

DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR PARA ELETRÓLISE ÍGNEA DE  
METAIS DE TERRAS RARAST. A. G. Restivo<sup>1</sup> ; E. J. Pessino<sup>2</sup>

Foi desenvolvido um reator eletrolítico que permite a condução da eletrólise mantendo um gradiente de temperatura entre as regiões de redução eletrolítica e de coleta do metal no estado sólido. Cério metálico com baixo teor de impurezas foi preparado em eletrólito fundido de  $\text{CeCl}_3 - \text{NaCl} + \text{KCl}$  (1:1 molar). Com alimentação contínua, há um aumento satisfatório do rendimento metálico do processo.

ELECTROLYTIC REACTOR DEVELOPMENT FOR RARE EARTH  
FUSED SALT ELECTROLYSIS

A electrolytic reactor vessel has been developed to operate with a temperature gradient between the electrolytic reduction region and a solid state metal frozen collecting region. Metallic cerium has been prepared with low impurity content in a  $\text{CeCl}_3 - \text{NaCl} + \text{KCl}$  (1:1 molar) molten electrolyte. The metallic yield of the process was increased using continuous salt mixture feed.

1,2. Coordenadoria de Engenharia e Ciência dos Materiais/Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Travessa R, nº 400, São Paulo - SP, Brasil; CEP 05508.

## INTRODUÇÃO

Os metais de terras raras, ou lantanídeos, tem encontrado crescentes aplicações em diversas áreas tecnológicas. Dentre estas, destacam-se os ímãs permanentes Nd-Fe-B e Sm-Co, as ligas de Al, Mg e o refino do aço (dessulfuração).

As consideráveis reservas brasileiras do mineral monazita (338 mil t) a partir do qual são separadas as terras raras justifica o desenvolvimento de processos de obtenção dos metais.

O presente trabalho apresenta, de forma concisa, o desenvolvimento de um processo de obtenção dos metais de terras-raras por eletrólise de sais fundidos, bem como o reator para conduzi-lo.

Os compostos de terras raras, como óxidos e haletos, estão entre os mais estáveis termodinamicamente. Por exemplo,  $CeO_2$  e  $CeCl_3$  apresentam energias livres padrões de formação de  $-1019$  kJ/mol  $O_2$  e  $-556$  kJ/mol  $Cl_2$ , respectivamente, a  $1100K$  (1). Estes valores são mais negativos que os correspondentes compostos de Al e Mg, que, por sua vez, são de difícil redução para o metal, só obtido em processos de alta energia, como a eletrólise. Portanto, os compostos de terras raras são ainda mais estáveis que aqueles de Al e Mg, e então de redução mais difícil.

A redução carbotérmica dos compostos de terras raras é problemática, devido à maior estabilidade termodinâmica destes compostos em relação ao gás  $CO$ , e à tendência de formação de carbetos na reação (2).

Assim, os métodos de obtenção de metais de terras raras mais importantes são limitados a:

1. Eletrólise de sais fundidos

2. Redução metalotérmica com Ca ou outro metal muito eletropositivo.

A eletrólise em sistemas aquosos para a deposição de metais de terras raras é dificultada pela deposição preferencial do hidrogênio.

Quanto à eletrólise em sais fundidos, dois sistemas são mais utilizados: misturas de cloretos de terras raras e cloretos de metais alcalinos e alcalinos terrosos e, mistura de fluoretos de terras raras e de metais alcalinos e alcalinos terrosos, com adição do óxido de terras raras.

Os laboratórios do "Bureau of Mines", Nevada, nos E.U.A., tradicionalmente tem pesquisado o sistema fluoretos e óxido (3, 4), enquanto que outros laboratórios tem direcionado o processo de preparação de metais de terras raras em sistemas de cloretos (5-7).

O sistema escolhido para iniciar as pesquisas foi de cloretos:  $CeCl_3 + NaCl + KCl$  (1:1 molar). Os cloretos de sódio e potássio são adequados pois possuem potenciais de decomposição mais negativos que  $CeCl_3$ . Um estudo mais amplo deve ser desenvolvido onde novas composições serão ensaiadas ( $LiCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ , etc.) , ainda dentro da rota de eletrólise de cloretos. Além disso, está previsto o estudo para a rota de fluoretos e óxidos fundidos.

As vantagens dos cloretos sobre os fluoretos situam-se na questão do menor custo dos primeiros, e de menores requisitos de materiais da célula, já que os cloretos causam menor ataque corrosivo que os fluoretos. A grande desvantagem está no alto carácter higroscópico dos cloretos.

O metal cério foi escolhido para iniciar as experiências, pois tem o menor ponto de fusão dentre os metais de terras ra-

ras ( $804^{\circ}\text{C}$ ), o que proporciona a utilização de reatores eletrolíticos menos sofisticados.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Desenvolvimento do Reator Eletrolítico

O reator eletrolítico foi totalmente projetado, construído e montado no próprio IPEN-CNEN/SP. Foi construído para conduzir eletrólises tanto no sistema de cloretos como no de fluoretos e óxido. A figura 1 mostra um esquema do reator e dos equipamentos a ele acoplados. As características especiais, a seguir, estão estritamente relacionadas com as propriedades dos metais e haletos de terras raras:

1. Cadinho de Grafite: bom desempenho quanto ao ataque corrosivo dos cloretos fundidos e seus voláteis.
2. Deposição do metal no estado líquido: requerido para formar produto de baixa superfície específica, ou seja, metal massivo, de baixa contaminação e pouca reatividade com o oxigênio.
3. Cátodo de tungstênio e ânodo de grafite: materiais que resistem ao ataque do metal líquido e dos cloretos.
4. Coleta do metal em forma de nódulos no fundo do cadinho, sobre uma camada de sal solidificada (refrigeração no fundo do cadinho): esta técnica permite a solidificação das gotas metálicas provenientes do cátodo, sem que o metal entre em contato com o grafite, resultando em produto de alta pureza.
5. Fusão a arco elétrico: entre dois eletrodos de grafite, este é o método mais fácil e rápido de iniciar a fusão dos sais.

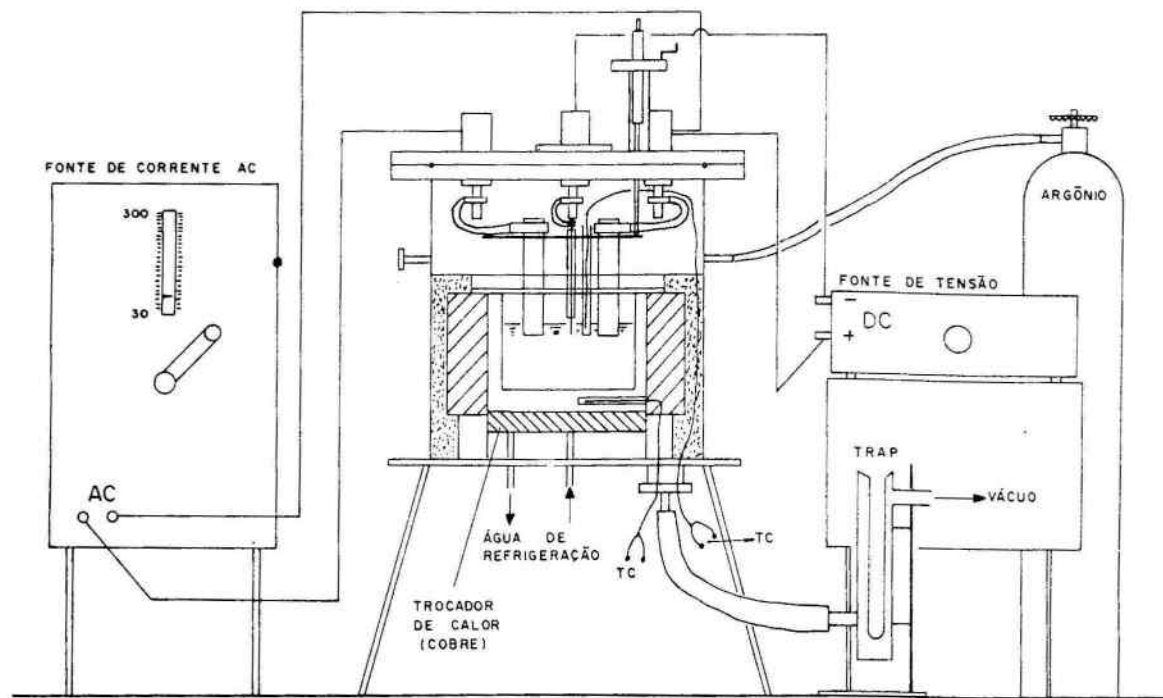




FIGURA 1. ESQUEMA DO EQUIPAMENTO  TIJOLOS ISOLANTES  LÃ MINERAL

6. Aquecimento por dissiparação de potência por Efeito Joule : necessário para estabelecer um gradiente de temperaturas entre o topo e o fundo do banho; não necessita da instalação de um forno na CEAC, cujas resistências não suportariam a corrosão por HCl; diminui também a contaminação do banho , pois o calor é gerado dentro da mesma. Este procedimento também é uma forma de geração de calor utilizada em células industriais.
7. Sistema de 3 eletrodos (figura 2): técnica usada para aplicar corrente contínua e alternada, de duas fontes distintas.
8. Alimentador de pós: possibilita o carregamento de mais sal durante a eletrólise, de forma a manter a composição do banho aproximadamente constante (figura 3).
9. Câmara de Eletrólise sob Atmosfera Controlada (CEAC): Construída em aço inoxidável, possui vedações para vácuo na tampa, nas partes móveis e nas peças acopladas. As paredes laterais são refrigeradas a água. O interior é composto de um trocador de calor de cobre, sobre o qual é posicionado o cadinho de grafite, que por sua vez é envolto em tijolos isolantes. A tampa do cadinho é confeccionada em mulita. Os eletrodos podem ser movimentados verticalmente através de um sistema de acionamento manual. O alimentador vibratório de pós é acoplado à tampa da câmara, permitindo que o sal adicionado caia diretamente sobre o banho através de um tubo de monel. Dois termopares são utilizados: um dentro do banho e outro no fundo do cadinho. A câmara ainda possui entrada para argônio e saída para a bomba de vácuo.

As fontes de energia utilizadas são: máquina de solda TIG AC 300A/75V e uma fonte DC 50A/12V. Estas são ligadas ao reator através de 3 "lead through" situados na tampa da câmara

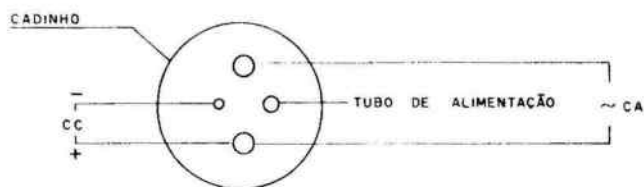


FIGURA 2. ESQUEMA DE LIGAÇÕES ELÉTRICAS

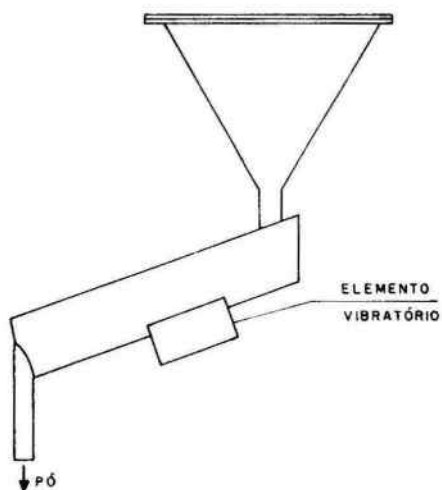


FIGURA 3. ALIMENTADOR DE SOLUTO EM PÓ

### Operação Típica de Eletrodeposição

O eletrólito utilizado é uma mistura de  $\text{CeCl}_2$ , +  $\text{NaCl}$  +  $\text{KCl}$  (1:1 molar).

O cloreto de cério  $\text{CeCl}_2$ , é obtido no IPEN (8) a partir do hidróxido de cério fornecido pela Nuclemon. As maiores impurezas do  $\text{CeCl}_2$ , são outras terras raras (1%),  $\text{Fe}$  (0,025%),  $\text{Ca}$  (0,05%) e  $\text{Mg}$  (0,0045%). Os cloretos de sódio e potássio utilizados apresentavam grau PA.

A mistura de sais é carregada no cadinho e deixada em estufa a  $65^\circ\text{C}$ , por pelo menos 1 dia. O cadinho é então posicionado na câmara, que é fechada e feito vácuo. A fusão inicia-se, sob atmosfera de argônio, abrindo um arco elétrico entre os eletrodos. Após a formação de uma poça de sal fundido, mergulham-se os eletrodos, e o aquecimento prossegue em corrente alternada, por dissipação de potência no banho por Efeito Joule. Próximo à temperatura requerida ( $850^\circ\text{C}$ ) a corrente contínua é acionada entre o cátodo de tungstênio e um dos eletrodos de grafite (ânodo), iniciando a eletrólise.

Após a eletrólise, o reator é aberto e os nódulos de cério metálico são recuperados no fundo do cadinho.

### RESULTADOS

Os resultados, em função da eficiência de corrente, são mostrados na tabela I, para 4 corridas de diversas composições de banho, sendo uma com alimentação intermitente de  $\text{CeCl}_2$ . As eficiências de corrente são calculadas pela razão entre a massa dos nódulos e a massa teórica sendo esta calculada pela Lei de Faraday.



TABELA I - Eficiência de corrente x teor de  $CeCl_2$  no eletrólito.

CORRIDA	% $CeCl_2$	EFICIÊNCIA DE CORRENTE (%)
CEC-06	30	25,5
CEC-09	40	42,8
CEC-11	50	60,7
CEC-16*	40	56,8

O produto metálico foi analisado por técnicas volumétricas, para a determinação do teor de cério. As impurezas foram determinadas por espectrografia de emissão semiquantitativa (impurezas gerais), cromatografia gasosa (teor de C) e, em algumas corridas, o produto foi também analisado por ativação de nêutrons (teor de Na, K, outras terras raras). Os resultados das análises são mostrados na tabela II, para uma corrida representativa.

TABELA II - Análise do Cério produzido.

Elemento	Ce	Nd	Sm	Fe	Mg	Al	C	Na
%	98,9	0,8	0,14	0,09	0,05	0,01	0,01	0,04

## DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A eletrodeposição de cério metálico em meio de sais fundidos, conduzida no reator eletrolítico desenvolvido, produziu um metal em teor superior ao grau metalúrgico (98,5%). Em especial, a técnica de coleta dos nódulos de cério sobre uma camada de eletrólito refrigerada mostrou-se eficaz em evitar contaminações. As principais fontes de impurezas são a própria carga de

\* CEC-16 com alimentação intermitente de 130g de  $CeCl_2$ .

eletrolise, o cadinho de grafite e os refratários e materiais estruturais da célula.

A eficiência de corrente, embora baixa, teve substancial aumento pela implantação da alimentação de soluto ( $\text{CeCl}_3$ ) durante a eletrolise (Tabela I).

Os objetivos de trabalhos futuros serão aumentar o rendimento do reator eletrolítico e expandir a produção para outros metais de terras raras (Nd, Sm, etc...).

#### REFERÊNCIAS

1. Kubashevski, O., Metallurgical Thermochemistry, 1979.
2. Hampel, C.A., Rare Metals Handbook, 1961.
3. Morrice, E., Darrah, J., Brown, E., Wyche, C., Headrick, W., Williams, R. and Knickerbocker, R.G., Metallurgical Laboratory Data on Reduction and Refining of Ceric Oxide and Ceric Fluoride to Cerium Ingot, U.S. Bureau of Mines, Report of Investigations 5549, 1959.
4. Morrice, E., Henrie, T.A., Electrowinning High-Purity Neodymium, Praseodymium and Didymium Metal From Their Oxides, U.S. Bureau of Mines, Report of Investigations 6957, 1967.
5. Mehra, O.K., Singh, S., Sehra, J.C., Krishnan, T.S., Bose, D. K. and Gupta, C.K., Extractive Metallurgy of Rare-Earths- Developmental Work at The Bhabha Atomic Research Centre, Materials Science Forum, Vol. 30, 1988, p. 73-88.
6. Chambers, M.F., Murphy, J.E., Molten-Salt Electrolysis of Neodymium From a Chloride Electrolyte. In Bautista, R.G., Wong, M.M. (Eds.), Rare Earth Extraction, Preparation and Applications, 1988.

7. Senlin, D., Dingxiang, T., Some Progress in Study on Preparation of Rare Earth Metals and Their Alloys By Fused Salt Electrowinning in China. In: Xu, G., Xiao, J. (Eds.), New Frontiers in Rare Earth Science and Applications, Beijing, China, Science Press, 1985.
8. Fernandes, N.T., Pessine, E.J. in XXIX Congresso Brasileiro de Química, J-2, 9-13/10/89, São Paulo, Brasil.

#### AGRADECIMENTOS

Ao RHAÉ-CNPq pela bolsa de Mestrado concedida e à Marlene de F. P. Marcelino pelo esmero na datilografia.