

OBTENÇÃO DE DIDÍMIO METÁLICO A PARTIR DOS ÓXIDOS DE TERRAS RARAS PRODUZIDOS EM ARAXÁ, BRASIL*

João Batista Ferreira Netor¹
Fernando José Gomes Landgra²
Gerhard Ett³
Celia Aparecida Lino dos Santos⁴
Andre Luiz Nunis da Silva⁵
João Ricardo Filipini da Silveira⁶
Fabiana Yamasaki Martins Vieira⁷
Maciel dos Santos Luz⁸

Resumo

Didímio metálico foi obtido no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, a partir do óxido de didímio, o qual foi produzido pela extração por solventes de óxidos de terras raras do concentrado obtido na mina de nióbio da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM. Foram investigadas duas rotas tecnológicas, metalotérmica e redução eletroquímica, ambas ocorrendo em sais fundidos. Foi possível produzir didímio com um mínimo de 99 % de pureza por ambas as rotas, mas a rota metalotérmica demanda uma etapa de processamento adicional para remover impurezas e agentes redutores.

Palavras-chave: Terras Raras; Didímio; Eletrolise; Metalotermia.

DIDYMIUM OBTAINMENT FROM RARE EARTH OXIDES PRODUCED IN ARAXÁ, BRAZIL

Abstract

Metallic Didymium was obtained at the São Paulo Institute for Technological Research (IPT), from didymium oxide, which was produced by solvent extraction of rare earth oxides processed from a rare earth concentrate produced by Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM – from its niobium mine. Two routes were investigated, metallothermic and electrochemical reduction, both in molten salts. Both routes allowed didymium obtainment with 99% minimum purity, but the metallothermic route needs an additional processing step to remove the excess of reducing agent..

Keywords: Rare Earth; Didymium; Electrolysis; Metallothermia.

¹ Engenheiro Metalurgista, Doutor, Pesquisador/Diretor de Centro, LPM/CTMM, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Brasil.

² Engenheiro Metalurgista, Doutor, Diretor Presidente, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Brasil.

³ Engenheiro Químico, Doutor, Pesquisador, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Brasil.

⁴ Química, Doutor, Pesquisadora, LCP/CTMM, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Brasil.

⁵ Engenheiro Químico, Mestre, Pesquisador, LPM/CTMM, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Brasil..

⁶ Engenheiro de Materiais, Mestre, Pesquisador, LPM/CTMM, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Brasil.

⁷ Química, Pesquisadora, LCP/CTMM, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Brasil.

⁸ Químico, Doutor, Pesquisadora, LPM/CTMM, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Brasil..

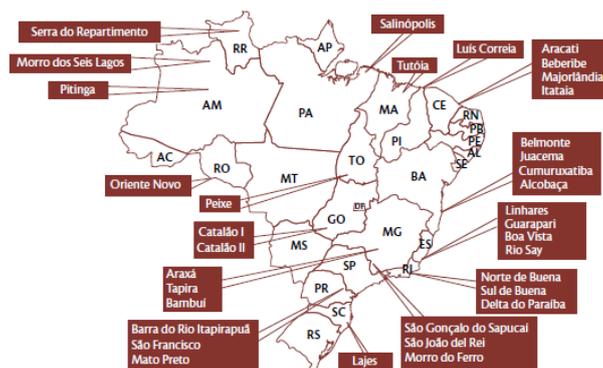
1 INTRODUÇÃO

Neodímio ou didímio (neodímio + praseodímio) são considerados metais de terras raras vitais para a produção de ímãs utilizados em discos rígidos, carros elétricos e híbrido, celulares e turbinas eólicas [1]. Atualmente, a China é responsável pela produção de quase 90 % dos elementos de terras raras ETR. Recentemente, os chineses restringiram as exportações de ETR, o que representou riscos ao fornecimento ao resto do mundo. O país asiático é especialista em extração por solventes, separação dos óxidos dos diferentes metais, na redução em metais de terras raras e na produção de ímãs de terras raras [2]. Baseado nesse cenário, muitas empresas de diferentes países estão procurando por alternativas de fornecimento fora da China. Depois da China, o Brasil possui a segunda maior reserva conhecida: 22 milhões de toneladas [3], como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Reservas mundiais de Terras Raras [3].

País	Reservas (t)
Estados Unidos	1.800.000
Austrália	3.200.000
Brasil	22.000.000
China	55.000.000
Índia	3.100.000
Malásia	30.000
Outros Países	41.000.000
Total mundial (aproximadamente)	130.000.000

A Figura 1 mostra os depósitos mais importantes do país [4].



Fonte: MCTI, apresentação no CT-Mineral (2010).

Figura 1 Principais depósitos de minérios de Terras Raras no Brasil [4].

Destaca-se o depósito de Terras Raras pesadas (Xenótimo) da companhia Mineração Taboca, localizada em Pitíngua no estado do Amazonas, pertencente ao grupo peruano Minsur. Outro destaque é a empresa Mineração Serra Verde do grupo Mining Ventures Brazil, que pretende explorar num futuro próximo o depósito localizado na cidade de Minaçu, GO.

Contudo, a iniciativa mais importante nesse momento no país é indiscutivelmente o projeto da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM, a qual explora

nióbio em sua mina localizada próximo a cidade mineira de Araxá. O mineral monazita, que é um fosfato de ETR, é encontrado no rejeito da extração do minério de nióbio.

A concentração de monazita no minério da CBMM é quase a mesma do mineral em qual o nióbio é encontrado (Bariopirocloro).

Tab 2. Composição mineralógica media do minério residual de Araxá [5].

Mineral	%
Bariopirocloro	4
Limonite, goetite	36
Barita	20
Magnetita	16
Gorceixita	6
Monazita	4
Ilmenita	5
Quartzo	4
Outros	5
Total	100

A vantagem na exploração de monazita é que o mineral é encontrado no rejeito do minério de nióbio, eliminando a necessidade de mineração adicional. A CBMM investiu aproximadamente R\$ 60 milhões para desenvolver a etapa de concentração do mineral de terras raras (para uma capacidade de 3000 t/ano) e atualmente se concentram no processo de separação de óxidos de terras raras. A separação é feita pelo processo de extração por solventes, cuja atual planta piloto é capaz de processar 5 t/ano de quatro produtos: óxido de cério, óxido de lantânio, óxido de terras raras pesadas e óxido de didímio, esse último uma mistura de óxido de praseodímio e neodímio.

O IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo) tem estudado a redução do óxido de didímio produzido pela CBMM por duas rotas: redução metalotérmica e por eletrólise, ambas realizadas em sais fundidos. O objetivo desse artigo é apresentar alguns resultados preliminares desse estudo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Redução metalotérmica

Neodímio e praseodímio são muito estáveis e podem ser reduzidos por poucos elementos. Para esse caso, cálcio metálico foi selecionado como agente redutor devido ao óxido de cálcio ser mais estável que o óxido de praseodímio e neodímio. A redução direta de óxido de TR não é recomendada pois a reação é altamente exotérmica, o que poderia resultar em sinterização dos produtos e reagentes, isto é, do óxido de TR, CaO e elementos de terras raras fundidos. A camada de CaO, formada como produto da reação, pode reagir com o óxidos de terras raras formando compostos estáveis que podem se tornar uma barreira para a difusão e levar a uma reação incompleta. Assim, a redução calciotérmica foi realizada em um banho de sal fundido constantemente agitado, para garantir a dissipação térmica e a dissolução do óxido de cálcio, prevenindo o acúmulo na interface entre o óxido de TR e o cálcio. Além do mais, cálcio é solúvel no sal fundido e assim sua atividade pode ser controlada, evitando o contato direto entre o óxido de terra rara e o cálcio

metálico. Para a realização desses testes, foi escolhido cloreto de cálcio como sal fundido, pois ele possui alta solubilidade para Ca e CaO [6,7].

Primeiramente, aproximadamente 5 kg de CaCl_2 misturado com cálcio metálico, em excesso considerando a reação estequiométrica, foram adicionados a um reator fechado, onde a mistura foi desidratada sob vácuo a 350 °C por 12 horas e a 650 °C por 3 horas.

O reator foi então preenchido com argônio para assim evitar a oxidação do cálcio metálico. A pressão foi mantida levemente superior a pressão atmosférica (aproximadamente 1000 mbar absoluto) para prevenir a entrada de ar no reator e uma evaporação excessiva do sal fundido.. O sal foi fundido e o reator aquecido à 1050 °C. Essa temperatura está acima da temperatura de fusão do Nd e Pr (1024 °C e 935 °C, respectivamente) e foi definida para facilitar a coleta didímio metálico, já que as gotas poderiam para um pequeno cadinho coletor, conforme é representado pela Figura 2.

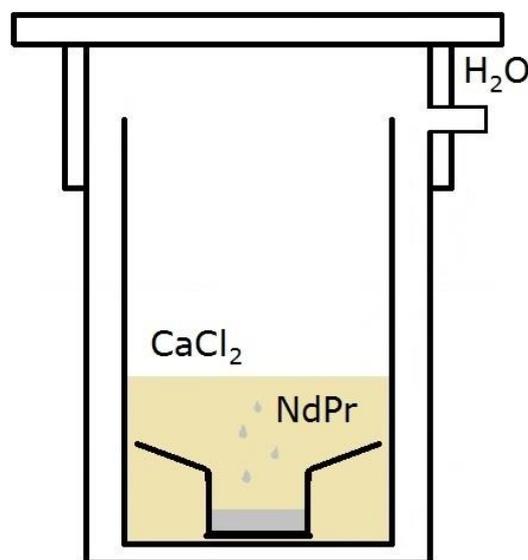


Figura 2. Esquema experimental para redução metalotérmica.

A tampa do reator possui um sistema de arrefecimento por água e contém um silo com óxido de didímio que poderá ser alimentado ao sal fundido por uma rosca sem fim. Após a fusão do sal, aproximadamente 500 g de óxido de didímio é alimentado ao reator a uma taxa controlada, enquanto o banho é agitado. Ao final do ensaio, o agitador é desligado e, após um determinado tempo para deposição metal, o reator resfriado.

O reator foi então aberto, o sal removido e, finalmente, o cadinho coletor com o didímio foi retirado. O metal recuperado foi pesado e analisado por SEM-EDS e ICP-MS (7900, Agilent), Carbono foi determinado por combustão direta e detecção por infravermelho (CS-300, Leco) e oxigênio foi determinado por fusão em atmosfera inerte (ONH836, Leco).

O metal foi então refundido e refinado sob vácuo para a remoção do excesso de cálcio dissolvido no didímio. Após o refino, foram realizadas novamente as mesmas análises.

2.2 Voltametria cíclica

Os experimentos de voltametria cíclica foram realizados com um potenciostato do tipo PAR-Princeton Applied Research, modelo PARstat 4, controlado pelo software VersaStudio 2.42. O ensaio foi realizado num reator de inonel e um cadinho de grafite de alta densidade para os sais fundidos. Foram utilizados três eletrodos: hastes de Mo (6 mm e 3 mm de diâmetro) como eletrodo de trabalho, haste de grafite de alta densidade (12 mm de diâmetro) como eletrodo auxiliar e foi de Pt (0,15 mm de diâmetro) como eletrodo de quase-referencia.

Foram estudadas as seguintes misturas de sais fundidos (eletrólitos): LiF-CaF₂-NdF₃-Nd₂O₃, LiF-CaF₂-PrF₃-Pr₁₁O₆ e LiF-CaF₂-NdF₃-PrF₃-Nd₂O₃-Pr₆O₁₁. A última mistura foi utilizada para simular o óxido de didímio. A mistura de sais foi desidratada por 12 horas a 350 °C e por 3 horas a 650 °C, sob vácuo. O reator foi então preenchido com argônio e a mistura de sais aquecida até 820 °C.

Os experimentos exploraram a faixa de estabilidade de potencial do eletrólito para diferentes taxas de varreduras.

2.3 Redução Eletroquímica

Os ensaios ocorreram sob uma atmosfera controlada de argônio num reator de inonel. Foram utilizadas por ensaio aproximadamente 14 kg de uma mistura de fluoretos (LiF-CaF₂-NdF₃-PrF₃) em proporção definida. Antes de cada ensaio os sais eram desidratados por processo semelhante ao descrito nos ensaios anteriores. Após desidratação, os sais eram fundidos e aquecidos a temperaturas variando de 1020 a 1050 °C em um cadinho de grafite de alta densidade. O catodo de W ou Mo foi imerso no banho de sais fundidos e rodeado por um anodo cilíndrico feito de grafite de alta densidade. Entre o catodo e o anodo, foi instalado um eletrodo de Pt (quase-referencia). Para coleta do metal produzido, um pequeno cadinho de Mo ou Nb foi instalado abaixo do catodo e imerso ao sal fundido. Esse cadinho foi utilizado para coleta do didímio metálico produzido. O sistema foi aquecido por um forno tipo poço já que a corrente aplicada não era suficiente para manter o sistema aquecido a temperatura de trabalho.

A tampa do reator possui um silo em que mais ou menos 420 g de óxido de didímio foram adicionados ao sal fundido a uma determinada taxa através de um sistema de rosca sem fim. A célula operou no modo galvanostático, com correntes variando entre 80 e 150 A, dependendo da concentração e da taxa de alimentação de óxido de didímio. A tensão da célula variou entre 3,5 V a 5 V, dependendo da concentração de óxido no sal fundido. A densidade de corrente variou entre 0,3 a 0,5 A/cm² no anodo e 4 a 6 A/cm² no catodo.

Como CO e CO₂ eram gerados no anodo durante a eletrólise, assim como algum perfluorcarbono, foi instalado um sistema de análise e tratamento dos gases a jusante do reator. Eventuais perfluorcarbonos eram absorvidos por um selo hidráulico e monitorados por alterações no pH. Já o CO e o CO₂ foram analisados por analisador infravermelho não-dispersivo NDIR (Madur GA-60).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Redução Calciotérmica

Para a redução calciotérmica, a conversão média foi de 90 %. Supõe-se que os 10 % restantes do metal reduzido ficou no banho de sal fundido distribuído como uma “névoa” de gotículas que não coalesceram, permanecendo disperso pelo CaCl₂. Contudo, a quantidade de metal no cadinho coletor foi menor do que o esperado,

correspondendo a apenas 50 % do óxido total alimentado. Isto pode ser explicado pelo fato de parte das gotículas de metal terem fluido para fora do funil anexo ao cadinho coletor, depositando assim no fundo do reator.

A solubilidade do CaO é limitada a 10 % no cloreto de cálcio. Logo, há um limite para quanto óxidos de TR podem ser reduzidos, sem que haja precipitação de CaO, o qual poderia contaminar o sal fundido reduzido. Isso faz com que o processo tenha que ocorrer em bateladas.

Na Figura 3, podem ser identificados dois tipos de precipitados na microestrutura das amostras de didímio, representados pelos pontos 1 e 5 (áreas escuras) e pelo ponto 2. Como pode ser visto na Tabela 3, os pontos 1 e 5 são ricos em Ca, provavelmente precipitado, enquanto o ponto 2 é rico em Al, provavelmente pela formação do intermetálico (Nd,Pr)Al₃. As áreas 3 e 4 são representativas ao metal produzido, aos quais são encontrados Nd e Pr em proporções muito próximas aos encontradas no óxido de didímio, com alguma contaminação do Ca e algumas impurezas encontradas no óxido de didímio, no cálcio metálico e no cloreto de sódio, tal como Al.

A análise de oxigênio não foi considerada na análise EDS, pois é significativamente difícil inserir a amostra no microscópio sem alguma oxidação da superfície. Assim, considera-se que a concentração de oxigênio venha apenas da preparação da amostra. Isso pôde ser comprovado pelo fato de apenas 20 ppm de oxigênio terem sido determinados por análise química.

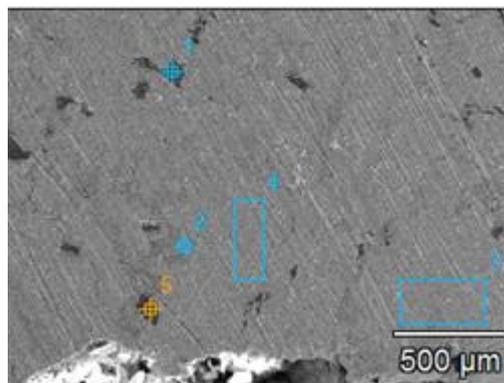


Figura 3. Imagem SEM-EDS do didímio obtido na redução calcio-térmica.

Tabela 3. Análise SEM-EDS dos pontos e áreas identificadas na Figura 3.

%massa	Al	Ca	Pr	Nd
Ponto 1*	0.2 +/- 0.2	96.8 +/- 0.6	1.4 +/- 0.3	1.6 +/- 0.3
Ponto 2	3.4 +/- 0.3	0.1 +/- 0.1	36 +/- 2	61.5 +/- 2
Área 3	0.2 +/- 0.2	0.8 +/- 0.1	41 +/- 2	58 +/- 2
Área 4	0.2 +/- 0.2	0.8 +/- 0.1	42 +/- 1	57 +/- 2
Ponto 5*	0	87 +/- 0.6	5 +/- 0.4	8 +/- 0.5

* Precipitados escuros da imagem

Outros elementos não foram incluídos na análise SEM-EDS pelo fato do propósito dessa técnica ter sido utilizada para se observar fases precipitadas, representadas pelos pontos 1, 5 e 2. Porém, outros elementos foram identificados, tal como silício, magnésio e outros elementos de terras raras. As principais impurezas foram quantificadas por ICP-MS, como apresentado na Tabela 4.

Tab 4. Análise química do didímio (ICP-MS)

	%massa
Al	0.16
Si	0.08
Mg	0.37
Ca	0.77
Pr	49.5
Nd	49.1
REE	0.02

A concentração de carbono e oxigênio foi determinada como de 410 ± 60 e 20 ± 10 ppm, respectivamente. A alta concentração de carbono provavelmente pode ser atribuída a contaminação de cálcio. O tratamento a vácuo de Nd ou didímio contaminado com Ca e Mg mostrou que é possível reduzir esses elementos a valores abaixo de 450 ppm de Ca e 70 ppm de Mg.

Esses resultados podem ser otimizados controlando o nível de vácuo e o tempo de refino, mas demonstram a possibilidade de remoção de Ca e Mg por tratamento a vácuo.

A concentração de Al encontrada no metal produzido não é prejudicial aos imãs de (Nd,Pr)FeB, considerando que esse elemento é desejado na microestrutura da liga. Já silício deve ser controlado pela pureza das matérias-primas utilizadas.

3.2 Voltametria Cíclica.

A solubilidade dos óxido de terras raras em sais de fluoretos fundidos é baixa[8]. Assim, para entender o comportamento voltamétrico do óxido de didímio foi necessário estudar sistemas contendo óxido de didímio ($\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$) e óxido de praseodímio ($\text{LiF-CaF}_2\text{-PrF}_3\text{-Pr}_{11}\text{O}_6$) separadamente.

A Figura 4 mostra a voltametria cíclica do sistema $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$.

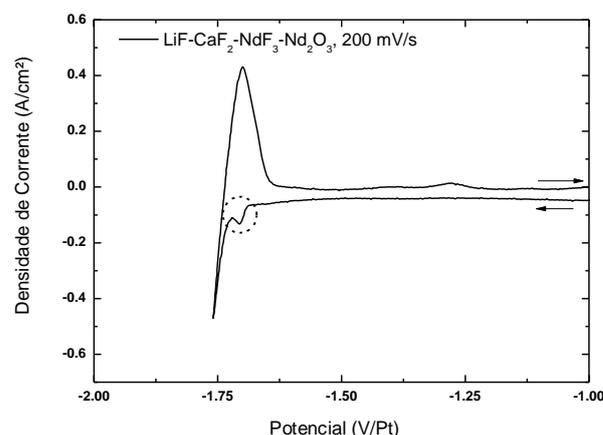


Figura 4. Voltametria Cíclica do sistema $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$ a 200 mV/s.

A Figura 4 mostra a um pico de redução bem definido a -1,70 V/Pt (destacado pelo círculo pontilhado), o qual indica a redução do íon Nd. O próximo pico acentuado a -1,75 V/Pt é um indicativo da redução dos íons Li e Ca. Na varredura inversa, é possível observar um pico largo o qual indica a oxidação dos íons Li, Ca e Nd. Contudo, a redução do Nd se mostra claramente em um único pico, o que sugere que o processo de redução ocorre em uma única etapa.

A Figura 5 mostra a voltametria cíclica do sistema $\text{LiF-CaF}_2\text{-PrF}_3\text{-Pr}_{11}\text{O}_6$.

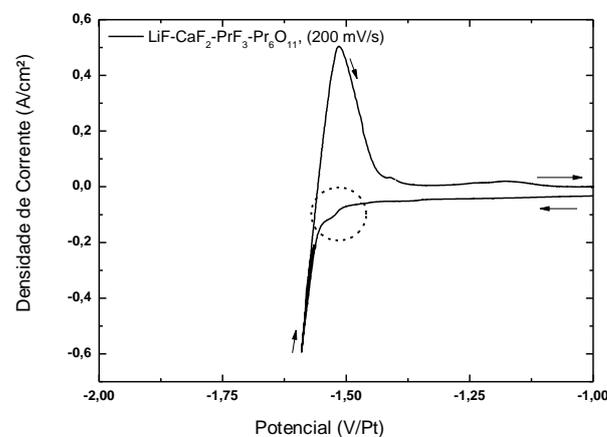


Figura 5. Voltametria Cíclica do sistema $\text{LiF-CaF}_2\text{-PrF}_3\text{-Pr}_{11}\text{O}_6$ a 200 mV/s.

O voltamograma do sistema $\text{LiF-CaF}_2\text{-PrF}_3\text{-Pr}_{11}\text{O}_6$ apresenta um limite catódico inferior (-1,60 V/Pt) do que o observado no sistema $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$. É possível notar um pico não tão bem definido a -1,55 V/Pt (destacado pelo círculo pontilhado) ao qual corresponde à redução dos íons Pr. O Pr_6O_{11} é composto pelos íons Pr^{4+} e Pr^{3+} e esta pode ser a razão do porquê os picos de redução não serem bem definidos. Provavelmente, a forma do pico está sendo afetada pelas duas reduções simultâneas. A varredura inversa do voltamograma do sistema $\text{LiF-CaF}_2\text{-PrF}_3\text{-Pr}_{11}\text{O}_6$ é similar ao do sistema com Nd em sua composição.

A Figura 6 mostra o voltamograma cíclico do sistema $\text{LiF-CaF}_2\text{-PrF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Pr}_{11}\text{O}_6$.

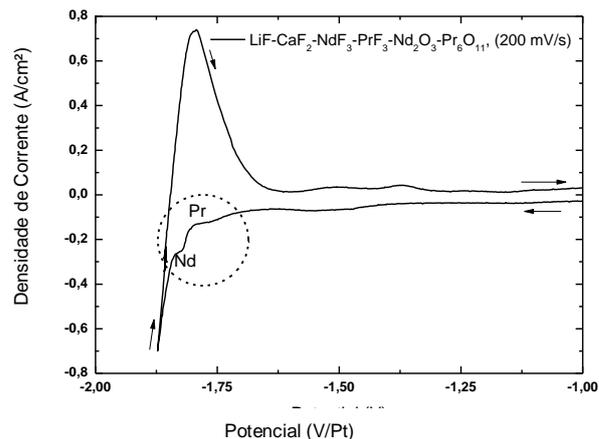


Figura 6. Voltametria Cíclica do sistema $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3\text{-PrF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ a 200 mV/s.

O círculo pontilhado da Figura 6 mostra dois picos de redução. O primeiro indica a redução do Pr, enquanto o segundo indica a redução do Nd. Nota-se que ambos os íons de terras raras reduzem a potenciais muito próximos. A varredura inversa mostrou comportamento similar aos outros voltamogramas.

Os voltamogramas cíclicos mostraram o Nd reduzindo em uma única etapa, enquanto que o Pr reduz em duas etapas.

3.3 Redução Eletroquímica

Foram realizados experimentos o efeito da taxa de alimentação de óxido de didímio na estabilidade do processo. A Figura 7 mostra uma curva típica de corrente e potencial geradas durante eletrólise após a dissolução de 1 % de óxido de didímio no sal fundido. As linhas tracejadas mostram o início (IA) e o final da alimentação (FA) do óxido de didímio. Após um tempo em que o óxido já não era mais alimentado, o experimento continuou por 20 minutos até a primeira ocorrência de efeito anódico, o qual é representado pela queda abrupta da corrente. A estabilidade do processo só foi novamente alcançada ajustando a corrente para valores menores do que as iniciais, com perda de produtividade. Como se pode observar na Figura 7, este comportamento se repete sucessivamente até a operação ser suspensa por desativação da fonte de corrente contínua. Esse comportamento mostra quão importante é o controle da taxa de alimentação do óxido de didímio no controle apropriado do processo eletroquímico.

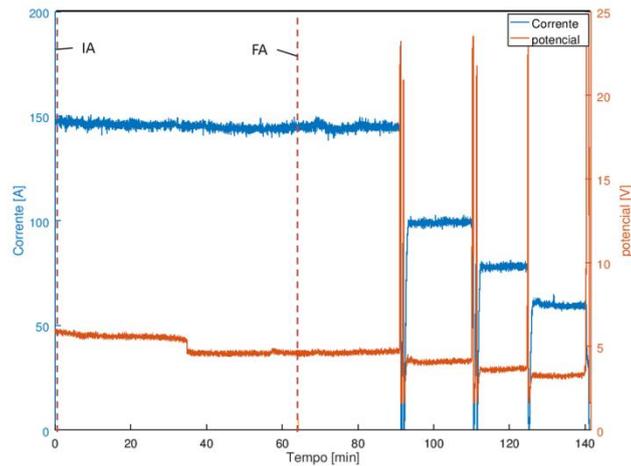


Figura 7. Corrente e Potencial medidos durante redução eletrolítica do óxido de didímio. IA indica o início da alimentação do óxido de didímio e FA indica o final.

A Figura 7 mostra que o processo permanece estável por 90 minutos a 150 A. como a concentração de óxido de didímio aumenta no banho, o potencial entre os eletrodos diminui de 5,2 V para 4,8 V, indicando um decréscimo na resistividade do banho. Provavelmente, a taxa de alimentação do óxido era maior do que a taxa de redução, o que levou ao aumento da concentração de óxido no eletrólito. Quando a matéria-prima no silo acabou, o processo continuou a operar a condições estáveis por 20 minutos antes da produção do didímio metálico reduzir o óxido a concentrações no banho a valores limites para a corrente ajustada. Nesse momento, a resistividade do banho aumentou e o potencial aumentou para valores superiores a 20 V.

O aumento repentino na resistência é atribuído ao efeito anódico [9,10], ao qual a baixa atividade de óxido leva a redução dos fluoretos de terras raras no sal fundido e a formação de perfluorcarbonos no anodo. Esses gases formam um filme entre o eletrólito e o anodo diminuindo a condutividade elétrica. Além do mais, foram medidos potenciais entre 0,8 e 1 V entre o anodo e o eletrodo de referência (Pt) durante a estabilidade do processo e, durante o efeito anódico, esses valores superaram os 20 V enquanto que o potencial entre o catodo e o eletrodo de referência se manteve entre 2,8 e 2,9 V durante as duas condições de processo.

Os gases formados no efeito anódico foram medidos a jusante do processo de eletrólise. Gases perfluorcarbonos foram absorvidos pelo selo hidráulico formando ácido fluorídrico. O monitoramento do pH indicaram a possibilidade de terem sido formados CF_4 e C_2F_6 durante a eletrólise. Esse método de medição não é o adequado para quantificar a taxa de produção de perfluorcarbono ou detectar variações dessa produção durante o efeito anódico. A fração volumétrica desses gases foi estimada em quase 10 % dos gases produzido nas células eletroquímicas [11].

CO e CO_2 foram analisados continuamente. A razão CO/CO_2 foi determinada como sendo de aproximadamente 3, similar a valores reportados por Liu et al. apud Vogel [12], e a produção de CO_2 equivalente se manteve entre 0,18 e 0,3 kg de gás por kg de TR metálico, exceto pelos perfluorcarbonos não quantificados.

O metal produzido foi analisado por ICP-MS, atingido pureza superior a 99 %, como se pode ver na Tabela 5.

Nota-se uma variação das concentrações de Nd e Pr apresentados na Tabela 5. Essas concentrações podem ser controladas pela concentração de fluoretos de neodímio e praseodímio no banho, já que a solubilidade dos óxidos de Nd e Pr são afetados pela concentrações dos seus respectivos fluoretos no sal fundido [13].

Tab 5. Composição química do didímio produzido por redução eletroquímica em sais fundidos (ICP-MS).

	%massa
Al	0.009-0.015
Mg	0.02-0.5
Ca	0-0,02
Pr	7-44
Nd	58-92
O	0.002
ETR	0.1

A principal impureza encontrada foi magnésio, sua fonte é o CaF_2 , ao qual foi eliminado quando esse fluoreto deixou de compor a mistura de sais. A eficiência de corrente medida nos diferentes ensaios atingiram valores de até 80 % e o consumo de energia foi estimado entre 3.5 e 4.5 kWh/kg de didímio.

4 CONCLUSÃO

4.1 Redução Calciotérmica

Foram obtidas bateladas de didímio metálico por redução calciotérmica. Por essa rota, foi possível obter purezas de até 98,5 % em massa. As principais impurezas encontradas no metal foram alumínio, silício, magnésio e cálcio. A concentração de oxigênio residual encontrada foi menor do que 30 ppm. A principal impureza encontrada foi Ca a 0,8 % em massa, considerando que esse metal é adicionado em excesso para garantir conversão total. A concentração de Ca e Mg podem ser reduzidas por refinamento a vácuo.

4.2 Voltametria Cíclica

Os ensaios de voltametria cíclica ocorreram em três sistemas de sais fundidos: : $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3$, $\text{LiF-CaF}_2\text{-PrF}_3\text{-Pr}_{11}\text{O}_6$ e $\text{LiF-CaF}_2\text{-NdF}_3\text{-PrF}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$. Os voltamogramas cíclicos mostraram que o íon Nd é reduzido em uma etapa enquanto o íon Pr é reduzido em duas etapas.

4.3 Redução Eletroquímica

Didímio metálico com pureza superior a 99 % foi produzido por redução eletroquímica. O processo eletroquímico é estável quando a concentração de óxido

no sal fundido é devidamente controlada, pelo controle da taxa de alimentação e pelos parâmetros elétricos da eletrólise (potencial e corrente). Gases anódicos (CO e CO₂) são continuamente produzidos durante a eletrólise assim como perfluorcarbonos podem também ser gerados. Foi observado que a composição química do eletrólito pode afetar a qualidade do metal e a eficiência do processo.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro da Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração - CBMM e da Empresa Brasileira de Pesquisa e Inovação Industrial-Embrapii. Os autores também agradecem o apoio técnico às análises químicas pela Agilent e pelo Instituto de Química da Universidade de São Paulo – USP.

REFERÊNCIAS

1. T. G. Goonan, T.G., 2011, Rare earth elements—End use and recyclability: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2011–5094, 15 p. disponível somente em <http://pubs.usgs.gov/sir/2011/5094/>.
2. Golev, M. Scott, P. D. Erskine, S. H. Ali and G.R. Ballantyne., Rare earths supply chains: Current status, constraints and opportunities, Resources Policy 41 (2014) 52-59.
3. U.S. Geological Survey, 2015, Mineral commodity summaries 2015: U.S. Geological Survey, 196 p., <http://dx.doi.org/10.3133/70140094>.
4. Usos e aplicações de Terras Raras no Brasil: 2012-2030. Brasília: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2013 ISBN 978-85-60755-64-6.
5. Filho, B. F. Riffel, C. A. F. Sousa., Some aspects of the mineralogy of CBMM Niobium deposit and mining and pyrochlore ore processing – Araxá, Mg-Brazil, Proceedings of the International Symposium Niobium 2001, Orlando, Florida, USA. Dec 2-5, 2001, 53-65.
6. S. Shaw, R. Watson, Solubility of Calcium in CaCl₂-CaO, 214th ECS Meeting, The Electrochemical Society, 2008
7. S. Wang, F. Zhang, X. Liu, L. Zhang, CaO solubility and activity coefficient in molten salts CaCl₂-x (x=0, NaCl, KCl, SrCl₂, BaCl₂ and LiCl), Thermochemica Acta 470, 2008, 105-107
8. Kaneko, Y. Yamamoto, C. Okada, Electrochemistry of rare earth fluoride molten salts, J. Alloys Compd, 193 (1993) 44-46.
9. D. K. Dysinger, J. E. Murphy. Electrochemical of Neodymium from a Molten Oxide-Fluoride Electrolyte. Bureau of Mines U.S. Department of Interiors. Report Investigations 1994-9504.
10. J. Thonstad, P. Fellner, G. M. Haarberg, J. Hives, H. Kvande, A. Sterten. Aluminium electrolysis: fundamentals of the Hall-Héroult process. Aluminium-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH. Düsseldorf. 2001
11. H. Vogel, B. Friedrich. Controlling the rare earth molten salt electrolysis with reduced PFC emissions. Poster in 11th International Rare Earth Conference in Singapore. 2015
12. H. Vogel, B. Friedrich. Development and Research Trends of the Neodymium Electrolysis – A Literature Review. Proceedings of EMC 2015.

- 12.X. Guo, Z.H.I. Sun, J. Sietsma, Y. Yang. A semi-empirical model for the solubility of rare Earth oxides in molten fluorides. *Ind. Eng. Chem. Res*, 55(16), 2016. 4773-4781.