o mesmo tende a perpetuar-se.

Enquanto o arco elétrico é aberto entre os dois eletrodos de grafite (ânodos), o eletrodo de tungstênio permanece à margem do processo, conectado apenas ao retificador de tensão. A vantagem do trabalho com três eletrodos ([figura 23](#)) é a possibilidade de se manter a corrente AC ligada, sem a necessidade de troca de cabos, quando da passagem da etapa de fusão a arco para o aquecimento por Efeito Joule.

Alguns parâmetros da etapa de abertura e manutenção do arco foram estabelecidos:

a) Corrente de arco na faixa 80-100 A para estabilizar o arco (valores sugeridos na literatura /75/).

b) Pressão de argônio em cerca de 250 mmHg para a abertura do arco. Em pressões abaixo de 150 mmHg, o arco tende a ser aberto em locais inusitados, como na tampa da CEAC, possivelmente devido à expansão do plasma /76/. O argônio, sendo um gás monoatômico, favorece a abertura de arcos elétricos, devido a sua baixa tensão disruptiva /71/.

c) Tensão máxima de manutenção de arco em torno de 35 V, após a qual se extingue, indicando que o comprimento de arco é excessivo; neste caso, os eletrodos devem ser abaixados para compensar.

d) Tempo de manutenção de arco para a obtenção de camada de sal fundido entre 2 a 10 min, em função da granulometria dos sais: pó fino requer menores tempos de arco que partículas grosseiras, ou pedaços solidificados em outras fusões do sal.

3.4.3. Aquecimento do Banho de Sais Fundidos

O aquecimento de um sal fundido e a manutenção de sua temperatura nos níveis desejados podem ser obtidos principalmente de duas formas:

- i) Aquecimento externo, com forno de resistências.
- ii) Aquecimento interno através de dissipação de potência por Efeito Joule no sal fundido, entre dois eletrodos.

Evidentemente, quando um processo de eletro-obtenção de um metal em meio de sais fundidos é especificado, esperá-se que a temperatura de operação seja mantida através de aquecimento por Efeito Joule da própria corrente contínua de eletrólise /77/, reduzindo-se assim os custos com equipamento auxiliar de aquecimento. Este é o caso de células comerciais de Al, Mg e "mischmetal".

Na eletro-obtenção de metais de terras-raras puros, verificam-se ambos os métodos de aquecimento, de acordo com o eletrólito utilizado:

- a) Eletrólito de fluoretos fundidos: aquecimento interno por Efeito Joule em corrente DC, com ou sem suplementação por corrente AC /16-24,26,78,79/.
- b) Eletrólito de cloretos fundidos: aquecimento externo com fornos a resistência /8-12,14/, ou mesmo a indução /80/.

A diferença entre os métodos de aquecimento de cloretos e fluoretos é explicada nos seguintes termos:

- 1) Os fluoretos são mais estáveis em altas temperaturas, pois apresentam pontos de fusão e ebulição mais elevados que os cloretos /81/. No aquecimento via Efeito Joule no eletrólito, a temperatura na interface eletrodo/eletrólito pode alcançar valores superiores que no seio da solução, a ponto de volatilizar os cloretos, causando a perda de parte da carga.
- 2) A maior condutância equivalente dos cloretos em relação aos fluoretos /50,54,81/ causa, numa mesma corrente, menor dissipação de potência, dificultando o aquecimento.

Entretanto, os problemas advindos do aquecimento por Efeito Joule de cloretos podem ser superados a partir da otimização de variáveis como: densidade de corrente, tensão, afastamento entre eletrodos, isolamento térmica e pressão.

De acordo com estudos realizados em células similares /16-18,20,21/, haviam indicações de que a temperatura somente seria mantida nos níveis desejados (800°C) pela suplementação de calor com corrente alternada, o que foi confirmado nas primeiras experiências.

3.4.3.1. Aquecimento Por Efeito Joule

Adotou-se o método de aquecimento por Efeito Joule no eletrólito de cloretos, utilizando a disposição de três eletrodos (figura 23): enquanto os dois ânodos são ligados em corrente alternada, um destes e o cátodo são ligados em corrente contínua (de eletrólise). A corrente alternada é fornecida pela mesma máquina de solda TIG usada para abrir o arco elétrico, sendo aplicada desde a formação da poça de sal fundido até durante a eletrólise, simultaneamente à corrente contínua. Os valores de tensão alternada são registrados por um multímetro digital ligado entre os dois ânodos, enquanto que a corrente alternada é fixada no painel da máquina TIG.

O procedimento de aquecimento por Efeito Joule no eletrólito justifica-se por:

- a) Aquecimento mais rápido, com maior eficiência térmica /17/.
- b) Maior vida útil dos equipamentos e da CEAC, já que a geração de calor ocorre no interior do banho.
- c) Menor contaminação do eletrólito por impurezas do material do cadinho: as paredes do cadinho são o local mais frio, podendo, eventualmente, formar uma camada de sal refrigerada protetora.
- d) Maior facilidade de manutenção da camada de sal refrigerada no fundo do cadinho.
- e) Capacidade de trabalho em maiores temperaturas (até 1700°C) em banhos de fluoretos.
- f) Menor custo do equipamento, comparado com a instalação de um forno resistivo externo que, inclusive, não suportaria a atmosfera corrosiva interna da CEAC.
- g) Desenvolvimento de equipamento visando futuro aproveitamento industrial, ou a nível de usina piloto.

Além disso, quando se faz a imposição simultânea da corrente de eletrólise DC e suplementar AC, tendo um ânodo como polo comum (figura 23), aumenta-se a corrente contínua de eletrólise máxima admissível, sem que ocorra o efeito anódico /18/. Poder-se-ia, portanto, aumentar a produção metálica.

3.4.3.2. Etapas de Aquecimento da Mistura de Sais

O processo de aquecimento por Efeito Joule tem grande capacidade de ajuste, seja através da corrente imposta pela máquina de solda, ou pela profundidade de imersão dos eletrodos, a qual é medida pela altura da barra de acionamento de eletrodos. Para uma mesma corrente, quanto menos profundos os eletrodos, maior a tensão e a potência. A potência dissipada também aumenta com o maior espaçamento dos ânodos.

Testes iniciais levaram à especificação de um espaçamento de 40mm entre os ânodos, correspondendo a uma tensão estável AC de 22 V e uma

potência de 2200 W em 100 A. O cátodo é posicionado a 25mm de ambos os ânodos (figura 23).

Um recurso disponível para o rápido aquecimento do banho, ou para a retomada da temperatura de eletrólise em caso de resfriamento do banho, consiste em levantar os eletrodos até quase a tangência à superfície do eletrólito. A tensão AC passa, então, subitamente, de 22 V para uma condição instável, variável na faixa 20-70 V, de modo similar ao efeito anódico descrito na literatura /37,41/. Como a tensão varia entre valores maiores, há um correspondente aumento da potência dissipada, aquecendo o banho rapidamente (ca. 50°C/min). O fenômeno também pode ocorrer espontaneamente, sem a suspensão dos eletrodos. Entretanto, o procedimento causa intensa volatilização de sal, visto pela presença de condensados (pó fino) nas paredes da CEAC, devendo, via de regra, ser evitado, salvo a necessidade premente de aquecimento.

O procedimento típico estabelecido empiricamente para a etapa de aquecimento do banho de sais fundidos compreende:

- Tensão AC: mínima de 20 V, para garantir o aquecimento até 800°C
- Corrente AC: mínima de 100 A
- Pressão: faixa 400-600 mmHg
- Imersão mínima de ânodos (condição estável de tensão): 5mm
- Área de seção transversal mínima de condução no eletrólito (condição estável): 3,9 cm²
- Superfície imersa total do ânodo (condição estável): 8,84 cm²
- Densidade de corrente anódica máxima (condição estável): 11,3 A/cm²
- Máxima temperatura atingida: 867°C
- Condição instável de tensão: imersão de eletrodos menor que 5mm: estabelecida para a retomada de temperatura ou aquecimento mais rápido

3.4.4. Eletrólise

A eletrólise é iniciada quando a temperatura do eletrólito é de, no mínimo, 800°C, que corresponde ao ponto de fusão do cerio.

A fonte de tensão contínua utilizada é da marca ROGER 15 V/100 A, de controle contínuo. Para operar a fonte de tensão como uma fonte de corrente contínua, modula-se o potenciômetro para manter uma corrente constante, medida por um amperímetro analógico, durante todo o período de eletrólise. Assim, qualquer variação de corrente deve ser compensada. A tensão contínua de eletrólise é registrada pelo voltímetro analógico da própria fonte DC.

A corrente contínua de eletrólise é estabelecida de acordo com a densidade de corrente catódica que, por sua vez, depende da imersão do cátodo no banho, bem como da capacidade da fonte DC. As densidades de

corrente catódica para o Ce devem ser preferencialmente elevadas, para superar as reações de oxidação-redução cíclica /10,57/: $Ce^{4+} + e \leftrightarrow Ce^{3+}$. O ion Ce^{4+} recebe um elétron no cátodo e passa a Ce^{3+} ; por sua vez, Ce^{3+} difunde até o ânodo, onde doa um elétron e passa a Ce^{4+} , recomeçando o ciclo. Este processo diminui a eficiência de corrente pois consome energia.

Para uma área catódica de $3,98 \text{ cm}^2$, que corresponde a uma imersão do conjunto de eletrodos em $2,54 \text{ cm}$, e partindo-se de $i_c = 10 \text{ A/cm}^2$, trabalhou-se com $I = 40 \text{ A}$. A densidade de corrente anódica para uma mesma movimentação dos eletrodos é $i_a \cong 1,58 \text{ A/cm}^2$. Deve-se considerar também a componente alternada da densidade de corrente anódica (dcaa), pois é imposta simultaneamente à corrente contínua. Calcula-se, para 100 A AC efetiva, $dcaa \cong 3,95 \text{ A/cm}^2$, o que somada com i_a resulta na densidade de corrente anódica total $dcat \cong 5,53 \text{ A/cm}^2$.

O valor de i_a (ou $dcat$) não deve ser elevado, caso contrário favorece o fenômeno do efeito anódico. Pode-se estimar a densidade de corrente anódica crítica ($dcac$) para a manifestação do efeito anódico refazendo os cálculos para $dcat$, agora com uma imersão de $0,5 \text{ cm}$ (imersão mínima observada para a condição estável de tensão):

$$\text{área imersa} = S \cong 9,06 \text{ cm}^2$$

$$i_a = I/S = 40/9,06 \cong 4,42 \text{ A/cm}^2$$

$$dcaa = 100/9,06 \cong 11,04 \text{ A/cm}^2$$

$$dcac \cong 4,42 + 11,04 \cong 15,46 \text{ A/cm}^2$$

Acima deste valor, o efeito anódico pode se manifestar, sendo superado com o abaixamento dos eletrodos.

3.4.4.1. Relação de Potências AC/DC

A potência em corrente alternada para 100 A e 22 V efetivos, máximos para condição estável de tensão, é de 2200 W .

Já para a potência em corrente contínua, deve-se determinar a parcela da tensão correspondente à polarização resistente, a qual dissipa calor. O cálculo é feito a partir de dados de energia livre padrão de formação de $CeCl_3$ /82/:

$$\Delta G^\circ_T = -240000 + 23,9T$$

válida acima do ponto de fusão do Ce. Calcula-se para 827°C (1100 K):

$$\Delta G^\circ_{1100K} = -213710 \text{ cal/mol}$$

$$E^\circ = +\Delta G^\circ_{1100K}/zF \quad ; F = 23066 \text{ cal/Veqg}$$

$$E^{\circ} = -3,088 \text{ V}$$

válido para CeCl_3 puro. Para 40% CeCl_3 em massa, ou fração molar 0,15, o potencial torna-se:

$$E = E^{\circ} + RT/zF \cdot \ln 0,15$$

$$E = -3,15 \text{ V}$$

A tensão DC observada na célula varia entre 4,5-13 V, com valor mais frequente de 8 V. Considerando as sobretensões anódica e catódica desprezíveis, a polarização resistente é calculada como a diferença entre a tensão observada (8 V) e o potencial de decomposição (em módulo):

$$\eta_R = 8 - 3,15 = 4,85 \text{ V}$$

Em 40 A, a potência dissipada em corrente contínua (de eletrólise) é:

$$P = 4,85 \cdot 40 = 194 \text{ W}$$

A razão entre as potências contínua e alternada fica, então:

$$\text{razão de potências} = 194/2200 = 0,0882$$

Ou seja, a corrente contínua colabora com apenas 8,82% da geração de calor.

Este resultado demonstra a necessidade de suplementação de calor à célula, através da imposição de corrente AC, simultânea à corrente DC de eletrólise.

3.4.4.2. Parâmetros de Eletrólise

Para uma eletrólise típica de 1 hora de duração, com alimentação semi-contínua de CeCl_3 , as condições e variáveis são:

- Tensão DC: faixa 4,5-13 V
- Corrente DC: 40 A (fixada)
- Densidade de corrente catódica (DC): faixa 43-10 A/cm², para 5-25mm, respectivamente
- Densidade de corrente anódica (DC): faixa 4,5-1,6 A/cm², para 5-25mm, respectivamente
- Temperatura - superior: faixa 800-850°C
inferior: menor que 600°C
- Pressão: faixa 400-600 mmHg
- Alimentação de CeCl_3 : 20g/10min; 6 vezes; 120g totais
- Aquecimento AC: variáveis iguais ao item 3.4.3.2.

3.4.5. Alimentador de Sólido

Objetivando manter a composição do banho aproximadamente constante durante a eletrólise, foi incorporado à montagem um alimentador de pós semi-contínuo. Desta forma, evita-se que os íons passíveis de oxidação e redução (Cl^- e Ce^{+3} , respectivamente) sejam esgotados, causando uma instabilidade na operação, relacionada com o efeito anódico.

Para evitar uma condição instável de operação (tensão), que inevitavelmente ocorre após certo tempo de eletrólise, devido ao esgotamento do soluto, pode-se abaixar os eletrodos, porém causando o resfriamento do banho. Outro recurso mais vantajoso é a alimentação de CeCl_3 durante a eletrólise, o que também permite uma avaliação sobre a composição ideal do banho. A [figura 32](#) mostra a variação do teor de CeCl_3 em função do tempo de eletrólise, de acordo com as alimentações intermitentes (20g/10min).

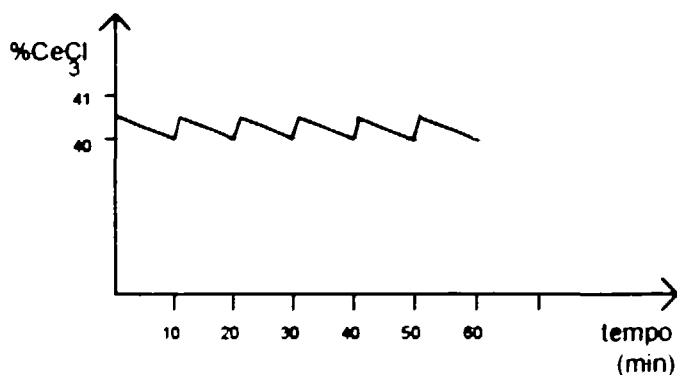


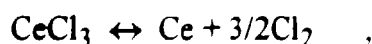
Figura 32. Evolução do teor de CeCl_3 em função do tempo de eletrólise, com alimentação intermitente de 20g/10min (40% CeCl_3 , 2000g).

O projeto do alimentador foi idealizado com o auxílio da Divisão de Projetos (IEO) do IPEN. Consiste basicamente de uma calha inclinada, onde é fixado lateralmente um transformador com núcleo aberto que, quando acionado, causa a vibração do conjunto e o escoamento do pó de CeCl_3 . O soluto é mantido na mesma atmosfera da CEAC.

O alimentador foi dimensionado para uso tanto com cloretos, como fluoretos e óxidos, em corrente contínua máxima prevista. Seja $I = 200 \text{ A}$ máximo, $\text{EC} = 100\%$, alimentação de cloreto de cério (menor densidade, maior volume que os fluoretos):

$$m_{\text{Ce}} = 140.200.60/3.96500 = 5,8 \cong 6 \text{ g/min}$$

que deverão ser depositados. Pela estequiometria da reação global:



será necessário alimentar o eletrólito com uma vazão de 11g/min de cloreto anidro.

O alimentador foi projetado para permitir uma operação de 5 horas ininterruptas, tendo assim capacidade de armazenar 3 kg de cloreto. A [figura 33](#) fornece uma vista do alimentador vibratório de soluto, enquanto que a [tabela 13](#) descreve os principais parâmetros de projeto.

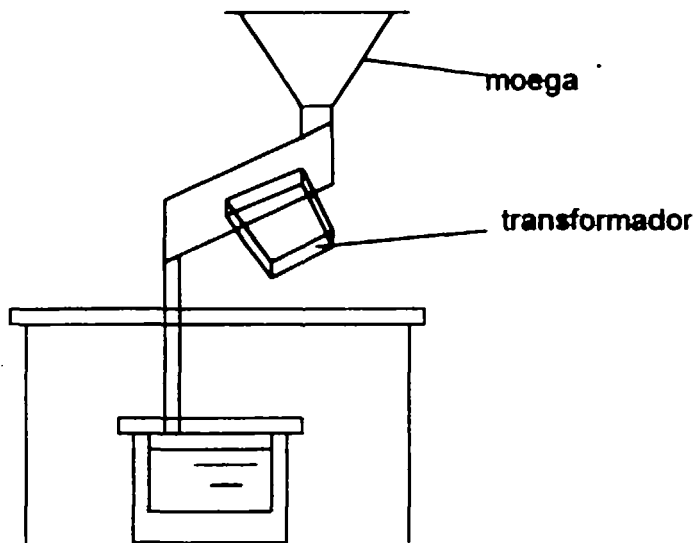


Figura 33. Alimentador vibratório de soluto.

Tabela 13. Características do alimentador vibratório de soluto.

Parte Integrante	Tipo/Função	Dimensões
calha inclinada	aço inox, seção triangular	lado 60mm, compr. 200mm, inclinação 25°
moega	aço inox, tronco de cone	θ maior 200mm, θ menor 30mm capacidade 3000g cloreto
tubo vertical	monel/saída de pó	θ in 5/8 pol \times 80mm
transformador	220 /12 V, 36W	
visor	vidro com o'ring	θ 50mm
mangueira	borracha/conectar calha e tubo vertical	1/2 pol

Após a implantação do alimentador no reator eletrolítico, o gás argônio, componente da atmosfera dinâmica da CEAC, foi injetado através do próprio alimentador; conectava-se a entrada do gás diretamente sobre o tubo

vertical de monel, de forma a evitar que gases provenientes da célula ascendessem e condensassem em suas paredes internas, o que poderia obstruir a vazão de pó. O gás argônio passou a incidir diretamente sobre o banho, descendo pelo tubo vertical do alimentador. O procedimento reduziu bastante a corrosão interna do alimentador.

3.5. DESCRIÇÃO DE UMA ELETRÓLISE TÍPICA

- Características: alimentação semi-continua de 130g de CeCl_3 , lote E3 2/2 (*)

- Composição inicial do eletrólito: 40% CeCl_3 , lotes L53 2/2 A2 (500g), L54 2/2 A4 (306g) (*); NaCl-KCl equimolar

- Vazão de argônio: 12 L/min

- Tempo de eletrólise: 1h

- Procedimentos:

- O arco elétrico é aberto com a placa de grafite, em corrente alternada de 90 A, sendo mantido por 3 min. Formada a camada líquida de sal, o aquecimento prossegue a 105 A/24,5 V AC médios, P = 400 mmHg, por 30 min, alcançando a temperatura de 820°C.

- Os cabos de corrente contínua são ligados e a eletrólise se inicia, em pressão dinâmica de 500 mmHg, com injeção de argônio pelo alimentador.

- O alimentador é acionado a cada 10 min por cerca de 25 seg (tempo necessário para o escoamento de 20 g de CeCl_3), a começar pelo início da eletrólise, perfazendo uma quantidade total de 120 g. Após cada alimentação, a tensão AC alcança 30 V, aquecendo o banho.

- A temperatura inicial de eletrólise é de 745°C; com 50 min de eletrólise, a temperatura é 817°C.

- A tensão DC varia normalmente na faixa 7-8 V; após cada alimentação, vai a 13-14 V. A corrente DC é mantida a 40 A, enquanto a corrente AC, em 115 A.

- Após 1 h de eletrólise, completadas 6 alimentações, interrompe-se o processo, suspendendo os eletrodos. A câmara é deixada resfriar por 15 hrs. em atmosfera de argônio, após o que o sal solidificado é quebrado, recuperando-se os nódulos metálicos.

Em geral, o desmonte do cadinho mostra duas camadas no sal solidificado:

- camada superior: cinza claro; branco na região onde o pó de CeCl_3 cai sobre o banho; espessura 35mm
- camada inferior: cinza escuro, reagente com água; espessura 20mm

(*) numeração dos lotes de acordo com produtores /63,64/

O metal está situado na camada inferior, protegido do fundo do cadinho por camada de espessura variável, na faixa 2-20mm. A morfologia é de nódulos de dimensões variadas (p.ex. 23×33×20mm), coalescidos em um único, ou presentes como várias unidades.

3.6. CARACTERIZAÇÃO DO METAL PRODUZIDO

Os nódulos de cério metálico obtidos em cada corrida são amostrados e enviados para análise da composição química, segundo as técnicas:

- a) Espectrografia de emissão: fornece resultados semi-quantitativos das impurezas metálicas.
- b) Análise por via úmida - iodometria: determina o teor de cério.
- c) Cromatografia gasosa: determinação dos teores de oxigênio, hidrogênio e nitrogênio.
- d) Determinador de carbono e enxofre (LECO)
- e) Espectrometria de emissão com fonte de plasma: utilizada para algumas amostras, fornece o teor de cério para comparação.
- f) Ativação com nêutrons: utilizada em algumas amostras, determina o teor de metais alcalinos e outras terras-raras.

Para a observação da morfologia do metal produzido e a detecção de inclusões e fases, realizou-se análise metalográfica. Várias técnicas de lixamento, polimento e ataque /83,84/ foram experimentadas de forma a superar problemas de oxidação da amostra, riscamento e obtenção de superfície brilhante, revelando os contornos de grão. Estabeleceu-se, então, a seguintes condições:

- Embutimento: resina de cura a frio.
- Lixamento: lixas 280, 400, 600, 1200; lubrificante: querosene.
- Polimento: pano semi-duro com pasta de diamante 6 e 3 μ , com querosene.
- Pré-ataque: ácido nítrico concentrado e glicerol (6:5), aplicado vigorosamente com algodão, até obter superfície metálica brilhante.
- Ataque: Nital 2%, por 2-3 min.

Após o ataque, a amostra deve ser observada e/ou fotografada em 5min. pois oxida rapidamente ao ar.

Observou-se as amostras atacadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), determinando-se os componentes das inclusões e precipitados através de um EDAX acoplado.

Algumas amostras foram analisadas pela técnica de microsonda eletrônica, permitindo avaliar teores de dois elementos simultaneamente.

O conjunto das análises torna possível a emissão de certificados do cério produzido para cada corrida de eletrodeposição.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

4.1. INTRODUÇÃO

O presente capítulo expõe os resultados experimentais obtidos para a eletrodeposição de cério em meio de sais fundidos. O tratamento proposto procura correlacionar as diversas variáveis e suas influências, de forma a otimizar o processo de eletrólise.

O capítulo é complementado com recomendações para alterações de projeto e disposição de células e sugestões para trabalhos futuros.

4.2. RESULTADOS - ELETRODEPOSIÇÃO DE CÉRIO METÁLICO

Foram realizadas várias corridas de eletrodeposição de cério com o eletrólito $x\text{CeCl}_3 + \text{NaCl-KCl}$ ($x = 30, 40, 50$ % em massa). A tabela 14 mostra os principais dados e variáveis de 20 corridas realizadas.

Como pode ser observado no sumário das experiências (tabela 14), as condições de eletrólise sofreram grandes variações entre as corridas, o que, em grande parte, foi causado pela dificuldade em se estabelecer as temperaturas requeridas para a eletrólise devido ao balanço térmico desfavorável. Os valores médios apresentados, relativos a variáveis de processo, devem, então, ser considerados de maneira crítica, já que os respectivos valores instantâneos oscilaram dentro de faixas amplas.

Tabela 14. Resultados das corridas de eletrodeposição de cério

Corrida	CEC-00	CEC-01	CEC-02	CEC-03	CEC-04	CEC-05	CEC-06	CEC-07	CEC-08	CEC-09
% CeCl ₃	30	30	30	30	30	30	30	40	40	40
Alimentação CeCl ₃ S/N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
Corrente DC (A)	105	40	40	40	25	40	40	40	40	30
Densidade de Corrente Catódica DC (A/cm ²)	46,5	11,9	47	83,8	76,3	NR	4,3	122	17,1	10,2
Tensão Média DC (V)	15 (60)	5,8	5,2	5,6	15	9,3	8,3	10,4	8,2	4,9
Tensão Média AC (V)	—	15	10,2	9,2	68	14,5	13,4	27,5	15,1	17,5
Corrente Média AC (A)	—	85	65	85	85	77	90	90	85	85
T Deposição Média (°C)	> 800	640	NR	466	803	743	797	701	820	793
T Coleta Média (°C)	NR	200	NR	390	NR	NR	447	521	766	RJ
Pressão Média (mmHg)	200	500	400	600	NR	270	360	395	430	490
Tempo (min)	60	105	120	120	45	90	90	90	120	120
Massa-Metal Massivo (g)	18,03	6,58	—	—	—	—	26,6	—	51,5	44,7
EC DC (%)	9,9	5,4	—	—	—	—	25,5	—	36,7	42,8
Rendimento Metálico (%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Morfologia do Metal	ND	ND	DP	DP	DP	DP	ND	DP	ND	ND
Potência AC (kW)	—	1,275	0,66	0,78	5,8	1,1	1,2	2,5	1,3	1,5
Energia Consumida por kg de Metal (kWh/kgCe)	87,3 (349,4)	400	—	—	—	—	86,7	—	62,3	73,1

Tabela 14. Continuação.

Corrida	CEC-10	CEC-11	CEC-12*	CEC-13	CEC-14	CEC-15	CEC-16	CEC-17	CEC-18	CEC-19
% CeCl ₃	50	50	50	30	30	30	40	50	50	30
Alimentação CeCl ₃ S/N	N	N	S	S	S	S	S	S	S	S
Corrente DC (A)	30	40	40	40	40	40	40	40	40	40
Densidade de Corrente Catódica DC (A/cm ²)	2,5	24,4	—	17,5	18	NR	20,4	27,9	29,1	21,9
Tensão Média DC (V)	5,4	5,9	—	6,9	4,9	13,3	10,1	6,9	9,6	11,4
Tensão Média AC (V)	19,5	16,7	—	18	12	23,3	26,3	19,1	20,9	30
Corrente Média AC (A)	85	140	—	120	90	115	110	115	110	110
T Deposição Média (°C)	834	781	—	782	RI	807	775	754	818	801
T Coleta Média (°C)	380	609	—	256	260	567	552	462	445	407
Pressão Média (mmHg)	470	480	—	460	400	520	500	500	500	490
Tempo (min)	120	120	—	60	60	60	60	60	60	60
Massa-Metal Massivo (g)	56,8	84,5	—	—	—	—	39,6	—	17	—
EC DC (%)	54,4	60,7	—	—	—	—	56,8	—	24,4	—
Rendimento Metálico (%)	—	—	—	—	—	—	76,5	—	24,9	—
Morfologia do Metal	ND	ND	—	DP	DP	DP	ND	DP	ND	DP
Potência AC (kW)	1,7	2,3	—	2,3	1,1	2,7	2,9	2,2	2,3	3,3
Energia Consumida por kg de Metal (kWh/kgCe)	64,0	60,9	—	—	—	—	82,4	—	158	—

Legenda

NR - não registrado

ND - metal em forma de nódulo massivo

DP - metal em forma de pó disperso

RI - registro com incerteza

(*)- CEC-12 interrompida

S/N - alimentação: sim ou não

Incertezas:

corrente DC: ± 1,0 A (2%)

tensão DC: ± 0,5 V

tensão AC: 1%

temperaturas: ± 6,4 °C (0,75%)

energia/kg metal: ± 11,7 kWh/kg (18%) (para CEC-10)

corrente AC: ± 25 % máxima para 11 V AC

massa do material: ± 5% (estimado)

eficiência de corrente (EC): ± 5%

pressão: ± 5 mmHg

potência AC: ± 0,3 kW (15%)

(para 20V/100A)

Algumas corridas não produziram metal massivo (ND). A menor temperatura média de deposição para metal massivo ocorre em CEC-01: 640°C (650°C máximos na corrida). Porém, a má qualidade do metal, pulverulento e misturado ao sal, leva a desprezar o resultado, adotando 775°C como menor temperatura de deposição para cério em forma de nódulos (faixa 745-817°C), em CEC-16. Constata-se ainda que, nas corridas onde a temperatura esteve, na maior parte, acima de 800°C, em especial ao final da eletrólise, obteve-se as maiores eficiências de corrente.

A temperatura de deposição está ligada à potência AC imprimida pela máquina de solda; mantidas as outras condições constantes, uma maior potência AC vai manter a temperatura dentro da faixa boa de operação (800-900°C) e, conseqüentemente, promover uma maior eficiência de corrente. De fato, com 40% CeCl_3 , CEC-08, a 1,3 kW, resultou em $EC = 36,7$, enquanto que CEC-09, a 1,5 kW, alcançou $EC = 42,8$. O mesmo pode ser visto pela comparação entre CEC-10 e CEC-11 (50% CeCl_3): 1,7 e 2,3 kW, levando a eficiências de corrente de 54,4 e 60,7, respectivamente. Portanto, a potência AC imposta pode ser considerada como parâmetro para a avaliação de corridas de eletrodeposição.

Os maiores rendimentos, para o caso de eletrólise sem alimentação, são alcançados com eletrólitos de maior teor de CeCl_3 inicial. Assim, a maior quantidade de CeCl_3 demora mais a esgotar-se, permitindo a condução da eletrólise, em condições estáveis de tensão, por tempos maiores. O esgotamento do teor de CeCl_3 causa a instabilidade da operação, relacionada com o efeito anódico, dificultando a deposição de cério, o que acaba diminuindo a eficiência de corrente, para um mesmo tempo de eletrólise.

O rendimento metálico é calculado baseado na massa de CeCl_3 alimentada, em CEC-16 e 18. O alto valor encontrado em CEC-16, 76,5%, deve-se ao cálculo em relação à massa efetivamente alimentada: 91g de CeCl_3 , ao invés das 130 previstas; 39 ficaram retidas no alimentador.

Para as mesmas condições de eletrólise, a implantação do alimentador de CeCl_3 causa um aumento substancial na eficiência de corrente. A comparação entre as corridas CEC-08 (sem alimentação) e CEC-16 (com alimentação) demonstra um acréscimo de 20,1% na eficiência de corrente, mantidas as outras variáveis constantes.

O consumo de energia por quilograma de metal produzido situa-se na faixa 60-90 kWh/kg Ce. A experiência de maior eficiência de corrente, CEC-11, apresenta também menor consumo de energia: 60,9 kWh/kg Ce. Inversamente, a corrida de pior eficiência de corrente, CEC-01, produzindo metal entremeado com sal, apresenta consumo de energia extremamente alto: 400 kWh/kg Ce. Os consumos energéticos são calculados apenas em relação ao metal massivo produzido.

A formação de metal disperso (DP) está, em geral, relacionada com a baixa temperatura de deposição, em especial nas corridas onde a temperatura não atinge 800°C em nenhum momento: CEC-02, 03, 04 e 07. Entretanto, em outras corridas, mesmo com temperaturas acima de 800°C, houve a formação de metal disperso, sem a presença de nódulos.

Deve-se ressaltar que, mesmo nos maiores rendimentos de metal massivo (ND), a forma dispersa é sempre observada em camada de tonalidade escura ou preta, abaixo dos eletrodos, finamente dividido ou na forma de lamelas ou dendritas de 1-2mm. Pode-se verificar a presença do metal disperso pela imersão da referida camada em água: reage vigorosamente, com liberação intensa de gás (H_2).

A consolidação do metal disperso por refusão mostrou-se inviável. Amostras da camada escura do eletrólito, contendo o metal disperso, foram colocadas em cadinhos de alumina e levados a forno mufla a 900°C. Para proteger contra a oxidação, foram usadas as seguintes misturas de sais fluxantes sobre as amostras: NaCl + KCl, NaCl + KCl + LiCl e LiCl. Esperava-se que o metal disperso fundisse e decantasse ao fundo do cadinho; o material decantado apresentava-se distinto à carga inicial, de coloração marrom, indicativa de óxido de cério com presença de óxido de praseodímio. Portanto, conclui-se que os fluxos são ineficientes em evitar a oxidação do metal disperso. Acredita-se que a alta reatividade do cério na forma dispersa inviabilize mesmo os métodos de refusão sob vácuo ou atmosfera inerte. Enfim, o metal disperso não pode ser recuperado, a não ser por decantação e subsequente fusão na própria célula de eletrólise /80/.

Os nódulos de cério metálico, ao contrário, são facilmente refundidos, caso seja requerido. Cargas compostas de nódulos provenientes de várias corridas foram refundidos a arco sob argônio, consolidados na forma de barras. O aspecto superficial é melhorado, reduzindo a taxa de oxidação do metal.

Após a eletrólise e resfriamento, verificou-se que o eletrólito solidificado é composto de uma sequência de camadas:

- 1) Parte Superior:
 - a) camada cinza escura fina (1-2mm), muitas vezes de aspecto carbonizado
 - b) camada cinza claro fina (1-2mm), podendo apresentar certa porosidade
 - c) camada de coloração verde-musgo claro, de espessura variando entre 5-30mm, conforme a corrida
- 2) Parte Inferior
 - a) camada cinza escuro ou claro, espessa (20-30mm), reagente com água
 - b) camada preta fina (1-2mm), junto ao fundo do cadinho

Nas corridas com alimentação de CeCl_3 , a camada esverdeada não estava presente. O local da superfície diretamente abaixo do tubo de alimentação, onde cai o sal CeCl_3 , estava distintamente mais claro que o restante.

Porções representativas das partes superior e inferior, camadas verde-musgo e cinza espessa, respectivamente, foram analisadas por difração de raio-X para a identificação dos componentes, nas corridas sem alimentação:

- 1) Parte superior: NaCl , KCl
- 2) Parte inferior: NaCl , KCl , CeCl_3 , $\text{CeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CeO_2

Os resultados sugerem que:

a) CeCl_3 tende a ser esgotado na parte superior, referente à região de deposição, relacionado com a região verde-musgo. No caso de corridas com alimentação de CeCl_3 , o teor não se esgota e a camada mantém-se cinza clara, em especial, mais clara onde o soluto atinge o banho. A coloração esverdeada se manifesta fortemente nas eletrólises de maior duração, CEC-08 a 11 (120min).

b) O teor de CeCl_3 não é esgotado na parte inferior, abaixo dos eletrodos, indicando certa lentidão na difusão para homogeneizar a composição.

c) Óxido de cério, CeO_2 , detectado na parte inferior, indica a formação de metal disperso na eletrólise, que é imediatamente oxidado, sofrendo decantação na célula.

A camada superficial carbonizada demonstra que partículas de carbono, geradas pelo desgaste dos ânodos durante a fusão a arco e eletrólise, tendem a flotar à superfície. O cadinho de grafite também sofre um pequeno desgaste, visto pela película preta presente na interface eletrólito-cadinho.

A presença de porosidade indica a alta viscosidade do eletrólito, quando da sua solidificação, liberando gases dissolvidos, os quais não conseguem evoluir, ficando retidos.

Os nódulos metálicos estão presentes na camada inferior, separados ou não do fundo do cadinho por camada de sal refrigerada protetora, em função da eficiência do trocador de calor.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DE INSUMOS E PRODUTOS

A composição química do cério metálico produzido em cada experiência, determinada segundo os métodos de análise citados no item 3.6., é apresentada na tabela 15.

A tabela 16 mostra as impurezas no grafite do cadinho, eletrodos e placa condutora (arco), segundo análise por espectrografia de emissão e LECO.

Tabela 15. Composição química do cério metálico produzido

Elemento (%)	Corrida								
	CEC-00	CEC-01	CEC-06	CEC-08	CEC-09	CEC-10	CEC-11	CEC-16	CEC-18
Ce	97,3	91,2	100,0	97,7	97,7	98,9	97,1	99,9	98,6
Fe	0,30	0,08	0,30	0,15	0,20	0,09	0,10	0,15	0,15
W	0,18	0,18	0,05	<0,006	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06	<0,06
TR(*)	0,87	0,93	—	—	—	—	—	—	—
Mg	0,03	0,03	0,10	0,16	0,05	0,05	0,025	0,35	0,06
Mn	0,002	0,002	0,005	0,007	0,01	0,01	0,006	0,02	0,015
Pb	0,005	0,005	0,01	0,01	0,018	0,018	0,006	0,01	0,01
Cu	0,002	0,01	0,002	0,002	0,018	0,01	<0,006	0,06	<0,006
Al	0,01	0,006	0,01	0,015	0,002	0,007	<0,003	0,004	0,004
Si	<0,007	0,006	0,007	<0,007	0,007	0,007	<0,007	0,015	0,015
Cr	0,005	0,005	<0,005	<0,007	<0,005	<0,005	0,006	0,01	0,01
Ni	0,02	0,005	<0,005	<0,007	0,005	<0,005	<0,02	<0,02	<0,02
Zr	0,07	<0,07	0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
Ca	0,009	0,02	0,003	<0,004	0,004	0,003	0,015	0,025	0,025
Co	0,02	0,02	<0,005	<0,007	<0,005	<0,005	<0,006	<0,006	<0,006
C	0,269	0,161	0,005	0,023	0,015	0,019	0,014	0,021	0,01
S	0,003	—	0,001	0,009	0,003	0,024	0,001	0,008	0,001
O(ppm)	31	14	—	—	—	—	—	—	—
N(ppm)	nd	151	162	—	—	—	—	—	—
H(ppm)	20,5	28,3	35	—	—	—	—	—	—
Na(ppm)	384	453	—	—	—	—	—	—	—
K(ppm)	nd	nd	—	—	—	—	—	—	—

nd - não detectado

<0,00x - teor inferior ao limite de detecção

(*) - soma dos teores de outros metais de terras-raras

Tabela 16. Impurezas dos grafites utilizados

Elemento	Grafite		
	cadinho	eletrodo	placa (arco)
Al (ppm)	60	50	250
Ti (ppm)	50	50	10
Si (ppm)	5	30	>1000
Cr (ppm)	5	<5	<5
Ni (ppm)	15	30	<20
Mn (ppm)	<20	20	<20
Mg (ppm)	<20	20	50
Zn (ppm)	<50	<50	250
Na (ppm)	<50	<50	100
S (%)	0,149	0.043	0.045

A tabela 17 apresenta os teores das principais impurezas metálicas do cloreto de cério; esta análise é considerada constante para todos os lotes de CeCl_3 produzidos.

Tabela 17. Impurezas metálicas do CeCl_3 produzido no IPEN

elemento	Fe	Cr	Ni	Zn	Si	Al	Mn
teor (%)	0.025	<0.0045	<0.0045	<0.15	<0.006	0.002	0.003
elemento	Mg	Pb	Cu	Co	Ca	TR⁽¹⁾	Na⁽¹⁾
teor(%)	0.0045	0,0045	<0,0015	<0,0045	0.05	1,0-3,0	0,5máx

(1) Outras terras-raras (TR) e Na: valores fornecidos no certificado do hidróxido de cério da Nuclemon, que aponta também teor de sulfato (SO_3) de 0,2% máx. e cloreto (Cl^-), 0,05% máx.

A tabela 18 discrimina os lotes de CeCl_3 utilizados em cada corrida, acompanhados pela composição média em termos de teor de cério, cloreto e impurezas (água, outras terras raras e etc.). A identificação dos lotes obedece nomenclatura de trabalhos anteriores de produção de cloreto de cério /63.64/.

Tabela 18. Lotes de CeCl_3 utilizados em diversas corridas

Corrida	Lote CeCl_3	%Ce (1)	%Cl ⁻ (1)	%impurezas(2)	%H ₂ O (3)
CEC-01	L30, 31	41,5	32,6	25,9	21,0
CEC-06	L35, 36	44,9	34,5	20,6	16,0
CEC-08	L40,41	52,3	36,5	11,2	—
CEC-09	L42, sec.2	51,5	37,9	10,6	—
CEC-10	L42, 43, 44, sec.1	55,6	35,5	8,9	—
CEC-11	L45, 46, 48	57,5	37,3	5,2	—
CEC-13	L39,50,51	55,5	38,0	6,5	—
CEC-15	A1	55,0	31,5	13,5	10,7
CEC-16	A2, A4	47,0	29,1	23,9	17,0
CEC-17	A5,A6	46,0	34,2	21,2	—
CEC-18	A7, A8, A9	46,0	34,3	19,7	18,9

(1) médias ponderadas

(2) balanço de %Ce + %Cl⁻, consistindo em H₂O + impurezas

(3) % H₂O por análises termogravimétricas

Com excessão de CEC-18, onde os lotes utilizados apresentam composições bastante distintas, a diferença entre o teor total de impurezas e de água situa-se na faixa 4,6-6,9 %. Este último teor seria relativo a outras impurezas, além da água. Entretanto, acredita-se que a diferença ainda englobe uma pequena quantidade de água, chegando-se a um teor de impurezas afora a água, na realidade, entre 2 - 3 %.

É preciso salientar que os teores de água apontados são referentes a análises feitas após a preparação, podendo ter sofrido variações, de acordo com:

a) Tempo e temperatura de estufa da mistura de sais, previamente à eletrólise; medidas realizadas /63/ demonstram a possibilidade de redução de até 0,5% H₂O/dia a 90°C.

b) Reutilização de eletrólito parcialmente fundido: o teor de água deve ser menor.

c) A velocidade lenta de fusão do eletrólito permite a saída de vapor d'água, sem formação de oxicloretos, favorecida pela baixa pressão da CEAC ou pela atmosfera dinâmica de argônio isento de oxigênio.

d) Rehidratação, devido ao tempo de espera ao ar entre preparação e acondicionamento ou entre a mistura/carregamento da célula e eletrólise.

Destaca-se ainda que os teores de umidade dos sais NaCl e KCl são, aparentemente, reduzidos e de menor importância, sendo então desprezados.

4.4. METALOGRAFIA DOS NÓDULOS DE CÉRIO

A metalografia dos nódulos de cério revelou um metal massivo, de tamanho de grão variando na faixa 60-120 μm (figura 34). A total coalescência observada indica uma boa separação metal-sal fundido.

A análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV) detectou raras inclusões de eletrólito (sal) e inclusões lamelares internas aos grãos, compostas apenas de Ce, bem como alguns precipitados em contornos de grão, com presença de Ce e Fe. As inclusões e precipitados, possivelmente óxidos, estão presentes em quantidades variadas nas amostras. Em algumas inclusões internas poligonais, foi detectado um pequeno teor de Fe em adição ao Ce.

A microsonda eletrônica demonstrou também regiões ricas em Ce e Fe, além de W homogeneamente distribuído na matriz; nas regiões onde o Fe estava presente (contorno de grão) não foi detectado W.

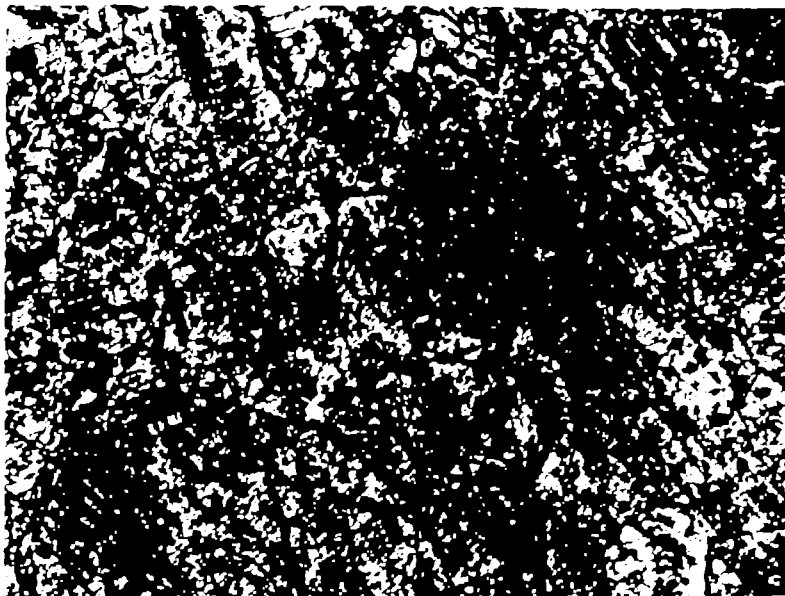


Figura 34. Micrografia de um nódulo de Ce metálico (500x) - contornos de grão com alguns precipitados e inclusões internas de óxidos.

4.5. DISCUSSÃO

No presente item são analisados os efeitos das diversas variáveis e condições de processo na eficiência de corrente e pureza do produto metálico, incluindo a morfologia do depósito.

4.5.1. Temperatura de Deposição

A temperatura de deposição, conforme já citado, é limitada inferiormente ao ponto de fusão do cério metálico, ou seja, cerca de 800°C. Abaixo desta temperatura, não se formam depósitos aderentes, tanto na forma de dendritas ou de placas coerentes. As possíveis razões são:

a) Agitação intensa devido a evolução de gases e à passagem de altas correntes no banho, causando o destacamento das possíveis dendritas formadas no cátodo.

b) Codeposição de alcalinos, resultado da alta densidade de corrente catódica, os quais reduzem $CeCl_3$ junto ao cátodo, formando Ce em forma de pó /9,10,57/

c) Possível formação de sub-cloretos de cério pela reação do Ce com seu sal /8/:



Posteriormente, a reação pode ocorrer no sentido inverso (desproporcionamento do sub-cloreto), formando Ce finamente dividido.

d) Qualquer fator que dificulte a difusão dos íons eletro-ativos modifica a morfologia do depósito de coerente a pulverolento /85/: alta viscosidade do banho, presença de complexos e outros.

Mesmo com o depósito no estado líquido, a coalescência das gotas metálicas pode ser prejudicada pela alta viscosidade do banho, em razão da baixa temperatura /9/. Assim, no trajeto do cátodo até a região de coleta, as gotas podem se dispersar.

Por outro lado, a temperatura de deposição muito elevada pode diminuir a eficiência de corrente, pois a solubilidade do Ce metálico no sal fundido aumenta /65,86/. Como exemplo, a solubilidade do Ce em $CeCl_3$ a 900°C é 9 atg/mol. Além de causar a formação de metal em pó, a alta solubilidade do metal no banho aumenta a parcela relativa à condução eletrônica, diminuindo a eficiência de corrente da eletrólise.

Existem, basicamente, duas formas de dissolução de um metal em seu haleto fundido: solução atômica (real) e formação de haletos reduzidos (sub-haletos) /87/. Com a formação do sub-haleto, a solubilidade do metal é aumentada. Por sua vez, o sub-haleto é mais estável quanto maior a temperatura, o que implica na alta solubilidade do metal em temperaturas elevadas.

No caso do Ce metálico em banhos com cloreto de cério, as duas formas de dissolução podem ocorrer /8/. Com o aumento da temperatura, a reação de formação de sub-cloreto de cério (9) ganha importância. No resfriamento do banho, $CeCl_2$ sofre desproporcionamento, resultando em metal disperso.

Conclui-se, portanto, que a temperatura de deposição de Ce líquido em $CeCl_3 + NaCl-KCl$ não pode ser excessivamente elevada.

No presente estudo, de acordo com a análise dos resultados (tabela 14), o limite inferior de temperatura de deposição foi confirmado ($\sim 800^\circ C$). Os maiores rendimentos foram obtidos em temperaturas médias de deposição de $793^\circ C$ (CEC-09), $781^\circ C$ (CEC-11) e $775^\circ C$ (CEC-16). A distribuição dos valores de temperaturas, nestas corridas, teve pequena amplitude de variação em torno de $800^\circ C$. Para as eletrólises realizadas a baixas temperaturas, na faixa $600-750^\circ C$, não atingindo $800^\circ C$, não houve formação de metal massivo: CEC-03 ($446^\circ C$), CEC-05 ($743^\circ C$), CEC-07 ($701^\circ C$) e CEC-17 ($754^\circ C$).

Torna-se difícil explicar, em termos de temperatura de deposição, a inabilidade em se obter Ce massivo em corridas com distribuição de temperaturas superior a $800^\circ C$: CEC-13, 15 e 19. A ocorrência em comum é o fato de atingirem, em algum momento, temperaturas superiores a $840^\circ C$. Mais além, CEC-18, de rendimento bem inferior ao esperado, atingiu $867^\circ C$, o que sustentaria a hipótese da existência de uma temperatura máxima, ideal para o reator. Neste caso, a temperatura ótima de eletrolise estaria compreendida no intervalo $800-820^\circ C$. Dados da literatura /57/ indicam que a melhor temperatura para um rendimento máximo é em torno de $900^\circ C$.

Não é possível correlacionar o teor de impurezas do metal obtido com a temperatura de deposição, baseado nos dados disponíveis. Entretanto, os teores de carbono e enxofre são mais elevados em corridas com maiores temperaturas médias de deposição, como CEC-10 e 8 (vide tab. 14, 15). Isto pode estar relacionado com o maior desgaste dos eletrodos de grafite e do cadinho (tab. 16).

4.5.2. Temperatura de Coleta

A temperatura da zona de coleta, no fundo do cadinho, deve ser preferencialmente baixa para a melhor coalescência dos nódulos. De fato, CEC-06, 10, 16 e 18 produziram nódulos únicos, completamente coalescidos, sob temperaturas médias de coleta de 447, 380, 552 e 445°C, respectivamente. Por outro lado, CEC-08, 09 e 11, com temperaturas de coleta de 766, incerta e 609°C (tab.14), respectivamente, resultaram na formação de diversos nódulos (CEC-08: 2 nódulos; CEC-09: mais de 8 nódulos; CEC-11: 4 nódulos).

Estes resultados sugerem que, para obter-se apenas um nódulo de cério em uma única eletrólise, a temperatura inferior da região de coleta deve ser mantida abaixo de 600°C.

Em temperaturas próximas a 600°C, a camada de sal refrigerada no fundo do cadinho ainda não se solidificou completamente. Nesta situação, acredita-se que a gota metálica eletrodepositada, difundindo nessa massa quase solidificada, não chega a coalescer em um único nódulo, pois não perde calor suficiente para uma rápida solidificação, podendo escoar e fragmentar-se. Inversamente, caso a temperatura de coleta seja inferior a 600°C, a camada de sal encontra-se completamente solidificada, retendo a gota metálica e extraindo seu calor, impedindo que escoe.

Embora a agitação do banho devido às altas correntes AC também possa causar a fragmentação de um nódulo metálico, a influência da temperatura de coleta pode ser avaliada segundo o cálculo a seguir.

4.5.2.1. Estimativa da Velocidade de Queda da Gota Metálica no Banho:

Estima-se a velocidade de queda da gota metálica através do banho, até a zona de coleta, através da equação /67/:

$$v_t = d_g^2 \cdot g / 18\mu \cdot (\rho_{Ce} - \rho_{ele})$$

onde:

v_t - velocidade terminal de queda

d_g - diâmetro da gota $\cong 0,5$ cm

ρ_{Ce} - densidade do cério líquido = 6,7 g/cm³

ρ_{ele} - densidade do eletrólito = 1,8 g/cm³

g - aceleração da gravidade = 980 cm/seg²

Obtendo-se:

$$v_t \cong 13 \text{ cm/seg}$$

Para a gota percorrer 3cm através do banho, o tempo necessário é de 0,23 seg, o que é bastante rápido. Isto significa que a gota chega à região de coleta praticamente na mesma temperatura de deposição. A partir do contato com o sal sólido da camada refrigerada, iniciam-se as trocas térmicas, levando à solidificação da gota. A observação da forma achatada dos nódulos indica que a gota sofre, ainda, um pequeno escoamento antes de solidificar, o qual deve ser menor quanto mais fria a camada refrigerada. Portanto, em princípio, quanto menor a temperatura da região de coleta, mais adequada é a morfologia do metal obtido.

O mesmo cálculo para o eletrólito de fluoretos aponta uma velocidade de queda de 5,9 cm/seg, correspondendo a um tempo para percorrer 3cm de 0,51 seg. A aparente vantagem dos cloretos fica, então, clara neste sentido.

Na realidade, os cálculos acima fornecem apenas valores de referência, pois o diâmetro da gota deve ser superior ao do cátodo (0,5cm), devido às forças de tensão superficial e empuxo, que mantêm o Ce líquido preso ao cátodo. Quanto maior o diâmetro das gotas metálicas, menor a velocidade terminal de queda, em relação ao cálculo efetuado acima, já que o comportamento da gota se afasta daquele de uma esfera rígida /67/. Outro fator não considerado é o aumento da viscosidade do banho, segundo o gradiente térmico negativo no sentido descendente.

É importante, em termos do projeto do reator eletrolítico, verificar se a proteção do metal pela camada refrigerada de sal é efetiva em minimizar os contaminantes. A comparação entre corridas cujos nódulos foram recuperados sobre o fundo do cadinho, sem a presença da camada refrigerada, e aquelas onde os nódulos localizavam-se sobre a camada de sal, fornece uma indicação da necessidade e eficiência da técnica de coleta empregada. Correlacionando as posições nas quais os nódulos foram encontrados e as análises de impurezas em cada corrida (tab. 15), constata-se o seguinte:

a) Na corrida CEC-08, onde o nódulo foi encontrado repousando sobre a placa de abertura de arco, obteve-se o maior teor de carbono no metal, 4 vezes superior à CEC-06. Observa-se também o maior teor de Mg, visto que o grafite da placa apresenta maior teor deste metal (tab. 16). O alto teor de Zn contido na placa aparentemente não foi incorporado, mas o teor de Al pode ter sido incorporado, elevando o teor contido no metal para 0,015% Al, relativamente alto em relação às outras corridas. Já o silício, presente em grande quantidade no grafite da placa, não incorporou nos metais obtidos em CEC-08 e 09, encontrados sobre a placa.

b) A coleta do Ce metálico diretamente sobre o cadinho acarretou, em CEC-10 e 11, teores elevados de carbono, em níveis comparáveis aos nódulos coletados sobre a placa de grafite.

c) As corridas CEC-06 e 18, cujos nódulos foram protegidos pela camada de sal refrigerada, apresentam teores de carbono distintamente menores. O mesmo pode ser constatado quanto ao teor de enxofre, sempre presente nos grafites (tab. 16). Outras impurezas metálicas são mantidas baixas por esta técnica de coleta, embora não seja conclusivo pelas pequenas diferenças encontradas na comparação.

d) Nas corridas nas quais a fusão inicial foi difícil e demorada, causando desgaste acentuado na placa e eletrodos, o efeito sobre o teor de impurezas no metal pode ser considerado análogo ao item a), ou seja, aumento dos teores de metais como Al e Mg. Neste caso, como o grafite dos eletrodos é mais puro que aquele da placa, a última provavelmente contribui mais com impurezas. Mesmo havendo certa proteção por fina camada de sal refrigerado, o metal em CEC-16 apresentou alto teor de carbono, pois o desgaste dos eletrodos e placa, devido à fusão demorada, introduz partículas finas de carbono no banho, devendo, em parte, incorporar no metal.

Resumindo, conclui-se que a técnica de coleta sobre camada de sal refrigerada é eficaz em reduzir os teores de impurezas no metal eletrodepositado, em especial quanto aos teores de C e S. A coleta do metal sobre a placa de abertura de arco (a meia-altura no banho) deve ser evitada, visto que eleva também os teores de certas impurezas metálicas.

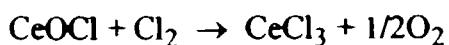
O teor de Fe parece ser um caso a parte, variando aleatoriamente em relação à técnica de coleta. Possivelmente, está relacionado com as impurezas da carga de sais.

4.5.3. Pressão e Atmosfera

De acordo com a análise contida nos itens 3.4.1.3 e 3.4.3.1, a pressão reinante na CEAC deve ser mantida preferivelmente acima de 400 mmHg, evitando assim o transbordamento do eletrólito e a instabilidade da operação. Por outro lado, as reações da célula são favorecidas pela baixa pressão: além disso, a pressão não pode superar 1 atm (760 mmHg), caso contrário causaria a abertura da CEAC. Portanto, a faixa de pressões de trabalho foi estabelecida em 400-600 mmHg.

Durante a eletrólise, a atmosfera da CEAC pode ser composta, além de argônio, de Cl_2 , HCl, vapor d'água e pequenas quantidades de O_2 e N_2 , provenientes do argônio tipo S ou de vazamentos. Vapores dos sais fundidos também podem estar presentes. O estabelecimento da pressão dinamicamente renova a atmosfera, arrastando os voláteis para a linha de vácuo. O procedimento mostra vantagens quanto à corrosão da CEAC e à abertura de arco elétrico, favorecendo as reações da célula, pois remove o gás anódico (Cl_2) da superfície do banho. Entretanto, segundo uma referência /80/, a manutenção de uma pressão parcial de Cl_2 em pelo menos 0,1 atm deve

reverter os possíveis oxicloretos formados no banho a cloretos, conforme a reação:



Neste caso, a remoção de Cl_2 pelo procedimento dinâmico de manutenção da pressão representa uma possível desvantagem. O ideal é manter a pressão dinamicamente, em valores altos, de forma a manter a pressão parcial de Cl_2 alta o suficiente. Assim, seria possível, em princípio, utilizar uma carga de eletrólise contendo oxicloretos, ou mesmo óxidos, os quais seriam convertidos a cloretos.

4.5.4. Tensão e Corrente Contínuas

Mantendo constante a composição do eletrólito, as menores tensões DC, na faixa 4-6 V, estão associadas aos maiores rendimentos. Ambas a 50% CeCl_3 , CEC-11, com tensão média DC de 5,9 V, mostra uma eficiência de corrente de 60,7%, enquanto que CEC-18, 9,6 V DC médios, resulta em apenas 24,9%. Da mesma forma, compara-se CEC-08 (8,2 V DC), com EC = 36,7%, e CEC-09 (4,9 V DC), de EC = 42,8%.

Uma possível explicação seria a codeposição de metais alcalinos com o aumento da tensão DC /9,10,57/, devido à polarização de concentração: velocidade de difusão dos íons Ce^{+3} lenta em relação a taxa de redução no cátodo. Os metais alcalinos, depositados em torno de 800°C, vaporizam imediatamente, difundindo pelo eletrólito. Nesta condição, podem reduzir o cloreto de cério a cério metálico, porém na forma de pó disperso não recuperável, diminuindo a eficiência de corrente. Com o esgotamento do teor de CeCl_3 no eletrólito, o efeito de deposição secundária tende a acentuar-se.

De forma independente, a tensão DC também varia diretamente com a resistividade elétrica do eletrólito. Com a diminuição do teor de CeCl_3 , durante a eletrólise, a resistividade tende a diminuir /12/, e assim a tensão. Como exemplo, em CEC-11, a tensão DC inicial foi de 6,5 V; com 75min de eletrólise, reduziu-se a 5,0 V. A formação de oxicloretos e outros íons complexos atua de forma contrária na resistividade do eletrólito.

Embora a diminuição do teor de CeCl_3 durante a eletrólise aumente seu potencial de decomposição (itens 2.3.4, 3.4.4.1, eq. V), a redução da polarização resistente parece mais acentuada, pois observa-se uma queda da tensão com a progressão da eletrólise.

O aumento da corrente contínua de eletrólise influi na elevação da tensão DC, através da polarização de ativação, de concentração e polarização resistente (eq. X, XIV, XV, item 2.3.4). Para os sais fundidos, em geral, incluindo o caso do presente reator eletrolítico, apenas os dois últimos tipos de

polarização são relevantes. O aumento da tensão DC, causado pela elevação da corrente, reduz a eficiência de corrente, da forma como discutido acima.

Por outro lado, a presença de dois estados de oxidação dos íons de cério, Ce^{+3} e Ce^{+4} , necessita de maiores densidades de corrente para superar a reação cíclica ($Ce^{+4} + e \leftrightarrow Ce^{+3}$), que consome energia e abaixa a eficiência de corrente /10,57/. Para maiores densidades de corrente, a reação cíclica tende a ser suprimida, pois também sofre polarização de concentração.

Quando se compara as corridas CEC-10 e CEC-11, acredita-se que há supressão da reação cíclica com o aumento da densidade de corrente catódica, de 2,5 A/cm² para 24,4 A/cm², elevando a eficiência de corrente de 54,4 a 60,7%.

A imposição simultânea de corrente alternada entre os ânodos afeta a corrente contínua e a tensão de eletrólise. Por exemplo, em condição estável de 18 V AC e 90 A AC, a corrente DC aumenta em 10 A, enquanto que a tensão DC, em 1-2 V, em relação aos valores que teriam caso não se aplicasse corrente AC simultânea. Já para a condição instável, 30-70 V AC, a tensão DC oscila, atingindo 15 V ou mais (ultrapassa a escala do voltímetro). Parece claro que a tensão AC adentra ao circuito da fonte de corrente contínua, sofrendo retificação nos diodos, e contribuindo com uma componente.

A baixa tensão DC pode ser benéfica quanto ao teor de impurezas no metal eletrodepositado, pois a despolarização diminui a taxa de deposição dos íons de impurezas metálicas. Nas experiências realizadas, embora não dispondo de dados conclusivos, verifica-se uma tendência de menores teores de impurezas metálicas em corridas com menores tensões DC médias (CEC-09, 10, 11), especialmente quanto aos teores de Mg e Al.

4.5.5. Materiais de Partida

Comparando as corridas sem alimentação de soluto, verifica-se que menores teores de água no cloreto de cério (tab. 18) levam a maiores eficiências de corrente. A corrida CEC-11, com apenas 5,2% de impurezas totais (2-3% H₂O) é justamente aquela que apresentou maior eficiência de corrente, 60,7%, sugerindo que a presença de água influi no rendimento da eletrólise, principalmente pela formação de oxicloretos.

O teor de sulfato (SO_4^{2-}) pode aumentar o potencial de decomposição do $CeCl_3$ /65/, o que favorece a formação de Ce disperso, diminuindo o rendimento. Entretanto, a baixa concentração de sulfato (0,2% máx. segundo o certificado do hidróxido de cério, tab. 17) deve ter pouco efeito na morfologia do depósito e rendimento.

Outros teores de impurezas do $CeCl_3$ (tab. 17) afetam pouco o rendimento da eletrólise. A presença de Fe poderia levar a um consumo de energia não produtiva, devido à oxi-redução cíclica /65/: $Fe^{+3} + e \leftrightarrow Fe^{+2}$.

Porém, em teores de Fe de apenas 0,025%, a queda de rendimento é desprezível. Dentre as outras terras-raras presentes na carga, o Sm teria a maior influência no rendimento, devido ao mesmo tipo de reação cíclica: $\text{Sm}^{+3} + e \leftrightarrow \text{Sm}^{+2}$. O teor de Sm, detectado no metal por ativação com nêutrons, é de 0,14%, o que deve resultar em pequena queda de eficiência de corrente: de acordo com a figura 35 /65/, 1-2%.

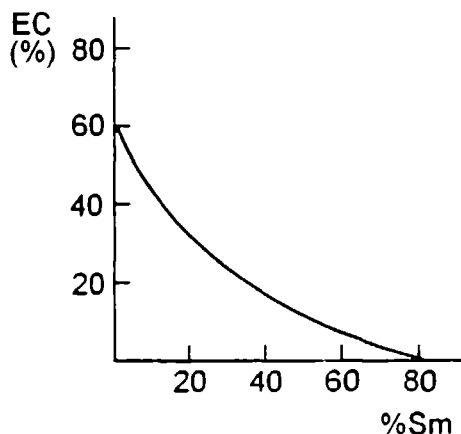


Figura 35. Influência do teor de samário na eficiência de corrente de eletrólise.

A qualidade do Ce metálico produzido é afetada pela composição química do CeCl_3 . As impurezas metálicas contidas no CeCl_3 , caso sejam mais nobres que o cério, invariavelmente codepositam, incorporando-se na liga. Os outros metais de terras-raras, com potenciais de eletrodeposição muito próximos ao Ce, também devem codepositar. Mesmo em teores reduzidos, o aumento da tensão devido à polarização catódica favorece a codeposição de impurezas metálicas, incluindo aquelas menos nobres, como Na e K do solvente.

Comparando a análise de impurezas do CeCl_3 produzido no IPEN (tab. 17) com as análises do cério metálico obtido (tab. 15), conclui-se que:

a) Os teores de Cr, Ni, Si e Co mantêm-se aproximadamente constantes, quando não há alimentação semi-contínua de CeCl_3 . As corridas CEC-16 e 18, com alimentação de CeCl_3 , apresentaram teores de Si e Cr significativamente mais elevados.

b) Os teores de Al, Mn e, principalmente, Mg, resultaram superiores no metal que no sal, em até uma ordem de grandeza. Possivelmente, existem outras fontes contribuindo com estes contaminantes, como os refratários. O Al deve ser originário dos refratários de mulita, isolante térmico aluminoso, ou do tubo de proteção do termopar (alumina).

c) Pb e Cu também comparecem em maiores quantidades no metal, indicando uma possível contribuição referente aos contatos elétricos e cabos de cobre, que sofrem ataque corrosivo severo.

d) O teor de Fe é maior no metal que no sal em 1 ordem de grandeza, indicando outra fonte deste contaminante.

e) O cálcio e outras terras-raras comparecem em teores menores que aqueles da carga de CeCl_3 , o que demonstra que a codeposição de metais menos nobres que o Ce não é tão facilitada.

4.5.6. Materiais da Célula (CEAC)

Os materiais da célula afetam a pureza do Ce produzido, quer diretamente durante a eletrodeposição e coalescimento do metal, quer no próprio eletrólito, durante as etapas de fusão, aquecimento e eletrólise, como pode ser visto quando comparamos as composições do Ce metálico, CeCl_3 e Ce(OH)_3 (tabelas 15, 17 e 6, respectivamente).

A interação do metal com os grafites do cadinho, eletrodos e placa de abertura de arco, cujos teores de impurezas são mostrados na tabela 16, resultada principalmente no aumento dos teores de C e S (vide item 4.5.2), justificando o emprego da técnica de cojeta sobre camada refrigerada de sal.

Os refratários e isolantes cerâmicos e o tubo de proteção do termopar podem acarretar o aumento de algumas impurezas metálicas, como Al, Mn, Mg e Fe (vide item 4.5.5 b)).

São ainda possíveis contaminações advindas da CEAC de aço ou do termopar, podendo elevar o teor, principalmente, de ferro.

4.5.7. Alimentador de Sóluto

O alimentador de CeCl_3 é um componente fundamental do reator eletrolítico, permitindo a condução da eletrodeposição com eletrólitos de composição constante. Pela alimentação do CeCl_3 , a composição do banho permanece praticamente constante, permitindo avaliar a composição ideal de eletrólito que resultará em um maior rendimento.

A 40% CeCl_3 , a eficiência de corrente apresentou elevação de 14%, de CEC-09 para CEC-16, esta última com alimentação de CeCl_3 . Já a 50% CeCl_3 , a eficiência de corrente com alimentação de CEC-18 foi de apenas 24,4%. Isto sugere que, apesar do teor de 50% CeCl_3 ser razoável para o processo, outros fatores podem ter influenciado nos resultados. Por exemplo, verifica-se (tab.14) que

a densidade de corrente catódica foi superior em CEC-18 que em CEC-16: 29,1 contra 20,4 A/cm²; a codeposição de metais alcalinos seria, então, mais favorecida em CEC-18 (vide 4.5.4). Por outro lado, a temperatura de deposição em CEC-18 atingiu 867°C médios entre o 40º e 50º minuto de eletrólise (valor de pico 910°C), podendo ter levado à formação de cério disperso (vide 4.5.1).

Observou-se nas corridas com alimentação, especialmente em CEC-16, o aumento das tensões AC e DC estáveis, após 2-5 min do final de cada alimentação intermitente. As tensões DC e AC atingiram os valores: 13-15 V e 30-40 V, respectivamente. O eletrólito consegue assim alcançar rapidamente temperaturas acima de 800°C, mantendo condição estável de tensão e corrente. Uma possível explicação do fenômeno é a seguinte:

1) O pó de CeCl₃ que cai diretamente sobre o banho pode não fundir e dissociar imediatamente; as partículas podem permanecer em suspensão no eletrólito, como uma segunda fase sólida.

2) Como as partículas ainda sólidas são isolantes elétricas, diminuem a seção transversal para a condução da corrente no eletrólito, aumentando a resistência entre os eletrodos.

3) A maior resistência causa uma maior polarização resistente RI, elevando as tensões DC e AC e, portanto, a potência transferida por Efeito Joule no eletrólito.

4) Com o passar do tempo (3-5 min depois), as partículas do sal alimentado começam a fundir e dissociar, o que causa a redução das tensões para os níveis normais de operação.

O modelo formulado explica, ainda, porque o fenômeno ocorreu com menor frequência em CEC-18: o eletrólito alcançou altas temperaturas (910°C), acelerando a fusão das partículas de CeCl₃ (PF = 802°C).

O gás argônio, injetado através do tubo de alimentação, é pré-aquecido a 450°C no sistema de remoção de O₂, sendo isento de umidade, retida em H₂SO₄ concentrado. Embora pré-aquecido, o argônio incide sobre o banho ainda mais quente (600-800°C), o que pode prejudicar o balanço térmico da célula. De fato, foi observada uma resistência maior ao aquecimento quando da injeção do argônio pelo alimentador.

A carga alimentada e o sistema de alimentação podem ter contribuído para elevar o teor de alguns contaminantes do cério obtido, como pode ser verificado em CEC-16 e 18 (tab. 15) para os teores de Mn, Si, Ca e Cr.

4.5.8. Desempenho do Reator Eletrolítico

Neste item discute-se alguns aspectos operacionais do reator eletrolítico.

4.5.8.1. Fusão da Carga de Sais:

O arco elétrico utilizado para iniciar a fusão do eletrólito, aberto entre os ânodos e a placa condutora de grafite sobre a superfície do sal, às vezes não permanece estável, extinguindo-se e impedindo que a poça fundida se alastre. Nessa situação, em geral, tem-se que abrir a CEAC e posicionar novamente a placa de grafite sobre o eletrólito, recomeçando a fusão. Este procedimento é necessário pois, devido à agitação do eletrólito, ocasionada pela formação do plasma no arco, este recobre e isola eletricamente a placa de grafite (sal solidificado). Às vezes, tem-se que repetir esta etapa mais de uma vez, até atingir-se condições satisfatórias de fusão.

Verifica-se que o recomeço da fusão a arco numa mesma carga de eletrólito, além de elevar o teor de impurezas do metal produzido, também diminui o rendimento da eletrólise: as corridas CEC-00, 04, 06, 15 e 19, após serem iniciadas por duas ou mais vezes seguidas, apresentam rendimentos baixos ou nulos (tab.14). As possíveis razões para a queda do rendimento são:

- a) Formação de oxi-cloretos pelo rápido aquecimento imposto pelo arco, por várias vezes.
- b) Decomposição dos sais devido às altas temperaturas locais envolvidas.
- c) Desgaste dos eletrodos de grafite, dispersando partículas de carbono no banho, ou formando carbetos.

O desgaste será mais acentuado se houver necessidade de se manter o arco elétrico por muito tempo. Isto acontece quando se utiliza sal que já foi fundido e solidificado, mesmo sem ter sido eletrolisado.

4.5.8.2. Balanço Térmico da Célula

Um balanço térmico satisfatório da célula eletrolítica é fundamental para atingir condições de estabilidade de operação, com alto rendimento. O reator demonstrou dificuldades em manter o balanço térmico em temperaturas acima de 800°C.

Não é objetivo da presente dissertação o cálculo preciso das diversas parcelas integrantes do balanço térmico, mas sim a avaliação semi-quantitativa das perdas térmicas e do "input" energético. Os cálculos do balanço térmico podem ser acompanhados no Anexo A. A tabela 19 apresenta os resultados dos

cálculos, onde os calores de entrada e saída são discriminados em ordem decrescente.

Tabela 19. Calores envolvidos na célula por segundo

Entrada	Saída	Discriminação-saída
$P_{AC} = 858,2 \text{ W}$ (~11 V/80 A) (balanço)	$Q_{tc} = 680 \text{ W}$	retirado pelo trocador de calor
	$Q_{rd} = 138,5 \text{ W}$	reação de decomposição do $CeCl_3$
	$Q_r = 120 \text{ W}$	através dos refratários
	$Q_g = 46,5 \text{ W}$	através dos eletrodos de grafite
$P_{DC} = 194 \text{ W}$ (8 V/40 A)	$Q_{FAr} = 25 \text{ W}$	convecção pelo fluxo de argônio
	$\Delta H_{Alum} = 15,4 \text{ W}$	aquecimento e fusão do pó alimentado
	$Q_{svs} = 15,2 \text{ W}$	latente dos vapores de sais
	$Q_{scl_2} = 6,3 \text{ W}$	latente do Cl_2
	$Q_{tr} = 5,3 \text{ W}$	radiação para a tampa
total = 1052,2 W	total = 1052,2 W	soma

Para contabilizar as perdas não consideradas, adiciona-se 15%:

$$\text{Perdas totais (saída)} = 1210 \text{ W}$$

o que corresponde à uma potência total de $1210 \text{ W} - 194 \text{ W} \cong 1015 \text{ W}$ (13 V/80 A).

Comentários:

1) A potência requerida para manter o eletrólito a 850°C , calculada tanto pela taxa de resfriamento medida (2,07 kW, anexo A) como pelo balanço termico (1,21 kW), mostra-se inferior às potências médias registradas na maioria das corridas. As diferenças consistem em dissipação de potência pela resistência de contatos e cabos elétricos, não incluída no balanço, estimada em ~ 1,27 kW (para $P_{AC} = 2,3 \text{ kW}/100 \text{ A}$, em CEC-11). A elevada potência dissipada nos cabos e contatos se deve à proximidade em relação ao cadinho, o que pode levá-los a cerca de 300°C . Outro fator é a corrosão pela atmosfera agressiva da CEAC, contendo HCl a alta temperatura, causando a redução da área efetiva de contato elétrico com os eletrodos, aumentando a resistência e a potência dissipada. Também são possíveis fugas de corrente, que reduz a potência transferida ao banho, quando se dispõe de uma fonte de alimentação à corrente constante.

2) A contribuição relativa ao trocador de calor é a segunda maior perda térmica da célula. Minimizar o fluxo térmico imposto, é fundamental para obter-se maiores rendimentos energéticos, o que pode ser conseguido das seguintes formas:

- (i) mantendo a camada inferior de eletrólito solidificada e espessa,
- (ii) diminuindo o gradiente térmico, aumentando a altura do banho,
- (iii) aumentando o ponto de fusão do eletrólito, adicionando aditivos (outros sais),
- (iv) adicionando compostos adequados que precipitem no banho, como óxidos insolúveis.

3) Seguindo a ordem decrescente de perdas térmicas (tab. 19), segue o aumento de entalpia pela decomposição de $CeCl_3$ e o fluxo de calor pelos refratários. Pode-se atuar apenas na segunda perda, utilizando refratários de menor condutividade térmica (isolantes térmicos) ou aumentando sua espessura, o que é limitado pelo diâmetro da CEAC.

4) O fluxo de calor através dos eletrodos de grafite poderia ser minorado através da redução do diâmetro ou aumento do comprimento dos eletrodos; uma maior temperatura de injeção de argônio pode reduzir as perdas causadas pela incidência do fluxo.

5) Outras perdas, além das abordadas acima, têm pouca influência no balanço térmico, não justificando empreender esforços para reduzi-las.

Foram necessárias tensões e correntes AC momentâneas de até 22 V e 120 A (2640 W), para a manutenção da temperatura. O efeito anódico, embora prejudicial à eletrólise, auxilia na manutenção da temperatura pela geração de maior quantidade de calor: o acréscimo médio de tensão resultante na célula é calculado por /88/:

$$\Delta E = k(E_{EA} - E_{cel}).t/t_0$$

onde:

k - coeficiente do efeito anódico (Nº de vezes por período)

E_{EA} - tensão no efeito anódico

t - tempo do efeito anódico

t_0 - período de eletrólise

Supondo, baseado nas observações, que ocorreram 6 efeitos anódicos de 3min cada, em 1h de eletrólise, levando a tensão a 40 V, teremos:

$$\Delta E = 6 V$$

o que corresponde a uma potência de 600 W em 100 A.

Entretanto, é preferível aumentar a potência estável do que favorecer o efeito anódico para manter a temperatura, pois este causa instabilidade de operação e queda de produção.

Estimativa da Temperatura Real na Interface Ânodo-Eletrólito

Observa-se que o efeito anódico se manifesta durante a eletrólise, como uma alteração súbita da tensão AC para uma condição instável (vide 3.4.3.2.). A passagem para a condição instável de tensão AC depende de vários fatores:

a) A diminuição da pressão interna da CEAC causa um decréscimo na tensão AC estável máxima possível (e da profundidade mínima possível), antes de passar para a condição instável: exemplo: 13 V estáveis máximos a 50 mmHg.

b) Quanto maior a corrente AC, menor a tensão estável máxima.

c) Quanto maior a corrente DC simultânea, menor a tensão AC estável máxima.

d) Passado um certo tempo de eletrólise em tensão estável, surge espontaneamente a instabilidade da tensão.

Quando a condição instável era gerada pelo decréscimo da pressão da CEAC, abaixo de 200 mmHg, observou-se que o banho parecia "ferver", transbordando do cadinho. Isto indica que o volume do banho foi aumentado pela geração de certo volume de gás, cuja taxa de formação é maior que a velocidade de evolução e escape do banho. A formação de tal volume de gás somente ocorreria caso a pressão no interior da CEAC fosse inferior à pressão de vapor do sal fundido. Portanto, o cálculo da temperatura na qual a mistura de sais fundidos apresenta pressão de vapor de 200 mmHg fornece uma aproximação da real temperatura na interface ânodo-eletrólito.

Supondo 40% CeCl_3 + NaCl-KCl, solução ideal, desenvolve-se o cálculo:

$$x_{\text{NaCl}} \cdot P^\circ_{\text{NaCl}} + x_{\text{KCl}} \cdot P^\circ_{\text{KCl}} + x_{\text{CeCl}_3} \cdot P^\circ_{\text{CeCl}_3} = 200 \text{ mmHg} \\ = 0,2632 \text{ atm} \quad (\text{XXX})$$

As equações para pressão de vapor são /54/:

$$\begin{aligned} - \text{NaCl:} & \quad \log P^\circ = 8,4459 - 9565/T & \quad (\text{mmHg}) \\ - \text{KCl:} & \quad \log P^\circ = 8,2800 - 9032/T & \quad (\text{mmHg}) \end{aligned}$$

Para CeCl_3 , vamos utilizar a equação de Clausius-Clapeyron e a Regra de Trouton /68/, já que não se dispõe da entalpia de vaporização deste sal:

$$\ln P^\circ = \Delta H_{\text{vap}}/RT_{\text{eb}} - \Delta H_{\text{vap}}/RT$$

onde T_{eb} é a temperatura de ebulição do CeCl_3 ; com $\Delta H_{\text{vap}} = 21.T_{\text{eb}} = 21.(1731+273)$:

$$\Delta H_{\text{vap}} = 42000 \text{ cal/mol}$$

desenvolvendo:

$$\log P^\circ = 4,58 - 9178,2/T$$

Substituindo as equações para P° em (XXX), resulta, de um cálculo iterativo:

$T = 1547 \text{ K} = 1274^\circ\text{C}$, para atingir uma pressão de vapor de 200 mmHg.

Portanto, a máxima temperatura do banho, ocorrendo provavelmente na interface ânodo-eletrólito, deve ser, ao menos, 1274°C , para que ocorra evolução de vapor, causando transbordamento. Este resultado sugere a conveniência em se empregar composições de eletrólitos de maior estabilidade térmica, já que uma das possíveis causas do efeito anódico é o superaquecimento do banho com formação de vapor na interface ânodo-eletrólito /41/.

A potência dissipada por Efeito Joule no eletrólito pode ser aumentada de várias formas:

- a) Aumento da corrente AC até o limite de 120 A, em operação contínua no presente equipamento (fator de trabalho = 100%).
- b) Aumento da tensão AC: utilizando eletrodos de menor diâmetro, mais afastados ou procedendo adições no banho que elevem sua resistividade elétrica.

A redução do diâmetro aumenta a densidade de corrente anódica, o que pode aumentar a taxa de vaporização do eletrólito, favorecendo o efeito anódico. Na realidade, a melhor forma é aumentar a corrente AC. Uma

possibilidade é aumentar a corrente AC e escalonar o eletrodo que constitui o ânodo (figura 36), reduzindo assim a densidade de corrente anódica.

Quanto aos aditivos, as possibilidades para o sistema $\text{CeCl}_3 + \text{NaCl-KCl}$ são cloretos alcalinos e alcalinos terrosos. A adição de BaCl_2 parece promissora, devido a sua baixa condutância elétrica e baixa pressão de vapor /89/, o que deve diminuir também a taxa de vaporização. A conformação do eletrólito deve incluir apenas 10-20% de BaCl_2 , caso contrário o ponto de fusão da mistura torna-se muito elevado (acima de 700°C).

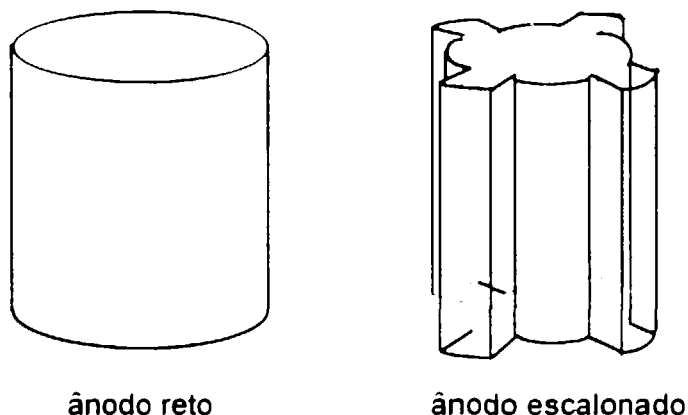


Figura 36. Aspecto de um ânodo escalonado.

4.6. CONCLUSÕES

1) O reator eletrolítico desenvolvido mostrou-se apto em produzir cério metálico de alto grau de pureza a partir da eletrólise de cloretos fundidos.

2) Quanto ao rendimento do processo de eletrólise, medido pela eficiência de corrente, conclui-se que:

a) Rendimentos satisfatórios são obtidos em temperaturas de deposição situadas numa determinada faixa, limitada inferiormente pelo ponto de fusão do cério metálico e, superiormente, pela alta solubilidade deste metal no eletrólito. A temperatura ideal de eletrodeposição medida situa-se em torno de 820°C .

b) A composição do banho eletrolítico $\text{CeCl}_3 + \text{NaCl-KCl}$ na qual se obteve maior rendimento na eletrólise com alimentação de soluto é de 40% de CeCl_3 .

c) A alimentação do soluto CeCl_3 propicia um maior rendimento, visto que fornece os íons eletro-ativos à superfície dos eletrodos, em reposição àqueles já depositados, evitando seu esgotamento.

d) Correntes contínuas de eletrólise de 40 A levam a maiores eficiências de corrente, possivelmente devido à supressão da reação cíclica:



d) Maiores tensões contínuas levam a menores rendimentos, devido à codeposição de outros íons, possivelmente alcalinos (Na^+ , K^+).

3) A coalescência do metal na forma de nódulos massivos ("ingot metal") é favorecida pelo gradiente térmico elevado entre as zonas de deposição e coleta:

- zona de deposição: acima do ponto de fusão do Ce metálico.
- zona de coleta: abaixo de 500°C .

4) O efeito anódico presente pode ser minimizado e até suprimido, trabalhando-se com densidades de corrente mais baixas, com alimentação de soluto e sob pressões mais elevadas. Adições de outros constituintes ao banho podem ter efeito positivo.

5) A pressão negativa reinante no interior do reator eletrolítico deve ser mantida próximo a 1 atm, pois favorece a estabilidade de operação. A atmosfera é estabelecida dinamicamente, em especial na etapa de fusão inicial a arco elétrico, ou para favorecer as reações da célula durante a etapa de eletrólise.

6) A técnica de coleta do Ce eletrodepositado sobre uma camada de sal solidificado é eficaz na redução do teor de contaminação com carbono no metal.

7) Baixas tensões de eletrodeposição (DC) conduzem a um produto metálico mais puro, pois desfavorecem a codeposição de impurezas.

8) Quanto mais isento de impurezas gerais e de outras terras-raras estiver o CeCl_3 anidro, maior o nível de pureza do cério produzido.

9) A alimentação de soluto, embora acarretando vantagens quanto ao rendimento e regime de operação, pode causar um maior aporte de impurezas para o eletrólito, refletindo na pureza do metal produzido.

10) Os componentes metálicos, refratários, isolante térmico, cabos e contatos integrantes da CEAC são geradores de impurezas no Ce metálico eletrodepositado.

11) A presença de oxigênio e umidade proveniente de uma carga de sais não totalmente anidros pode levar a formação de oxi-cloretos no banho eletrolítico que, por sua vez, transfere oxigênio para o metal, verificado na forma de óxido pela análise metalográfica.

4.7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1) Fase Inicial da Fusão do Eletrólito

Explorar novos arranjos para o sistema de abertura de arco elétrico- Iniciar a fusão pela abertura de arco entre os eletrodos e uma estrutura de grafite presa ao fundo do cadinho, com presença de pouco eletrólito. Assim, o arco elétrico não incide diretamente sobre o sal, reduzindo sua volatilização. Neste caso, a maior parte do eletrólito é adicionada, após cadinho e estrutura atingirem uma certa temperatura, através do alimentador de pós.

2) Desgaste e Corrosão dos Componentes da Célula

Projetar novos arranjos para o sistema de fixação e movimentação dos eletrodos externos à CEAC- Evita-se o sobreaquecimento e corrosão dos contatos e cabos, possibilitando a elevação da potência efetivamente fornecida ao banho. Adicionalmente, a montagem e manutenção é bastante facilitada.

3) Eletrodos e Alimentador

Projetar um sistema de eletrodos que permita dispor de várias configurações visando operações em escala piloto.

4) Novos Eletrólitos

a) Ampliar o estudo da eletrólise de cério em meio de cloretos, empregando a mistura LiCl.KCl, capaz de atingir os mais altos rendimentos, segundo a literatura /13/.

b) Adição de outros íons:

(i) óxidos: a solubilidade dos óxidos em cloretos ou fluoretos fundidos permite a manutenção do eletrólito padrão durante o período de eletrólise, dispensando etapas de cloração ou fluoretação, pois o óxido seria dissociado em lugar dos sais.

(ii) cloretos de metais alcalinos terrosos: aumenta a resistência elétrica (maior potência dissipada) e eleva a estabilidade térmica do eletrólito; exemplo: BaCl₂.

c) Estudar a eletro-obtenção de cério em misturas de fluoretos fundidos e óxido; exemplo: CeF₃ - LiF - BaF₂ + CeO₂.

5) Termodinâmica e Cinética Eletroquímica

Estudar por métodos eletroquímicos o sistema Ce^{+3}/Ce nos eletrólitos utilizados na preparação do metal.

6) Outros Metais de Terras-raras

Preparar outros metais do grupo dos lantanídeos de maior ponto de fusão (Nd, Pr, La, Sm, Y), capacitando células para este fim.

ANEXO A - CÁLCULO DO BALANÇO TÉRMICO DA CÉLULA

A figura 37 mostra um esquema da célula de eletrólise apontando os fluxos térmicos pertinentes e as temperaturas consideradas nos cálculos.

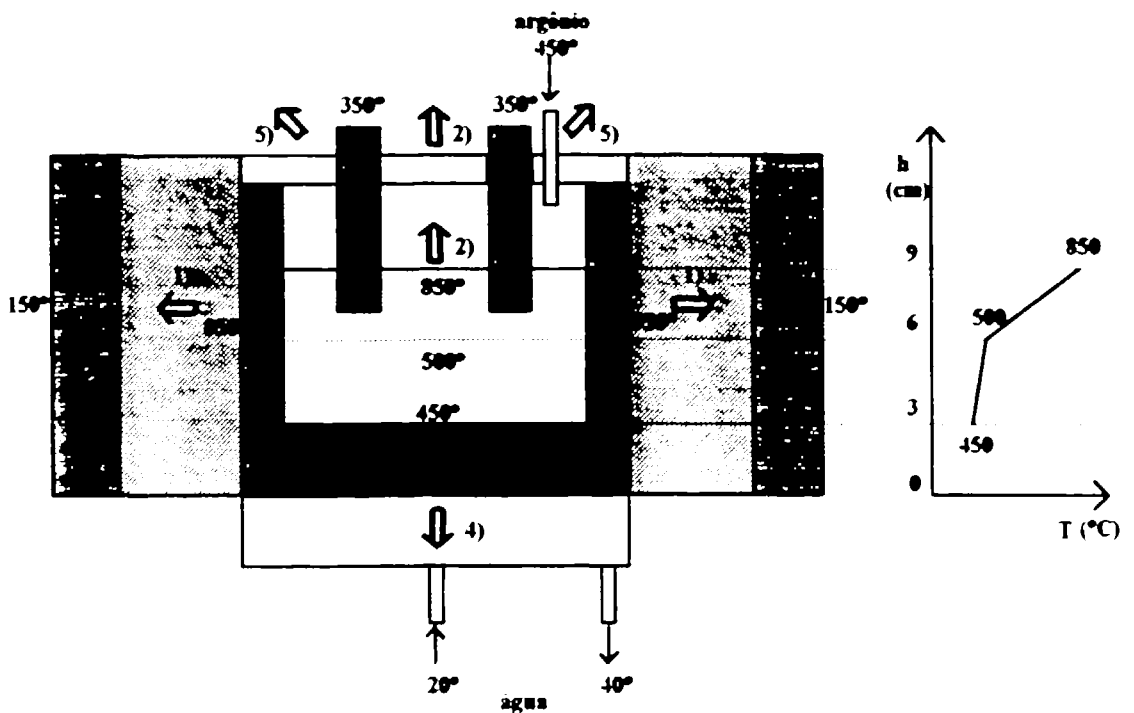


Figura 37. Fluxos térmicos envolvidos na célula eletrolítica.

Primeiramente, calcula-se as perdas totais a partir da taxa de resfriamento da célula, medida a 850°C sem a imposição de qualquer fonte de energia:

- Taxa de resfriamento a 850°C = 0,5°C/seg ou 30°C/min

- Base de cálculo: 1min; de 850 a 820°C ; $\Delta T = 30^\circ\text{C}$
- Capacidades térmicas a 850°C:
 - grafite (cadinho): 0,39 cal/g°C
 - sal fundido (40%CeCl₃-NaCl.KCl): $C_p(\text{médio}) = 19,86$ cal/mol.K
- Massas:
 - lateral do cadinho (850°C): 1168,5g
 - fundo do cadinho (~500°C): 771,4g
 - sal fundido (altura do banho 6cm): volume = 796,4cm³
 apenas metade da altura está fundida; volume = 398,2cm³
 densidade = 1,8g/cm³
 massa fundida = 716,8g = 10,8 moles

$$H_{850}^{820} = 0,39.1168,5.30 + 19,86.10,8.30 = 20106,5 \text{ cal/min}$$

$$H_{850}^{820} = 335,1 \text{ cal/seg} = 1,40 \text{ kW}$$

Temos ainda que somar o calor da parte sólida do sal e do cadinho refrigerados, considerando uma queda de temperatura de 500 a 480°C, com $C_p(\text{médio}) = 16,7$ cal/mol.K:

$$\begin{aligned} H_{500}^{480} &= 0,39.771,4.20 + 16,7.10,8.20 \\ &= 9624,1 \text{ cal/min} = 160,4 \text{ cal/seg} \end{aligned}$$

$$H_{500}^{480} = 0,67 \text{ kW}$$

A potência total é: $1,40 + 0,67 = 2,07 \text{ kW}$; necessária para manter a camada líquida de sal com 3cm de espessura, de acordo com o perfil de temperaturas indicada (fig. 37). Tal potência pode ser considerada como fornecida pela corrente alternada (AC).

A seguir, calcula-se a contribuição de cada fluxo de calor nas perdas térmicas, conforme mostrados na figura 37.

1) Calor através da isolamento refratária; para a condução no cilindro composto /90/:

$$Q_r = \frac{\Delta T}{(\Delta r/kA)_{\text{I}} + (\Delta r/kA)_{\text{L}}}$$

onde os índices I e L referem-se ao tijolo isolante e à lã mineral, respectivamente; a área logarítma média é dada por: $A_{\text{lm}} = A_2 - A_1 / \ln(A_2/A_1)$; substituindo os valores:

$$Q_r = 103000 \text{ cal/h} = 28,6 \text{ cal/seg}$$

$$Q_r = 120 \text{ W}$$

2) Calor perdido pela tampa do cadinho- 2 componentes:

a) Radiação do banho para a tampa:

$$Q_{tr} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A [T_b^4 - T_t^4]$$

onde ε é a emissividade do banho, considerada 0,8 ; σ é a permissividade ; T_b e T_t são as temperaturas do banho e tampa ; A é a área.

$$Q_{tr} = 4,52 \text{ kcal/h} = 1,25 \text{ cal/seg}$$

$$Q_{tr} = 5,25 \text{ W}$$

b) Fluxo de argônio incidindo sobre o banho a partir do tubo de alimentação, com vazão de 4 l/min (0,119g/seg), a 450°C, saindo da célula a 850°C:

$$Q_{F_{Ar}} = \dot{m} \cdot C_{Ar} \cdot (850 - 450) = 5,95 \text{ cal/seg}$$

$$Q_{F_{Ar}} = 25 \text{ W}$$

3) Calor transmitido através dos 2 eletrodos de grafite:

$$Q_g = 2(k \cdot A \cdot \Delta T / \Delta x) \quad ; \quad k_{graf} = 29,41 \text{ kcal/cm} \cdot \text{seg} \cdot ^\circ$$

$$Q_g = 2 \cdot 29,41 \cdot \pi \cdot 2,5^2 / 4 \cdot (850 - 350) / 13$$

$$Q_g = 46,5 \text{ W}$$

4) Calor retirado através do trocador de calor: vazão de água = 0,65 l/min (10,8g/seg); água entra a 25°C e sai a 40°C:

$$Q_{tc} = \dot{m} \cdot C \cdot (40 - 25) = 162,5 \text{ cal/seg}$$

$$Q_{tc} = 680 \text{ W}$$

5) Calor latente dos vapores que evoluem- 2 vapores:

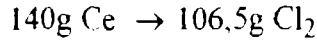
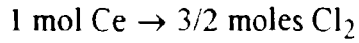
a) Cl_2 :

$$m_{c_e} = M \cdot I \cdot t / z \cdot F \quad ;$$

para 1 seg tem-se:

$$m_{ce} = 140.40.1/3.96500 = 0,0193\text{g/seg depositadas com EC} = 100\%$$

Segundo a estequiometria da reação global da célula (7):



$$\dot{m}_{Cl_2} = 0,0193.106,5/140 = 0,0147\text{g/seg}$$

$$Q_{ScCl_2} = \dot{m}_{Cl_2} \cdot C_{pCl_2} \cdot (850-30) = 0,0147 \cdot 0,125 \cdot 820 = 1,51 \text{ cal/seg}$$

$$Q_{ScCl_2} = 6,3 \text{ W}$$

b) Vapores de sais: a taxa de vaporização é calculada a partir de medidas da queda no nível do banho:

$$\text{taxa de vaporização do sal: } \dot{m}_v = 0,032\text{g/seg}$$

$$Q_{svs} = \dot{m}_v \cdot C_p \cdot (850-30) ;$$

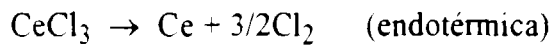
usando o valor de C_p para KCl, pois apresenta a maior pressão de vapor entre os constituintes do banho (vide ítem 3.4.3.1): $C_p = 0,1385 \text{ cal/g.K}$

$$Q_{svs} = 0,032 \cdot 0,1385 \cdot 820$$

$$Q_{svs} = 15,2 \text{ W}$$

6) Outros calores envolvidos:

a) Calor da reação de decomposição:



$\Delta H^\circ_{1123K} = +240 \text{ kcal/mol}$, ou a cada 140g de Ce formados.
Em 1 seg, forma-se 0,0193g de Ce, que corresponde ao calor:

$$Q_{rd} = 240000 \cdot 0,0193/140 = 33,1 \text{ cal/seg}$$

$$Q_{rd} = 138,5 \text{ W}$$

b) Alimentação de CeCl_3 a $\sim 400^\circ\text{C}$, seguida da fusão do pó:

$$C_{p\text{CeCl}_3(\text{sólido})} = 32 \text{ cal/}^\circ\text{mol} \text{ (estimado /52/); ponto de fusão} = 1090\text{K}$$

$$C_{p\text{CeCl}_3(\text{líquido})} = 35 \text{ cal/}^\circ\text{mol}$$

$$H_{673}^{1090} = 32.417 = 13344 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{fusãoCeCl}_3} = 12800 \text{ cal/mol}$$

$$H_{1090}^{1123} = 35.33 = 1155 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{\text{total}} = 27299 \text{ cal/mol, (a cada 246,5g de CeCl}_3)$$

Calculando no momento da alimentação: em 25 seg alimenta-se 20g de CeCl_3 ;

$$\text{taxa de alimentação} = 0,8\text{g/seg}$$

$$\Delta H_{\text{alimentação}} = 0,8.27299/246,5 = 88,6 \text{ cal/seg}$$

$$\Delta H_{\text{alimentação}} = 370 \text{ W}$$

Porém, o calor acima, computado como perda, é relativo aos 25 seg de alimentação em cada 10 min de eletrólise; para obter o valor médio, basta multiplicar pelo fator 25/10.60:

$$\Delta H_{\text{Alim}} = 370.25/600$$

$$\Delta H_{\text{Alim}} = 15,4 \text{ W}$$

c) Input energético em corrente contínua:

$$P_{\text{DC}} = V.I$$

onde $V = 4,85 \text{ V}$, que dissipam calor em 40% $\text{CeCl}_3\text{-NaCl.KCl}$ (vide item 3.4.4.1), $I = 40 \text{ A}$ constante:

$$P_{\text{DC}} = 194 \text{ W}$$

Os resultados estão compilados e comentados no item 4.5.8.2, tabela 19.

ANEXO B - CUSTO DO CÉRIO METÁLICO PRODUZIDO

O custo de produção do cloreto de cério hidratado foi estimado em trabalho anterior /63/: US\$ 47.76 /kg.

A tabela 20 contabiliza o custo do material de partida e outros, relativos à etapa de redução eletrometalúrgica realizada, totalizando o custo por quilograma de Ce metálico em forma de nódulos, conforme produzido nas condições do presente trabalho. Considera-se para os cálculos os seguintes valores médios representativos.

- Massa de Ce depositado por corrida de 2 h: ~80g
- Eficiência de corrente: ~50%
- Energia consumida por kg de Ce: ~65 kWh
- Massa de sal por corrida: 2 kg de mistura 40%CeCl₃-NaCl.KCl
800g CeCl₃ + 240g alimentadas

Cálculos Preliminares:

- Número de corridas de 2h de duração para produção de 1kgCe: 13
- Massa total de CeCl₃ para 13 corridas: 13520g
- Custo total do CeCl₃: US\$ 650.00
- Massa total de NaCl (26,4%): 6864g (US\$ 68.64)
- Massa total de KCl (33,6%): 8736g (US\$ 87.36)
- Duração total de cada corrida: 5 h

Tabela 20. Cálculo de custo para produção de 1 kg de Ce metálico

Ítem	Discriminação	Quantidade		US\$	% do custo
		p/ corrida	tot-13corr		
Sal (eletrólito)	40% CeCl ₃	1040g	13520g	650.00	17,50
	26,4% NaCl	686.4	6864g	68.60	1,85
	33,6% KCl	873.6	8736g	87.60	2,36
Energia elétrica	eletrólise (2h)	5kWh	65 kWh	3.00 (137kWh)	0,08
	bomba vácuo (5h)	5 kWh	65 kWh		
	forno argônio (3h)	0,3kWh	4 kWh		
	instrumentos (5h)	0,2 kWh	2,6kWh		
Argônio S	0,24 Nm ³ /h	1,2 Nm ³	2 cilindros	14.00	0,38
Água refrig	0,65 l/min	195 l	2500	7.20	0,19
Manutenção	cabos internos		1,5 m	35.00	0,94
	outros			2.00	0,05
Eletrodos	grafite puro		04	560.00	15,08
Mão de obra	bolsista mestrado		45 dias	300.00	8,08
	técnico metalúrg.		45 dias	700.00	18,85
Análises / controle de qualidade	via úmida	35.12	13 análises	456.00	34,66
	espectrografia	51.03	13 análises	663.40	
	teor de C e S	12.91	13 análises	167.80	
TOTAL				3713.80	100

Os custos de fabricação, montagem do reator e desenvolvimento de processo não foram incluídos na composição de custos devido a:

a) A maior parte dos componentes foi confeccionada no próprio Instituto, a partir de materiais disponíveis ou reaproveitados, tornando irreal o cálculo do custo de fabricação do reator.

b) Os equipamentos de suporte de processo, como bomba de vácuo e fontes de corrente, foram alocados a título de empréstimo de outras divisões, a custo zero. O mesmo ocorreu quanto a alguns materiais de consumo.

Enfim, constata-se que o céric metálico produzido segundo o processo desenvolvido, a um custo de US\$ 3713.80 por kg, encontra-se cerca de 250% acima do preço de mercado: US\$ 1041.60 por kg de Ce 99,0%, segundo o Alpha Catalog 92/93. A defasagem seria ainda maior, caso se considere os processos de fusão e lingotamento.

O custo das análises do metal produzido é o maior componente do custo total (34,66%). Entretanto, o número de análises considerado é requerido somente durante a fase de desenvolvimento de processo; na etapa de produção, o custo de análises é bastante reduzido.

A seguir, tem-se a mão-de-obra, o custo do $CeCl_3$ e do grafite dos eletrodos. Portanto, sob o ponto de vista econômico, deve-se procurar reduzir as perdas de sal por volatilização, promovendo um reaproveitamento do eletrólito, além de reduzir o desgaste dos eletrodos.

O custo com energia elétrica, ao contrário do que ocorre em processos industriais de eletrólise, é bastante reduzido (0,08% do total).

Concluindo, a transição da etapa de desenvolvimento para as fases piloto e industrial deve propiciar uma redução substancial nos custos de produção, em função de:

- a) Maiores volumes de reatores eletrolíticos e de cloração do óxido de terras-raras.
- b) Procedimentos mais econômicos de acompanhamento de processo e controle de qualidade de produtos.
- c) Menor relação entre o custo da mão-de-obra e do produto.
- d) Adequação de materiais de menor custo ao processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- /1/ HEDRICK, J. B. Rare-Earth Elements and Yttrium. **Mineral Facts and Problems**. US Bureau of Mines Bulletin 675, 1985.
- /2/ BORGES, L. F. Terras Raras. **Balanço Mineral Brasileiro 1989**, DNPM, Ministério das Minas e Energia.
- /3/ HEDRICK, J. B. Rare-Earth Metals. **Mineral Commodity Summaries 1991**. US Bureau of Mines.
- /4/ FALCONNET, P. The Economics of Rare Earths. **J. of Less-commun Metals**, n.111, p.9-15, 1985.
- /5/ MORRICE, E.; WONG, M. M. Fused-Salt Electrowinning and Electrorefining of Rare-Earth and Yttrium Metals. **Minerals Sci. Engng.**, v. 11, n. 3, july, 1979.
- /6/ HIRSCH, A. The Preparation and Properties of Metallic Cerium. **Trans. Am. Electrochem. Soc.**, v. 20, p. 57-104, 1911.
- /7/ KREMERS, H. C.; HERMAN, B. The Preparation and Some Properties of Metallic Cerium. **Trans. Am. Electrochem. Soc.**, v. 47, p. 353-64, 1925.
- /8/ EASTMAN, E. D. et al. **The Preparation of Cerium by Electrolysis of Molten Salts**. US Atomic Energy Commission. TID-5212, p.14-24, 1955.
- /9/ SINGH, S.; BALACHANDRA, J. Electrowinning of Rare Earth Metals from Fused Salt Bath. **J. Electrochem. Soc. India**, v. 22, n. 3, p. 222-26, 1973.
- /10/ SINGH, S.; PAPPACHAN, A. L.; GADIYAR, H. S. Electroproduction of Cerium and Ce-Co Alloy. **J. Less-commun Metals**, n. 120, p. 307-15, 1986.
- /11/ MEHRA, O. K. et al. Extractive Metallurgy of Rare Earth- Developmental Work at The Bhabha Atomic Research Center. **Materials Science Forum**, v. 30, p. 73-88, 1988.
- /12/ DINGXIANG, T. et al. Physicochemical Studies of Mischmetal-Aluminium Alloys with $RECl_3$ -KCl.NaCl Molten Salt at Lower Temperature. In: NEW

- FRONTIERS IN RARE EARTH SCIENCE AND APPLICATIONS, Beijing, China, 1985. **Proceedings**. Academic Press, 1985. v. II, p. 1141.
- /13/ HUAYI, L.; CHUNTAI, G.; DINGXIANG, T. Studies on Surface Tension. Density and Viscosity of $\text{LnCl}_3\text{-KCl-NaCl}$ Melts. In: NEW FRONTIERS IN RARE EARTH SCIENCE AND APPLICATIONS, Beijing, China, 1985. **Proceedings**. Academic Press, 1985. v. II, p. 1147.
- /14/ CHAMBERS, M. F.; MURPHY, J. E. Molten Salt Electrolysis of Neodymium from a Chloride Electrolyte. In: RARE EARTH EXTRACTION, PREPARATION AND APPLICATIONS, Las Vegas, Nevada, 1989. **Proceedings**. TMS, 1989. p. 369.
- /15/ PORTER, J. A.; FERNANDEZ, L. P. **Electrowinning Cerium Metal**. AEC Research and Development Report, DP-802, 1963.
- /16/ MORRICE, E. et al. **Metallurgical Laboratory Data on Reduction and Refining of Cerium Oxide and Cerous Fluoride to Cerium Ingot**. US Bureau of Mines, Report of Investigations 5549, 1959.
- /17/ MORRICE, E. et al. **Electrowinning Cerium-group and Yttrium-group Metals**. US Bureau of Mines, Report of Investigations 5868, 1961.
- /18/ MORRICE, E.; WYCHE, C.; HENRIE, T. A. **Electrowinning Molten Lanthanum from Lanthanum Oxide**. US Bureau of Mines, Report of Investigations 6075, 1965.
- /19/ SHEED, E. S.; MARCHANT, J. D.; HENRIE, T. A. **Continuous Electrowinning of Cerium Metal from Cerium Oxides**. US Bureau of Mines, Report of Investigations 6362, 1964.
- /20/ SHEED, E. S.; MARCHANT, J. D.; HENRIE, T. A. **Electrowinning and Tapping of Lanthanum Metal**. US Bureau of Mines, Report of Investigations 6882, 1966.
- /21/ MORRICE, E.; HENRIE, T. A. **Electrowinning High-purity Neodymium, Praseodymium and Didymium Metals from Their Oxides**. US bureau of Mines, Report of Investigations 6957, 1967.
- /22/ AAMLAND, E.; MACDONALD, D. J.; KESTERKE, D. J. **Molten Salt Electrowinning of Magnesium-Yttrium Alloys**. US Bureau of Mines, Report of Investigations 7722, 1973.
- /23/ MORRICE, E. 4. The Electrowinning of Rare Earth-3d Metal Alloys from Molten Fluorides. In: **Processes for the Production of Rare Earth-Cobalt**

- Permanent Magnet Alloy.** INTERNATIONAL WORKSHOP ON RARE EARTH-COBALT PERMANENT MAGNETS, Dayton, Ohio, 1974. p. 10-13.
- /24/ MORRICE, E. Molten Salt Electrowinning of Rare Earth and Yttrium Metals and Alloys. In: NEW FRONTIERS IN RARE EARTH SCIENCE AND APPLICATIONS, Beijing, China, 1985. **Proceedings.** Academic Press, 1985. v. II, p. 1099-106.
- /25/ HAMPEL, C. A., ed. **Rare Metals Handbook.** 2.ed. Reinhold, 1961.
- /26/ MORRICE, E.; KNICKERBOCKER, R. G. Chap. 10. Rare Earth Electrolytic Metals. In: SPEDDING, F. H.; DAANE, A. H., ed. **The Rare Earths.** John Wiley & Sons, 1961. p. 126.
- /27/ AGARWAL, J. C.; LORETH, J. M.; KATRAK, F. E. Economics of Production of Rare Earth Metals Alloys. In: RARE EARTH EXTRACTION, PREPARATION AND APPLICATIONS, Las Vegas, Nevada, 1989. **Proceedings.** TMS, 1989.
- /28/ RICCI, D. R.; NOBRE, J. S.; PASCHOAL, J. O. Matérias-Primas para Cerâmica Avançada: Processos de Separação de Terras Raras. In: 34º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, Blumenau, SC, Brasil, 1990. **Anais.** p. 167-75.
- /29/ VETTER, K. J. **Electrochemical Kinetics.** New York, Academic Press, 1967.
- /30/ AGOSTINHO, S. M. L., coord. **Introdução à Engenharia Eletroquímica- Processos Eletrometalúrgicos.** 2. ed. São Paulo, ABM, 1987.
- /31/ DELAHAY, P. Electrode Processes in Molten Salts. In: TOBIAS, C. W., ed. **Advances in Electrochemical and Electrochemical Engineering.** New York, John Wiley & Sons, 1965, v. 4.
- /32/ BOCKRIS, J. O'M.; REDY, A. K. N. **Modern Electrochemistry.** New York, Plenum Press, 1970.
- /33/ BLOOM, H. **The Chemistry of Molten Salts.** New York, W. A. Benjamin, 1967.
- /34/ JANZ, G. J.; REEVES, R. D. Molten Salt Electrolytes- Transport Properties. In: TOBIAS, C. W., ed. **Advances in Electrochemical and Electrochemical Engineering.** New York, John Wiley & Sons, 1965, v. 5.

- /35/ RICHARDSSON, F. D. **Physical Chemistry of Melts in Metallurgy**. London and New York, Academic Press, 1974.
- /36/ ROSENQVIST, T. **Principles of Extractive Metallurgy**. McGraw-Hill, 1974.
- /37/ GRJOTHEIM, K. et al. **Aluminium Electrolysis**. 2.ed. Düsseldorf, Aluminium-Verlag, 1982.
- /38/ REDDY, T. B. The Electrochemistry of Molten Salts. **Electrochemical Technology**, v. 1, n. 11-12, p. 325, 1963.
- /39/ VOSKRESENSKAYA, N. K. The Present State of Investigations of Thermodynamic Characteristics of Molten Salts. In: ALL-UNION CONFERENCE ON PHYSICAL CHEMISTRY OF MOLTEN SALTS AND SLAGS, USSR, 1960. **Proceedings**. USAEC Division of Technical Information Extension, Oak Ridge, Tennessee, 1963. p. 53-68.
- /40/ DELIMARSKII, Yu. K. Physical Chemistry of Molten Salts Kinetics of Electrode Processes in Fused Salts. In: ALL-UNION CONFERENCE ON PHYSICAL CHEMISTRY OF MOLTEN SALTS AND SLAGS, USSR, 1960. **Proceedings**. USAEC Division of Technical Information Extension, Oak Ridge, Tennessee, 1963. p. 1-25.
- /41/ MANTELL, C. L. **Electrochemical Engineering**. 4.ed. New York, McGraw-Hill, 1960.
- /42/ THOUSTAD, J.; NORDURO, F.; VEE, K. On The Anode Effect in Cryolite-Alumina Melts- I. **Electrochim. Acta**, v. 18, p. 27-32, 1973.
- /43/ METALS HANDBOOK. 9.ed. ASM, 1987. v. 13. **Corrosion**.
- /44/ MISRA, A. K. Densities of Some Molten Fluoride Salt Mixtures Suitable for Heat Storage in Space Power Applications. **J. Electrochem. Soc.**, v. 135, n. 11, p. 2781, 1988.
- /45/ FUNY, Y. S.; CHAN, S. M. Investigation of The 1-Methyl-3-Ethyl-Imidazolium Chloride- AlCl_3 Melt for Lithium Battery Application. **Materials Science Forum**, v. 73-75, p. 677-84, 1991.
- /46/ GIWA, C. O. Feasibility Study of Materials for a Medium-Temperature Reserve Cell Concept. **Materials Science Forum**, v. 73-75, p. 699-706, 1991.
- /47/ UCHIDA, I.; OHUCHI, S.; NISHINA, T. Effect of Hydrogen Sulfide on Kinetics of Hydrogen Oxidation in Molten Alkali Carbonate. **Materials Science Forum**, v. 73-75, p. 765-72, 1991.

- /48/ METALS HANDBOOK. 9.ed. ASM, 1987. v. 2. **Properties and Selection Non-Ferrous Alloys and Pure Metals.** p. 722.
- /49/ HASCHKE, J. M. Chap. 32. Halides. In: GSCHNEIDNER, K. A.; EYRING, L., ed. **Handbook on The Physics and Chemistry of Rare Earths.** North-Holland, 1979.
- /50/ THOMA, R. E. **Rare-Earth Halides.** Oak Ridge National Laboratory, ORNL-3804, 1965. US Atomic Energy Commission.
- /51/ MAMANTOV, G., ed. **Molten Salts- Characterization and Analysis.** New York-London, Marcel Dekker, 1969.
- /52/ LUMSDEN, J. **Thermodynamics of Molten Salts Mixtures.** London, Academic Press, 1966.
- /53/ ENCYCLOPEDIA OF ELECTROCHEMISTRY OF THE ELEMENTS. v. X, 1976. **Chap. 1. Fused Salts as Solvent Systems.**
- /54/ JANZ, G. J. et al. Physical Properties Data Compilations Relevant To Energy Storage. **II. Molten Salts: Data on Single and Multi-Component Salt Systems.** US Department of Commerce, National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 61, Part II, 1979.
- /55/ BELYAEVSKAYA, L. V., ed. **Metallurgy of Rare Metals: Part 2, Chap. VI. The Rare Earth Metals (Lanthanides).** 2.ed. Moscow, 1964, p. 258. Transl. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1966.
- /56/ SINGH, S.; PAPPACHAN, A. L. Fused Salt Electrowinning of Lanthanum and Cerium Metals. In: SYMPOSIUM ON CHEMICAL REACTIONS IN NON-AQUEOUS MEDIA AND MOLTEN SALTS, Hiderabad, India, 1978. **Proceedings.** Department of Atomic Energy, Government of India. p. 143.
- /57/ SINGH, S.; PAPPACHAN, A. L. Electrowinning of Ce Group from Fused Chloride Bath. **Bull. Mat. Sci.**, v. 2, p.155-59, 1980.
- /58/ COMBES, R.; LEVELUT, M. N.; TRÉMILLON, B. Conditional Solubility Versus pO_2 of Cerium (III) Oxide in Molten Equimolar NaCl+KCl at 727°C. **J. Electroanal. Chem.**, n. 91, p. 125-31, 1978.
- /59/ COMBES, R.; LEVELUT, M. N.; TRÉMILLON, B. Oxo-Acidity and Its Influence on The Electrochemical Properties in Molten Mixtures of $CeCl_3$ and Equimolar NaCl-KCl, at 1000K. **Electrochim. Acta**, v. 23, p. 1291-95, 1978.

- /60/ PEHLKE, R. D. **Unit Processes of Extractive Metallurgy**. 5.ed. Amsterdam, Elsevier North Holland, 1982.
- /61/ ENCYCLOPEDIA OF ELECTROCHEMISTRY OF THE ELEMENTS. v. X, 1976. **Chap. 2. LiCl-KCl Eutetic.**
- /62/ ENCYCLOPEDIA OF ELECTROCHEMISTRY OF THE ELEMENTS. v. X, 1976. **Chap. 3. NaCl-KCl Equimolar.**
- /63/ FERNANDES, N. T. **A Produção de Cloreto e Fluoreto de Cério III.** Relatório de Bolsa de Iniciação Científica do CNPq, Período 01/02/90-01/02/91. São Paulo, IPEN-CNEN/SP, 1991.
- /64/ ETT, G. **Relatório de Atividades de Iniciação Científica- CNPq.** São Paulo, IPEN-CNEN/SP, 1991.
- /65/ SENLIN, D.; DINGXIANG, T. Some Progress in Study on Preparation of Rare Earth Metals and Their Alloys By Fused Salt Electrolysis in China. In: **NEW FRONTIERS IN RARE EARTH SCIENCE AND APPLICATIONS**, Beijing, China, 1985. **Proceedings.** Academic Press, 1985. v. II, p. 1117.
- /66/ MOELLER, T. Chap. 44. The Lanthanides. In: **The Chemistry of The Lanthanides.** New York, Reinhold, 1963.
- /67/ SZEKELY, J. **Fluid Flow Phenomena in Metal Processing:** Chap. 8. Gas Bubbles and Droplets in Melts. Academic Press, 1979.
- /68/ CASTELLAN, G. W. **Físico-Química 1.** Trad. de Luiz Carlos Guimarães. Rio de Janeiro, LTC, 1983.
- /69/ WORSNOP, B. L., ed. **The Electric Arc.** Methuen's Monographs on Physical Subjects. 1958.
- /70/ ECKER, G. Theory of The Electrode Components of The Arc Discharge. In: **PHYSICS OF THE WELDING ARC- A SYMPOSIUM**, London, 1962. **Proceedings.** The Institute of Welding, London, 1962. p. 5-13.
- /71/ WAINER, E., coord. **Soldagem.** São Paulo, ABM, 1985.
- /72/ MARTINS, W. W. **Aquecimento Elétrico, Fornos e Soldas.** 1980.
- /73/ BARBER, H. **Electroheat.** London, Granada, 1983.
- /74/ PASCHKIS, V.; PERSSON, J. **Industrial Electric Furnaces and Appliances.** New York, Interscience, 1960.

- /75/ GOLDMAN, K. Electric Arcs in Argon. In: PHYSICS OF THE WELDING ARC- A SYMPOSIUM, London, 1962. **Proceedings.** The Institute of Welding, London, 1962. p. 17-22.
- /76/ NESTOR, O. H. Heat Intensity and Current Density Distribution at The Anode of High Current Inert Gas Arcs. In: PHYSICS OF THE WELDING ARC- A SYMPOSIUM, London, 1962. **Proceedings.** The Institute of Welding, London, 1962. p. 50-66.
- /77/ LOVERING, D. G., ed. **Molten Salt Technology.** New York and London, Plenum Press, 1982.
- /78/ HENRY, T. A.; MORRICE, E. V. A High-temperature Electrowinning Cell for Rare Earths. **J. of Metals**, p. 1207-8, nov. 1966.
- /79/ MORRICE, E. et al. **Direct Electrolysis of Rare Earth Oxides To Metals and Alloys in Fluoride Melts.** US Bureau of Mines, Report of Investigations 7146, 1968.
- /80/ RHONE-POULENC SPECIALITES CHIMIQUES, SEON, F.; BARTHOLE, G. **Procédé de Préparation Électrolytique de Terres Rares ou de Leurs Alliages et Dispositif pour la Mise en Oeuvre de ce Procédé.** Int. Cl.4 C25C 1/22. FR 2 574 434-A1. Dec. 7, 1984.
- /81/ SUNDARAM, C. V.; GUPTA, C. K.; RAO, Ch. S. Fused Salt Electrowinning and Refining of Metals of Group IV, V and VI. In: SYMPOSIUM ON CHEMICAL REACTIONS IN NON-AQUEOUS MEDIA AND MOLTEN SALTS, Hiderabad, India, 1978. **Proceedings.** Department of Atomic Energy, Government of India. p. 165.
- /82/ KUBASCHEWSKI, O., ALCOCK, C. B. **Metallurgical Thermochemistry.** 5.ed. UK, Pergamon Press, 1979.
- /83/ LUNDIN, C. E.; NACHMAN, J. F.; YAMAMOTO, A. S. Investigations of Praseodymium-Neodymium System. **Rare Earth Research**, Section III. Thermal and Phase Equilibrium Measurements, p. 315-28, 1961.
- /84/ PETZOW, G. **Metallographic Etching**, 1978.
- /85/ INMAN, D.; WHITE, S. H. The Production of Refractory Metals by The Electrolysis of Molten Salts; Design Factors and Limitations. **J. Applied Electrochemistry**, n. 8, p. 375-90, 1978.

- /86/ SADOWAY, D. R. Fused Salt Electrolysis of Rare Earth Metals. In: RARE EARTH EXTRACTION, PREPARATION AND APPLICATIONS, Las Vegas, Nevada, 1989. **Proceedings.** TMS, 1989. p. 345-53.
- /87/ BAIMAKOV, Yu. V. Equilibrium in The System of a Metal and Its Fused Salt. In: ALL-UNION CONFERENCE ON PHYSICAL CHEMISTRY OF MOLTEN SALTS AND SLAGS, USSR, 1960. **Proceedings.** USAEC Division of Technical Information Extension, Oak Ridge, Tennessee, 1963. p. 25-52.
- /88/ ZHUXIAN, Q. Energy Savings in Aluminium Electrolysis (With Emphasis on Energy Balance). In: LIGHT METALS 1988, Phoenix, Arizona, 1988. **Proceedings.** TMS, 1988. p. 591-602.
- /89/ JANZ, G. J.; TOMKINS, P. T. Physical Properties Data Compilations Relevant To Energy Storage. **IV. Molten Salts: Data on Additional Single and Multi-Component Salt Systems.** US Department of Commerce, National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 61, Part IV, 1981.
- /90/ BENNETT, C. O.; MYERS, J. E. **Fenômenos de Transporte-** Quantidade de Movimento, Calor e Massa. 2.ed. Trad. Eduardo Walter Leser. São Paulo, McGraw-Hill do Brasil, 1978.