

ESTUDO DA ELETRODEPOSIÇÃO DE NEODÍMIO SOBRE ELETRODO DE PLATINA EM MEIO DE NaCl-KCl (1:1) FUNDIDO⁽⁰¹⁾

Célia Aparecida Lino dos Santos⁽⁰²⁾
Elisabete Jorge Pessine⁽⁰³⁾

RESUMO

A eletrodeposição de metais de terras-raras em meio de sais fundidos permite a realização de estudos eletroquímicos fundamentais para a determinação do comportamento dos íons de terras-raras nos processos de oxidação e na formação de ligas. Para se obter sucesso em meio de sais fundidos é de fundamental importância que tanto o soluto, como o solvente empregados apresentem-se anidros, evitando assim, a formação de óxido-halatos que são compostos insolúveis e estáveis a elevadas temperaturas e que interferem no processo de eletrodeposição.

O sistema $\text{NdCl}_3/\text{NaCl-KCl}$ (1:1) na concentração de 1,0 M de NdCl_3 a 700 °C foi estudado, empregando-se a voltametria cíclica. O solvente, NaCl-KCl (1:1), foi desidratado dentro da própria câmara de eletrólise e para o soluto, NdCl_3 , desenvolveu-se um sistema especial de desidratação. Empregou-se como eletrodo de trabalho fio de platina; de referência o par Ag/Ag^+ com membrana de alumina e como eletrodo auxiliar o cadinho de grafita.

Os ensaios revelaram que a desidratação do solvente e do soluto foi eficiente. Os depósitos de neodímio obtidos sobre a platina foram analisados através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), sendo que alguns contaminantes como ferro e níquel foram detectados nos depósitos.

Palavras-chave: eletrodeposição, neodímio, sal-fundido

(01) Trabalho a ser apresentado ao XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Metalurgia Extrativa e I Seminário de Química de Colóides Aplicada à Tecnologia Mineral, Águas de São Pedro, S.P., 23 a 26 de agosto de 1998.

(02) Mestre em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

(03) Pesquisadora do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP.

INTRODUÇÃO

O IPEN-CNEN/SÃO PAULO vem dedicando-se há mais de duas décadas ao fracionamento das terras-raras. A separação destes elementos tem sido feita por precipitação fracionada e a purificação por troca iônica. Assim, desenvolveram-se em escala de laboratório os seguintes processos⁽¹⁾:

- Separação de cério pela técnica de precipitação homogênea, na presença de água oxigenada, com uréia e gás amônia;
- Obtenção de óxidos purificados de neodímio, praseodímio, lantânio, samário e gadolínio por troca iônica.

Atualmente o fracionamento tem-se realizado através da extração por solventes, técnica adotada nas principais plantas industriais para a obtenção de óxidos de terras-raras⁽¹⁾.

O Grupo de Eletroquímica em Sais Fundidos tem empreendido nos últimos anos, estudos com terras-raras, visando complementar o trabalho desenvolvido pelo Instituto.

O objetivo do grupo é o estudo da eletrodeposição, das propriedades químicas e do comportamento eletroquímico das terras-raras em meio de sais fundidos.

Neste trabalho estudou-se a redução do cloreto de neodímio na mistura eutética de cloreto de sódio e cloreto de potássio empregando-se a voltametria cíclica para estudar o comportamento eletroquímico do íon Nd^{3+} sobre eletrodo de Pt.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para este estudo empregou-se a mistura eutética NaCl-KCl como solvente e como soluto o cloreto de neodímio anidro. Para conter os sais, utilizou-se cadinho de grafita e construiu-se uma célula eletrolítica em aço inoxidável AISI 304⁽²⁾.

Empregou-se no sistema eletroquímico eletrodo de trabalho de platina, tendo como referência o eletrodo de $Ag/AgCl^{(3)}$ e como eletrodo auxiliar o próprio cadinho de grafita.

As medidas eletroquímicas foram feitas com um potenciostato EG&G Company modelo 173, acoplado a um programador modelo 175 e um registrador X-Y modelo RE 0074.

Desenvolveu-se uma metodologia para a desidratação da mistura eutética (NaCl-KCl) e para a obtenção do cloreto de neodímio anidro.

Os cloretos de sódio e de potássio p.a. foram triturados individualmente, sendo mantidos na estufa a 100 °C por 12 horas para eliminar possíveis resíduos de água de hidratação. Na seqüência, os sais foram pesados e misturados homogeneamente em uma túrbula por 30 minutos.

A seguir, a mistura eutética foi aquecida lentamente a uma taxa de 50 °C por hora, dentro da própria célula eletrolítica, sob vácuo de 260 mmHg até 450 °C, mantendo-se estas condições por 12 horas. Ao final deste período substituiu-se o vácuo pelo fluxo de argônio/nitrogênio e elevou-se a temperatura até a fusão em 658 °C.

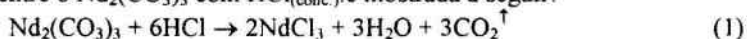
A qualidade do processo de desidratação foi avaliada através da análise termogravimétrica da mistura eutética.

A obtenção do cloreto de neodímio deu-se em duas etapas: a de cloração e a de desidratação.

A etapa de cloração empregou como material de partida o $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ com 99,9% de pureza, e como agente clorador ácido clorídrico concentrado.

O cloreto de neodímio hidratado foi obtido através da cristalização da solução preparada pela reação do $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ com $\text{HCl}_{(\text{conc.})}$, sob agitação e aquecimento até 100 °C. Para cristalizar a solução preparada, esta inicialmente foi concentrada em um béquer a temperaturas inferiores a 100 °C, a seguir transferida para uma bandeja de polipropileno e colocada em uma estufa a 90 °C, onde ocorreu cristalização total. Após esta etapa o sal foi triturado e armazenado em dessecador.

A reação entre o $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$ com $\text{HCl}_{(\text{conc.})}$ é mostrada a seguir:



A partir do NdCl_3 obtido este foi desidratado aquecendo-o lentamente até 300 °C (40 °C/h), sob fluxo de $\text{N}_2/\text{HCl}_{(\text{v.})}$. O $\text{HCl}_{(\text{v.})}$ foi gerado fazendo-se gotejar $\text{HCl}_{(\text{conc.})}$ sobre H_2SO_4 .

As duas etapas para a obtenção do cloreto de neodímio anidro foram realizadas no sistema clorador/desidratador⁽⁴⁾. O cloreto obtido foi analisado por titulação complexométrica⁽⁵⁾.

O eletrodo de platina utilizou uma área de 0,16 cm². O eletrodo foi lixado em lixas com grana entre 200 e 600, limpos com acetona p.a. e, então, introduzido dentro da célula eletrolítica.

RESULTADOS

Solvente

A análise térmica da mistura eutética NaCl-KCl (1:1) desidratada, foi feita em um equipamento Netzch STA 409 no Centro de Tecnologia da Marinha em São Paulo-Aramar CTMSP. Realizou-se análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA). A massa da amostra foi de 46,93 mg. Na análise termogravimétrica empregou-se cadinho de platina, sob atmosfera de argônio com fluxo de 50 mL/min e taxa de aquecimento de 10 graus por minuto.

Na figura 1 mostram-se as curvas TG e DTA para a mistura eutética NaCl-KCl equimolar desidratada.

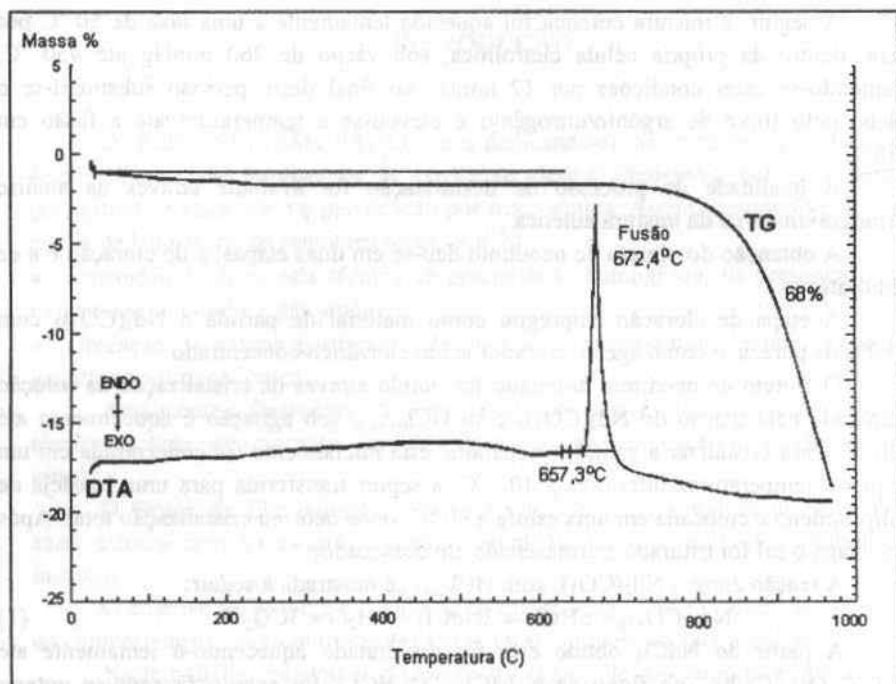


Figura 1. Curvas TG e DTA para a mistura eutética NaCl-KCl (1:1) desidratada.

A curva TG mostra um evento de perda de massa somente a partir de 670 °C, devido a volatilização da mistura eutética. A curva DTA apresenta um único evento endotérmico, correspondente a fusão. Portanto, pode-se observar que o processo de desidratação mostrou-se eficiente.

Soluto

A titulação complexométrica do cloreto de neodímio obtido revelou a presença de cerca de 0,1 mol de água, ou seja, apresenta-se praticamente anidro.

Estudo Voltamétrico Sobre Eletrodo de Platina

O potencial de redução do íon Nd^{3+} sobre o eletrodo de platina é de $-1,25 V/E_{ref}$ a 700 °C.

Na figura 2 apresenta-se um voltamograma completo para o sistema NaCl-KCl-0,5 M $NdCl_3$ a 700 °C. Denomina-se voltamograma completo a um ciclo que varra, além do potencial da espécie em estudo, o potencial do domínio eletroquímico do eletrólito suporte.

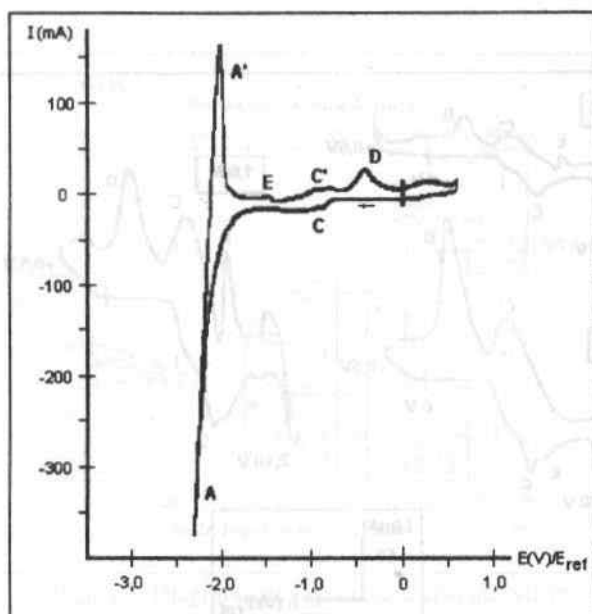


Figura 2. Voltamograma completo para o sistema NaCl-KCl-0,5 M NdCl_3 a 700°C . Eletrodo de Pt; área: $0,16\text{ cm}^2$. Velocidade de varredura = $0,2\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Varredura catódica. Ciclo: $0\text{ V} \rightarrow -2,35\text{ V} \rightarrow +0,7\text{ V} \rightarrow 0\text{ V}$.

Na figura 2 observam-se os picos A/A' referentes à redução e oxidação do íon K/K^+ . Os picos C/C' são devidos a redução e a reoxidação do íon Nd^{3+} . Os picos E e D ficam melhor esclarecidos quando há o aumento da concentração do íon Nd^{3+} no meio.

Na figura 3 pode ser visto os voltamogramas para as concentrações de 0,25; 0,5 e 1,0 M a 700°C , limitando-se o potencial catódico em 2,1 V.

Conforme observa-se nesta figura, as correntes dos picos C/C' aumentam de acordo com o aumento da concentração da espécie eletroativa.

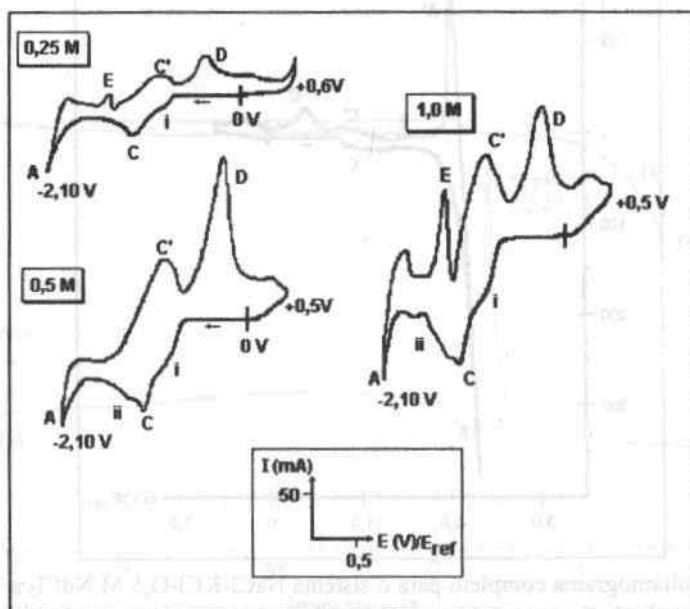


Figura 3. Voltamogramas para as concentrações 0,25; 0,5 e 1,0 M de NdCl_3 a 700°C . Eletrodo de Pt; área: $0,16 \text{ cm}^2$. Velocidade de varredura = $0,2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Varredura catódica. Ciclo: $0 \text{ V} \rightarrow -2,1 \text{ V} \rightarrow +0,5 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$.

Para as três concentrações é possível notar a presença das ondas i que antecedem o pico de redução dos íons Nd^{3+} , e para as concentrações de 0,5 e 1,0 M têm-se as ondas ii posteriores à redução do Nd.

Estas ondas i e ii geram os picos D e E, respectivamente. Estes picos atribuem-se às interações entre a platina e o neodímio. Na literatura não se verificaram estudos voltamétricos empregando eletrodo de platina em meio de terras-raras. Porém, eletrodos de níquel, cobalto e ferro já foram estudados com terras-raras e nestes sistemas ocorre a formação de compostos entre os substratos e os metais de terras-raras^(6,7,8,9,10,11). Os perfis dos voltamogramas nestes casos são semelhantes aos obtidos com a platina, ressaltando-se a interação existente entre o Na e a Pt. Os picos D e E surgem com frequência, porém, em alguns ensaios eles apresentaram-se com intensidades menores, ora presentes, ora ausentes.

O diagrama de fases⁽⁷⁾ entre o neodímio e a platina mostra a existência de várias fases possíveis, figura 4.

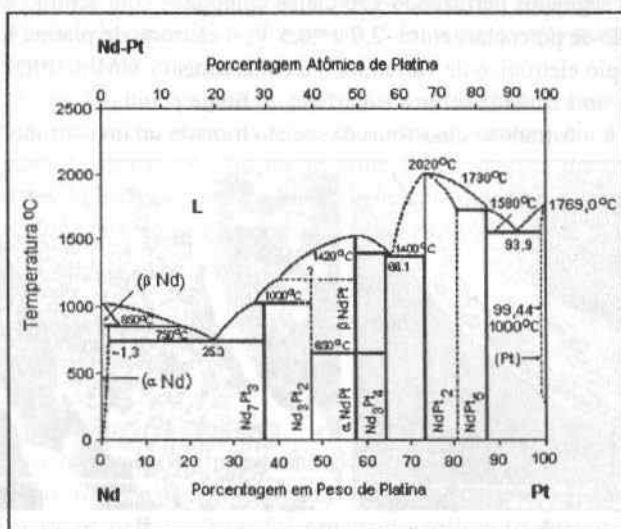


Figura 4. Diagrama de fases para o sistema Nd-Pt.

A formação de compostos insolúveis na superfície da platina pôde ser verificada observando-se o primeiro voltamograma (1º ciclo) obtido com o eletrodo polido e comparando-se com o segundo (2º ciclo) realizados em um sistema cuja concentração empregada foi de 1,0 M de cloreto de neodímio a 700 °C. Na figura 5 mostram-se os voltamogramas para esta situação.

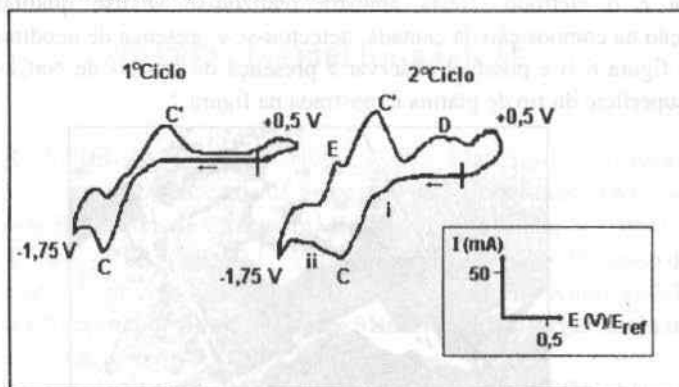


Figura 5. Ciclos voltamétricos para a concentração de 1,0 M de NdCl_3 a 700 °C.

Eletrodo de Pt; área: 0,16 cm^2 . Velocidade de Varredura: 0,2 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

Ciclo: 0 V \rightarrow -1,75 V \rightarrow +0,5 V \rightarrow 0 V.

No 1º ciclo observa-se o par C/C', devido ao par Nd/Nd^{3+} . No 2º ciclo, além do par C/C', verifica-se a presença das ondas i e ii e dos picos E e D. Isto leva-nos a acreditar que, de fato, ocorre a interação entre a espécie eletroativa e o eletrodo, formando-se compostos intermetálicos, ou, a adsorção de neodímio sobre a platina.

Após 600 segundos perfazendo 150 ciclos completos com sentido de varredura catódica, varrendo-se potenciais entre -2,0 e +0,5 V, o eletrodo de platina foi analisado em um microscópio eletrônico de varredura, do departamento MMM-IPEN. Observou-se a formação de uma camada sobre a superfície do fio de platina.

Na figura 6 mostram-se duas fotos da secção transversal do eletrodo.

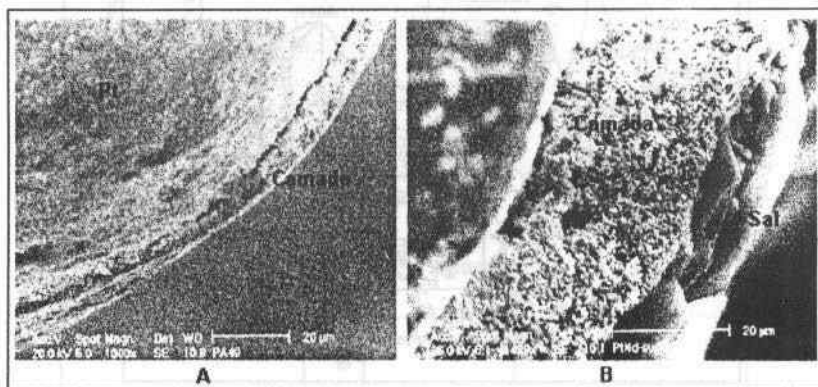


Figura 6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o eletrodo de platina.

Observam-se nestas fotos a camada existente sobre o eletrodo. Esta camada formou-se durante os ciclos realizados que promoveram reduções e oxidações seguidas. Assim, o produto formado nas varreduras catódicas não foi oxidado completamente pelas varreduras anódicas, confirmando-se a interação da espécie eletroativa e o eletrodo. Nesta amostra realizou-se análise qualitativa para a identificação da composição da camada, detectou-se a presença de neodímio e ferro.

Na figura 6 B é possível observar a presença de cristais de NaCl e KCl. Uma visão da superfície do fio de platina é mostrada na figura 7.



Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) na superfície do eletrodo de platina.

Observa-se que a camada apresenta trincas regulares, muito provavelmente devido ao choque térmico sofrido, uma vez que a amostra foi retirada do sistema

eletroquímico a 700 °C e trazida para a temperatura ambiente de maneira brusca. Existe uma região descascada e incrustações de cristais provenientes da mistura eutética empregada como solvente.

A confirmação de compostos intermetálicos formados entre a platina e o neodímio, e as interações entre os elementos contaminantes, Ni e Fe, não foram possíveis porque a técnica de difração de raios-X, que seria a mais indicada para a elucidação destas questões, mostrou-se pouco eficiente devido a geometria do eletrodo empregado, na forma de fio e ao seu reduzido diâmetro (0,5 mm).

CONCLUSÕES

A desidratação do solvente, a mistura eutética NaCl-KCl (1:1), é satisfatoriamente realizada dentro da célula de eletrólise.

O método para a preparação do NdCl_3 anidro utiliza como agente para desidratação o vapor de HCl. Este foi produzido pelo gotejamento do $\text{HCl}_{(\text{conc})}$ em $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc})}$.

Apesar de não ter sido possível a caracterização, via raios-X, da camada de neodímio formada sobre o eletrodo de platina, os voltamogramas e a análise por microscopia eletrônica de varredura indicam a formação de compostos intermetálicos entre a platina e o neodímio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) RICCI, D.R.; NOBRE, J.S.M.; PASCHOAL, J.O.A. Matérias-Primas para Cerâmica Avançada: Processos de Separação de Terras-Raras. **Anais do 34º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p. 167-175, Blumenau-SC, 1990.
- (2) SANTOS, C. A. L.; PESSINE, E.J.; Aspectos Fundamentais do Processo de Eletrodeposição de Neodímio Metálico em Sais Fundidos. **Anais do XVI Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Metalurgia Extrativa**. p. 221-231. Rio de Janeiro-RJ, 1995.
- (3) 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, Congresso Ibero Americano de Eletroquímica, IX-SIBEE, Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, p. 251-253, Águas de Lindóia-SP, 4 a 9 de abril de 1994.
- (4) DOMINGUES, P.C.B., SANTOS, C.A.L.; PESSINE, E. J. Síntese de Cloretos Anidros de Terras-Raras. **XXXVI Congresso Brasileiro de Química**. São Paulo-SP, p. Q1-09, de 1 a 5 de setembro de 1996.

- (5) LYLE, S.J.; RAHMAN, MD.M. Complexometric Titration of Yttrium and the Lanthanons-I. **Talanta**, v.10, p.1177-1182, 1963.
- (6) BARD, A.J. **Encyclopedia of Electrochemistry**. Capitulo 3, p. 85-123, 1974.
- (7) MASSALSKI, T.B. **Binary Alloy Phase Diagrams**. ASM, v. 3, 1997.
- (8) YANG, Q.; LIU, G.; YEXIANG, T.; AO, Y.; YUZHI, S. Electrodeposition of Rare Earth Metals and Their Alloys. **Rare Metals**, v. 15, n. 1, p. 61-66, 1996.
- (9) 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, 1994.
- (10) HIKINO, S.; XIE, G.; EMA, K.; ITO, Y. Electrochemical Behavior of Yttrium Ion in LiCl-KCl-NaCl Eutectic Melt. **J. Electrochem. Soc.**, v. 139, n. 7, p. 1820-1824, 1992.
- (11) ZING, C.A.; SU, M.; DU, S.; TANG, D. Study of the Mechanism of Neodymium on an Iron Consumable Cathode and a Molybdenum Unconsumable cathode in NaCl-KCl (1:1) in the Temperature Range 700-850 °C. **J. Electroanal. Chem.**, v. 263, p.399-413, 1989.

NEODYMIUM ELECTRODEPOSITION OVER PLATINUM ELECTRODE IN MOLTEN NaCl-KCl (1:1)

Célia Aparecida Lino dos Santos
Elisabete Jorge Pessine

ABSTRACT

Electrodeposition of rare-earth metal molten salts can be used in the investigation of fundamental electrochemical processes related to the oxy-reduction of rare-earth ions and alloy formation. Successful results can be achieved by working with molten salt electrolytes if both solute and solvent are anhydrous in order to prevent the formation of insoluble and unstable oxy-halides at elevated temperatures. These compounds can interfere in the electrodeposition process.

The $\text{NdCl}_3/\text{NaCl-KCl}$ (1:1) system with NdCl_3 1.0 M at 700 °C was studied using cyclic voltammetry. The NaCl-KCl (1:1) solvent de-hydration was conducted inside the electrolysis chamber and for the NdCl_3 solute a special de-hydration apparatus was developed. The working, the reference and the auxiliary electrodes were a platinum wire, the pair Ag/Ag' with an alumina membrane and a graphite crucible, respectively.

The Differential Thermal Analysis (DTA) revealed that the solvent de-hydration process was efficient. The neodymium deposits over the platinum electrodes were analyzed by SEM and EDS revealing the presence of iron and nickel in the deposits.

Key-Words: Electrodeposition, Neodymium, Molten Salts.