

## ELETRODEPOSIÇÃO DE NEODÍMIO SOBRE ELETRODO DE PLATINA EM MEIO DE CLORETOS FUNDIDOS.

Célia. A. L. dos Santos, Paulo C. B. Domingues, Elisabete J. Pessine  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
Comissão Nacional de Energia Nuclear  
Coordenadoria de Engenharia e Ciência dos Materiais - MMM  
C.P.1049 - Pinheiros - CEP 05422-970 - São Paulo - Brasil  
fax: (011) 816 9370

### RESUMO

O comportamento eletroquímico do par  $Nd/Nd^{3+}$  foi estudado a 700°C, em meio de NaCl-KCl (1:1) fundido empregando-se a voltametria cíclica e utilizando a platina e o molibdênio como eletrodos de trabalho. A redução dos íons  $Nd^{3+}$ , sobre a platina ocorre em uma única etapa envolvendo três elétrons, porém, nos voltamogramas obtidos são observados outros picos de oxidação-redução que indicam a possibilidade de formação de compostos intermetálicos entre a platina e o neodímio. Sobre o eletrodo de molibdênio o voltamograma obtido apresenta apenas um pico de oxidação-redução.

Palavras-chaves: terras-raras, neodímio, sal fundido, voltametria cíclica.

### ABSTRACT

The  $Nd/Nd^{3+}$  electrochemical behaviour has been studied at 700°C in molten NaCl-KCl medium (1:1) by means of cyclic voltammetry with platinum and molybdenum work electrodes. The  $Nd^{3+}$  ions reduction over platinum occurs with a one step of three electrons. However, the obtained voltammograms exhibits others oxido-reductions pics probably associated with platinum-neodimium intermetallics compounds formation. Over molybdenum electrode, the obtained voltammogram exhibits only one oxido-reduction pic.

key words: rare earths, neodimium, molten salts, cyclic voltammetry.

### INTRODUÇÃO

A grande diversidade de aplicações tecnológicas dos metais e ligas de terras-raras<sup>(1)</sup>, na metalurgia quer como *mischmetal* quer na preparação de aços especiais, na energia nuclear para confecção da barra de controle de fissão, torna imprescindível o desenvolvimento de uma rota para a obtenção de lantanídeos de alta pureza. A extração de metais de terras-raras pode ser realizada por duas vias: a metalotérmica ou a eletroquímica.

A via metalotérmica promove a redução de haletos de terras-raras com cálcio<sup>(2)</sup>, ou, a redução de óxido de terras-raras com sódio em meio de haletos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos<sup>(3)</sup>.

A eletroquímica promove a redução de haletos de terras-raras (soluto) dissolvidos em meio de haletos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (solvente)<sup>(4)</sup>. O sucesso desta rota depende do grau de hidratação do soluto e do solvente, assim, torna-se necessário eliminar-se a água de hidratação presente no sistema, fazendo-se um tratamento prévio dos sais empregados. A desidratação tanto do soluto, como do solvente é de extrema importância, porque a água de hidratação pode combinar-se com os haletos empregados, formando oxí-haletos, espécies

insolúveis e estáveis a altas temperaturas que diminuem o rendimento do processo de deposição.

A via eletroquímica mostra-se mais econômica e possui poucas etapas de operação e além da deposição do elemento puro ou na forma de ligas, permite estudo eletroquímico do metal de interesse, sendo possível colher dados fundamentais dos processos de oxidação e redução e das reações do metal de terras-raras com vários substratos.

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### Materiais

Os ensaios foram realizados empregando-se NaCl, KCl, HCl grau PA,  $Nd_2(CO_3)_3$  99,7% de pureza,  $NdCl_3$  preparado em nossos laboratórios, argônio 99,999% de pureza.

O eletrólito foi contido em um cadinho de grafita, como célula eletroquímica empregou-se uma câmara de aço inoxidável AISI 304, com a sua parte superior e a tampa refrigeradas com água. A tampa possui orifícios para a fixação dos eletrodos e de um termopar tipo K. A figura 1 mostra um esquema da câmara de eletrólise.

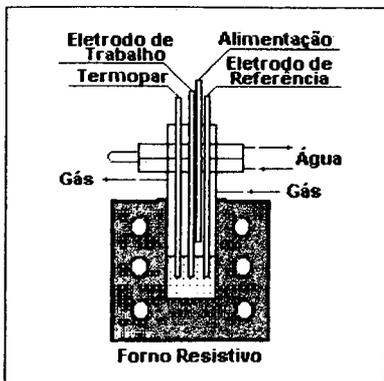


Figura 1. Câmara de eletrólise.

### Preparação do Eletrólito.

O cloreto de neodímio foi preparado dissolvendo-se carbonato de neodímio em ácido clorídrico concentrado, seguido de cristalização, obtendo-se a forma hidratada  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . A desidratação ocorreu em um reator de pyrex<sup>®</sup> com flange e tampa em teflon<sup>®</sup>, esta última refrigerada com água. Aqueceu-se lentamente até  $300^\circ\text{C}$  com um forno tipo coleira, sob fluxo de  $\text{HCl}_{(g)}$ . Os gases extraídos deste sistema foram coletados em recipientes contendo  $\text{NaOH}$  1M. O produto obtido foi analisado por difração de raios-X sendo caracterizado como  $\text{NdCl}_3$  e por titulação complexométrica, que determinou 0,1 mol de água de hidratação.

O  $\text{NaCl}$  e o  $\text{KCl}$  foram mantidos em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 12 horas, pesados e misturados na proporção molar de 1:1. A desidratação da mistura deu-se no interior da própria câmara, aquecendo-se lentamente até  $450^\circ\text{C}$  mantendo-se vácuo por 12 horas, seguido de fluxo de argônio até a fusão.

### Eletrodos.

Eletrodos de trabalho: fio de platina pura com  $\varnothing = 0,5$  mm fabricante Degussa S.A.; fio de molibdênio 99,97% com  $\varnothing = 0,25$  mm fabricante Aldrich Chemical Company.

Eletrodo auxiliar: cadinho de grafita.

Eletrodo de Referência<sup>(5)</sup>: o par  $\text{Ag}/\text{Ag}'$  com membrana de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mostrado na figura 2.

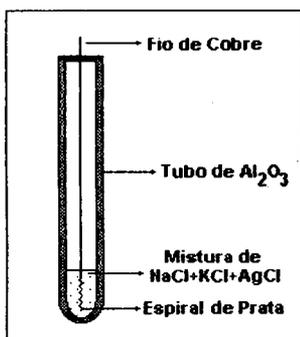


Figura 2. Eletrodo de Referência.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os ensaios foram realizados a  $700^\circ\text{C}$ , empregando-se eletrodos de Pt e Mo com área de  $0,16 \text{ cm}^2$ , a concentração de  $\text{NdCl}_3$  foi de 0,25M.

O voltamograma do sistema  $\text{NaCl-KCl-0,25M NdCl}_3$  empregando eletrodo de Mo, está limitado catodicamente pela redução/oxidação do par  $\text{K}/\text{K}'$  em  $-2,20\text{V}/E_{\text{ref}}$  e anodicamente pela oxidação do próprio eletrodo de trabalho em  $+0,70\text{V}/E_{\text{ref}}$ . Os picos A/A' e B, são respectivamente a redução/oxidação do par  $\text{K}/\text{K}'$  e a oxidação do  $\text{Nd}^{3+}$ .

O pico de redução do Nd apresenta potencial muito próximo ao do K, nesta concentração<sup>(6)</sup>, não sendo possível distingui-lo. A figura 3 mostra o voltamograma do sistema  $\text{NaCl-KCl-0,25M NdCl}_3$  empregando eletrodo de Mo, com velocidade de varredura de potenciais de  $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

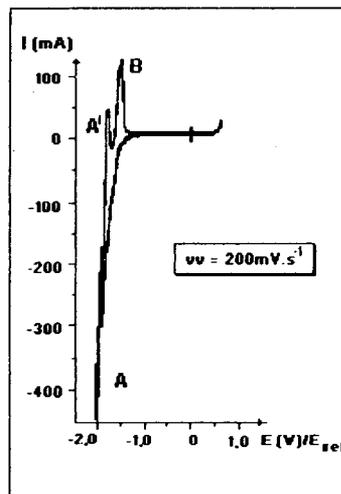


Figura 3. Voltamograma com eletrodo de Mo.

O voltamograma empregando a platina como eletrodo de trabalho, está limitado catodicamente pelo par  $\text{C}/\text{C}'$  em  $-2,25\text{V}$  e anodicamente pela oxidação da platina em  $0,70\text{V}$ . Os picos D/D são provenientes dos processos de redução/oxidação do par  $\text{Nd}/\text{Nd}^{3+}$ . A figura 4 mostra o voltamograma para o sistema  $\text{NaCl-KCl-0,25M NdCl}_3$  empregando eletrodo de Pt, com velocidade de varredura de potencial de  $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

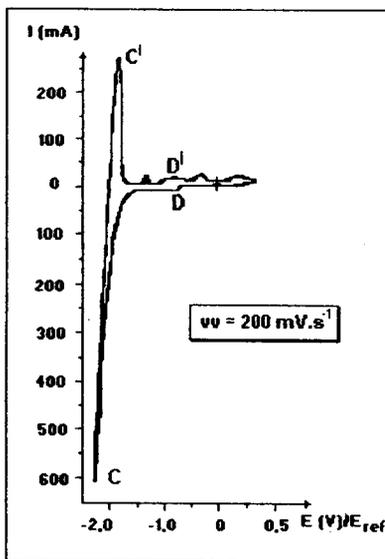


Figura 4. Voltamograma empregando eletrodo de Pt.

Para os demais picos existentes na região anódica da figura 4, atribui-se à dissolução de compostos intermetálicos possivelmente formados entre o neodímio e a platina. Segundo o diagrama de fases Nd-Pt<sup>(7)</sup>, muitos compostos inter-metálicos podem ser formados entre estes metais dentro do intervalo de temperatura estudado.

O potencial de deposição do Nd, situa-se em  $-1,20V/E_{ref}$  sobre a platina. Limitando-se a faixa de potencial na região onde ocorre os processos de redução e oxidação do neodímio, tem-se um registro específico deste par sem a influência de outros picos. A figura 5 mostra o voltamograma para o sistema NaCl-KCl-0,25M NdCl<sub>3</sub> empregando eletrodo de Pt, variando as velocidades de varredura de potencial.

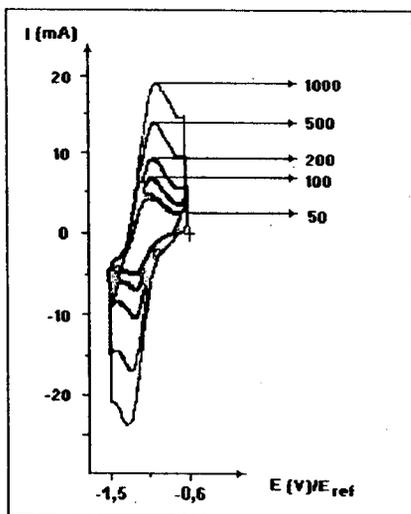


Figura 5. Voltamograma empregando eletrodo de platina, variando as velocidades de varredura de

potencial.

Na figura 5, as correntes dos picos catódicos e anódicos aumentam com o aumento da velocidade de varredura de potencial, demonstrando assim, a reversibilidade eletroquímica do par Nd/Nd<sup>3+</sup>.

## CONCLUSÕES

O estudo do par Nd/Nd<sup>3+</sup> sobre o eletrodo de molibdênio, demonstrou que o potencial de deposição do Nd sobre o Mo, para a concentração estudada, ocorreu muito próximo ao potencial de deposição do K, não sendo possível observar individualmente seu pico de redução.

Para o eletrodo de Pt, observou-se a possibilidade de formação de compostos intermetálicos nas condições de temperatura e concentração de NdCl<sub>3</sub> empregados, este fato pode ser melhor constatado ao comparar-se o comportamento do Nd sobre o eletrodo de molibdênio, onde não se verificou outros picos de oxidação, além do pico do Nd<sup>3+</sup>. Sobre a platina o par Nd/Nd<sup>3+</sup> mostrou-se reversível.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) MENEZES, M.F.; SANTOS, H.F. apud KAPLAN, S. Titulação Indireta ou de Retorno dos Lantanídeos, usando EDTA como Complexante e Ditizona como Indicador. Química Nova, V. 14, suplemento, p. 96, outubro 1991.
- (2) BEAUDRY, B.J.; PALMER, P.E.; GSCHNEIDNER Jr., K.A. Process Variables in the Preparation of High Purity Rare Earth Metals. Rare Earths, Extraction, Preparation and Applications editado por R.G. Bautista and M.M.Wong. The Minerals, Metals & Materials Society, 1988.
- (3) SHARMA R.A.; SEEFURTH, R.N. A molten Salt Process for Producing Neodymium-Iron Alloys by Reduction of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Sodium. Rare Earths, Extraction, Preparation and Applications editado por R.G. Bautista and M.M.Wong. The Minerals, Metals & Materials Society, 1988.
- (4) GUPTA, C.K.; SINGH S. Electrometallurgy in Extration of Rare Earth Metals and Alloys. Rare Earths, Extraction, Preparation and Applications editado por R.G. Bautista and M.M.Wong. The Minerals, Metals & Materials Society, 1988.
- (5) SANTOS, C.A.L.; FÉLIX, G.R.; PESSINE, E.J.; BOUTEILLON, J.; HENAULT, M. Construção e Avaliação de Eletrodos para Uso em Sais Fundidos. XI CIBAE-IX SIBEE, p. 251-253, 1994.
- (6) XIE, G.; EMA, K.; ITO Y. Electrochemical formation of Ni-Y intermetallic compound layer in molten chloride. J. App. Electrochem. V. 23, p. 753-759, 1993.
- (7) OKAMOTO, H. B. Binary Alloy Phase Diagrams. American Society for Metals p.2•309, 1992.