

ANDRÉ LUIZ NUNIS DA SILVA

**Estudo e modelagem dos mecanismos do efeito anódico na redução  
eletroquímica de óxidos de terras raras**

São Paulo

2022

ANDRÉ LUIZ NUNIS DA SILVA

**Estudo e modelagem dos mecanismos do efeito anódico na redução  
eletroquímica de óxidos de terras raras**

**Versão Corrigida**

Tese apresentada à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para obtenção do  
título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Roberto Guardani

São Paulo

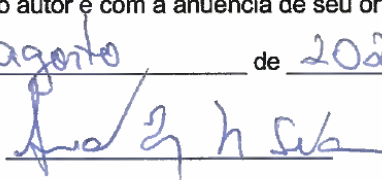
2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 12 de agosto de 2022

Assinatura do autor:



Assinatura do orientador:



### Catálogo-na-publicação

Silva, André Luiz Nunis da

Estudo e modelagem dos mecanismos do efeito anódico na redução eletroquímica de óxidos de terras raras / A. L. N. Silva -- versão corr. -- São Paulo, 2022.

185 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Terras Raras 2.Neodímio 3.Praseodímio 4.Efeito Anódico 5.Modelagem  
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço

Ao professor Roberto Guardani pela orientação e principalmente pela paciência e crédito depositado em mim.

À Célia Lino, pela fundamental participação, confiança e orientação.

Ao Rogério pelo apoio aos experimentos.

À minha mãe Izaura e aos meus irmãos Otávio, Ricardo e Ana pelo apoio incondicional na realização deste trabalho.

Aos amigos Cezar, Hira, Rachel, Thiago, Alexandre, Axel, Bruno, Hideki e Gabriel, pelos momentos de distração, seja ele presencial ou virtual.

Ao IPT, pela confiança depositada.

*“O silêncio vai salvar-me de estar errado (e de ser idiota), mas que também irá privar-me da possibilidade de estar certo”*

*Igor Stravinsky*

## Resumo

A produção eletroquímica de terras raras tem como característica a produção de gases no anodo que, dependendo das condições de processo, podem afetar o desempenho da produção e aumentar o impacto ambiental pela liberação de perfluorcarbonos (PFC). Esse trabalho teve como objetivo desenvolver um modelo matemático que permitisse representar o potencial da célula em função da formação dos gases no anodo, e ajudasse no entendimento do mecanismo do efeito anódico para células verticais de redução de neodímio ou didímio (Nd, Pr). Para isso, o modelo foi desenvolvido em função da dinâmica das bolhas, do balanço das espécies no anodo e as distintas contribuições ao potencial da célula eletroquímica. Foram também realizados ensaios de voltametria cíclica, cronopotenciometria e redução eletroquímica para alimentar o modelo com dados ou para comparação dos resultados dos ensaios com o modelo proposto. A partir do modelo, foi possível discutir e propor um mecanismo do efeito anódico em função de variáveis de processo, tais como concentração de óxido no eletrólito, densidade de corrente, tensão superficial, molhabilidade e viscosidade. Estas variáveis afetam a dinâmica das bolhas, área de anodo ocupada e limita a transferência de massa das espécies eletroativas, podendo levar ao efeito anódico. Na sequência do trabalho, foi estudado como a estabilidade do processo pode ser afetada pela dinâmica das bolhas, que por sua vez são afetadas pela disposição geométrica do anodo, a concentração de óxido no eletrólito e a densidade de corrente. Por fim, o modelo foi adaptado para simular as condições mínimas para a formação de perfluorcarbono, predizendo com sucesso, qualitativamente, a formação de  $CF_4$ .

Palavras-chaves: Terras raras, Neodímio, Praseodímio, Efeito Anódico, Modelagem

## **Abstract**

Electrowinning of Rare Earth is characterized by the production of gases on the anode which, depending on the process conditions, may affect production performance and increase the environmental impact by the release of perfluorocarbons. This work aimed to develop a mathematical model that represents the potential of the cell as a function of the off-gases in the anode, and could contribute to the understanding of the anode effect mechanism in vertical electrochemical cells for neodymium or didymium (Nd,Pr) reduction. For this, the model was developed considering the bubble evolution, the species mass transfer on the anode, and the different contributions to the electrochemical cell voltage. Cyclic voltammetry, chronopotentiometry and electrochemical reduction tests were carried out to feed the model with data or to compare the results simulated. From the model, it was possible to discuss and to propose an anode effect mechanism as a function of some variables such as oxide concentration in the electrolyte, current density, surface tension, wettability, and viscosity. Those variables affect the bubble dynamic, the area of anode occupied by bubbles and limit the mass transfer of electroactive species, which can lead to anode effect. In the sequence of this work, it was studied how the process stability is affected by the bubble evolution on the anode, which is a consequence of the anode geometry, oxide concentration and current density. Finally, the model was adapted to simulate the minimum conditions that cause the formation of perfluorocarbons, predicting properly and qualitatively the CF<sub>4</sub> formation.

**Keywords:** Rare earth, Neodymium, Praseodymium, Anode effect, modelling

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Energia livre de formação de alguns óxidos de terras raras em função da temperatura .....	5
Figura 2 – Energia livre de formação de alguns óxidos de terras raras e de alguns metais comuns em função da temperatura .....	6
Figura 3 – Esquema de uma célula de 3 kA. Legenda: 1 – placa condutora do anodo; 2 – cobertura; 3 - isolamento térmico; 4 – estrutura de aço; 5 – Manta de amianto; 6 – eletrólito incrustado; 7 – blocos refratários; 8 – costado; 9 – catodo de W; 10 – junta de corindo; 11 – cadinho de grafite; 12 – anodo de grafite; 13 – cadinho de molibdênio; 14 – Neodímio metálico líquido; 15 – Eletrólito líquido. ....	10
Figura 4 – Principais mecanismos de reação e dissolução da eletrólise do óxido de neodímio.....	13
Figura 5 – Voltametria cíclica no ramo anódico para mistura LiF-NdF <sub>3</sub> (30 – 70 %m respectivamente) para adição de 0 (linha azul) e 0,5 % (linha vermelha) em massa de Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	16
Figura 6 – Medição contínua de gases durante voltametria linear em dois sentidos (0-10-0 V) com taxa de varredura de 25 mV/s versus grafite e a 1050 °C. Mistura de LiF-NdF <sub>3</sub> de 15-30 % sem adição de Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Linha contínua preta: densidade de corrente [A/cm <sup>2</sup> ]; linha contínua cinza: CO [ppm]; linha pontilhada marrom: CO <sub>2</sub> [ppm]; linha pontilhada vermelha: CF <sub>4</sub> [ppm*100]....	17
Figura 7 - Mapa de densidade de corrente em relação ao potencial da célula e a concentração de oxigênio. Os pontos escuros representam a tensão para a primeira emissão de CF <sub>4</sub> .....	18
Figura 8 - Dependência da densidade de corrente crítica no anodo no efeito parcial anódico e relação com o óxido de neodímio adicionado - varreduras de 5 e 50 mV/s .....	19
Figura 9 – Ângulo de contato entre uma gota líquida e superfície sólida .....	21
Figura 10 – Representação esquemática do comportamento das bolhas na superfície do anodo. (a) nucleação de bolhas, (b) coalescência, (c) agregação das macrobolhas e (d) desprendimento da bolha .....	24
Figura 11 – Geometria da bolha sob o anodo de grafita horizontal .....	27
Figura 12 - Parâmetro $\phi\{\varepsilon, \beta\}$ em função de $\varepsilon$ e $\beta$ .....	41



Figura 13 – Típica operação contínua de redução eletroquímica em função da alimentação de óxido de didímio (BF – início da alimentação de óxido; EF – fim da alimentação do óxido de didímio).....	42
Figura 14 – Bolhas produzidas em condições operacionais (a) estáveis e (b) instáveis e (c) montagem dos eletrodos para ensaios eletroquímicos descrito em Silva et. al (2017) .....	43
Figura 15 – Conjunto forno e reator de voltametria cíclica. ....	46
Figura 16 – Algoritmo para cálculo do raio da bolha a partir da fração de área do anodo. ....	58
Figura 17 - Algoritmo para cálculo do potencial da célula eletroquímica.....	63
Figura 18 – Voltamograma cíclico do sistema LiF-NdF3 com adição de 3 %m/m de Nd2O3 com velocidade de varredura de 50 mV/s. Eletrodo de trabalho = Mo (Potencial vs densidade de corrente) .....	67
Figura 19 – Área de anodo ocupada em função do diâmetro médio da bolha .	69
Figura 20 – potencial da célula em função da área ocupada pelo anodo para a redução do óxido de neodímio (3 %) e para a redução do fluoreto de neodímio. ....	72
Figura 21 – Contribuições ao potencial da célula eletroquímica em função da área ocupada pelo anodo para concentração de óxido de neodímio de 3 %..	73
Figura 22 – Sobrepotencial anódico devido à transferência das espécies eletroativas (equação 33) e ao produto anódico (equação 32). ....	74
Figura 23 – Variação do potencial da célula eletroquímica em função da corrente aplicada e concentração de 3 % de óxido de neodímio. ....	76
Figura 24 – Variação do potencial da célula eletroquímica em função da concentração de óxido de neodímio, para $I = 150 \text{ A}$ ( $0,4 \text{ A/cm}^2$ ). ....	78
Figura 25 – Variação do potencial da célula eletroquímica em função da viscosidade do eletrólito, para $I = 150 \text{ A}$ ( $0,4 \text{ A/cm}^2$ ) e concentração de óxido de neodímio de 3 %. ....	79
Figura 26 – Variação do potencial da célula eletroquímica em função da composição do eletrólito, para $I = 150 \text{ A}$ ( $0,4 \text{ A/cm}^2$ ) e concentração de óxido de neodímio de 3 %. ....	81
Figura 27 – Taxa de nucleação e supersaturação em função da viscosidade .	84
Figura 28 - Taxa de nucleação e supersaturação em função da densidade de corrente .....	86

Figura 29 - Taxa de nucleação e supersaturação em função da densidade de corrente .....	87
Figura 30 – Taxa de nucleação em função da concentração de óxido de neodímio – efeito da tensão superficial de acordo com Zhu et al (2016). .....	88
Figura 31 – Taxa de nucleação em função da concentração de fluoreto de lítio – efeito da tensão superficial de acordo com Zhu et al (2016). .....	89
Figura 32 – Taxa de nucleação em função do ângulo de contato .....	90
Figura 33 – Mecanismo do efeito anódico de uma célula eletroquímica de redução de óxido de neodímio (obs.: ↑↑ acima da saturação). .....	92
Figura 34 – Corrente aplicada e concentração mássica de óxido de didímio estimada durante ensaio estável de redução eletroquímica.....	93
Figura 35 – Potencial medido durante ensaio estável de redução eletroquímica e potencial da célula calculado a partir dos dados da Figura 34 e $\theta$ igual a 0,76 .....	94
Figura 36 – Corrente aplicada e concentração mássica de óxido de didímio estimada durante ensaio de baixa estabilidade de redução eletroquímica .....	95
Figura 37 – Potencial medido durante ensaio de baixa estabilidade de redução eletroquímica e potencial da célula calculado a partir dos dados da Figura 36 e $\theta$ igual a 0,90. ....	96
Figura 38 – Montagem experimental para os ensaios de cronopotenciometria .....	101
Figura 39 – Exemplo de regressão obtido a partir da metodologia de árvore de decisão.....	103
Figura 40 – Potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria: 1 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm .....	105
Figura 41 – Potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria: 1,5 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm .....	105
Figura 42 – Potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria: 2 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm. ....	106
Figura 43 – Potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria: 2 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 0,5 cm .....	106
Figura 44 – Potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria: 2,5 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm. ....	107
Figura 45 – Potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria: 3 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm. ....	107

Figura 46 – Potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria: 3 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 0,5 cm. ....	108
Figura 47 – Potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria: 3 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 0,25 cm. ....	108
Figura 48 – Fração de área de anodo ocupada por bolhas determinada para os ensaios de cronopotenciometria: 1 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm. ....	111
Figura 49 – Fração de área de anodo ocupada por bolhas determinada para os ensaios de cronopotenciometria: 1,5 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm.....	112
Figura 50 – Fração de área de anodo ocupada por bolhas determinada para os ensaios de cronopotenciometria: 2 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm.....	112
Figura 51 – Fração de área de anodo ocupada por bolhas determinada para os ensaios de cronopotenciometria: 2 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 0,5 cm.....	113
Figura 52 – Fração de área de anodo ocupada por bolhas determinada para os ensaios de cronopotenciometria: 2,5 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm.....	113
Figura 53 – Fração de área de anodo ocupada por bolhas determinada para os ensaios de cronopotenciometria: 3 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm.....	114
Figura 54 – Fração de área de anodo ocupada por bolhas determinada para os ensaios de cronopotenciometria: 3 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 0,5 cm.....	114
Figura 55 – Fração de área de anodo ocupada por bolhas determinada para os ensaios de cronopotenciometria: 3 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 0,25 cm.....	115
Figura 56 – Comparação entre dados de $\theta$ obtidos dos ensaios de cronopotenciometria e os dados estimados a partir de modelo reconhecido pela metodologia Árvore de Decisão. ....	118
Figura 57 – Comparação de potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria e modelo por recolhimento via Árvore de Decisão: 1 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm. ....	119

Figura 58 – Comparação de potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria e modelo por recolhimento via Árvore de Decisão: 1,5 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm. ....	119
Figura 59 – Comparação de potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria e modelo por recolhimento via Árvore de Decisão: 2 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm. ....	120
Figura 60 – Comparação de potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria e modelo por recolhimento via Árvore de Decisão: 2 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 0,5 cm. ....	120
. Figura 61 – Comparação de potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria e modelo por recolhimento via Árvore de Decisão: 2,5 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm. ....	121
Figura 62 – Comparação de potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria e modelo por recolhimento via Árvore de Decisão: 3 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm. ....	121
Figura 63 – Comparação de potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria e modelo por recolhimento via Árvore de Decisão: 3 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 0,5 cm. ....	122
Figura 64 – Comparação de potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria e modelo por recolhimento via Árvore de Decisão: 3 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 0,25 cm. ....	122
Figura 65 – Potencial em função da área de anodo ocupada por bolhas e da densidade de corrente para a célula eletroquímica de Vogel et al (2017). ....	126
Figura 66 – Mapa de densidade de corrente em relação ao potencial da célula e a concentração de oxigênio obtidos via simulação. Os pontos representam a tensão para a primeira emissão de CF <sub>4</sub> – Comparação entre os resultados simulados e obtidos experimentalmente por Vogel e Friedrich (2017). ....	129
Figura 67 – Mapa de densidade de corrente em relação ao potencial da célula e a concentração de oxigênio obtidos via simulação. Os pontos representam a tensão para a primeira emissão de CF <sub>4</sub> – valores calculados para a célula descrita em Silva et al. (2017). ....	131
Figura 68 – Amostras de sais sobre substrato de carbono .....	146
Figura 69 – Montagem experimental para ensaios de Gota Sésil .....	146
Figura 70 – Placas de grafite CA300 utilizadas como anodo para operação da célula em condições de efeito anódico. ....	148

Figura 71 – Imagens obtidas no ensaio de gota séssil para amostra 1, sem adição do Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) Ensaio 1 e atmosfera de CO <sub>2</sub> , (b) Ensaio 2 e atmosfera de CO <sub>2</sub> , (c) Ensaio 1 e atmosfera de CF <sub>4</sub> e (d), Ensaio 2 e atmosfera de CF <sub>4</sub> .....	149
Figura 72 – Imagens obtidas no ensaio de gota séssil para amostra 1, com adição de 1 % Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em massa (a) Ensaio 1 e atmosfera de CO <sub>2</sub> , (b) Ensaio 2 e atmosfera de CO <sub>2</sub> , (c) Ensaio 1 e atmosfera de CF <sub>4</sub> e (d), Ensaio 2 e atmosfera de CF <sub>4</sub> .....	150
Figura 73 – Imagens obtidas no ensaio de gota séssil para amostra 1, com adição de 2 % Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em massa (a) Ensaio 1 e atmosfera de CO <sub>2</sub> , (b) Ensaio 2 e atmosfera de CO <sub>2</sub> , (c) Ensaio 1 e atmosfera de CF <sub>4</sub> e (d), Ensaio 2 e atmosfera de CF <sub>4</sub> .....	151
Figura 74 – Imagens obtidas no ensaio de gota séssil para amostra 1, com adição de 3,3 % Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em massa (a) Ensaio 1 e atmosfera de CO <sub>2</sub> , (b) Ensaio 2 e atmosfera de CO <sub>2</sub> , (c) Ensaio 1 e atmosfera de CF <sub>4</sub> e (d), Ensaio 2 e atmosfera de CF <sub>4</sub> .....	152
Figura 75– ângulo de contato em função da concentração de óxido de neodímio adicionada .....	154
Figura 76 – Imagens obtidas no ensaio de gota séssil com substrato pré-processado para amostra 1, sem adição do Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) Ensaio 1 e atmosfera de CO <sub>2</sub> , (b) Ensaio 2 e atmosfera de CO <sub>2</sub> , (c) Ensaio 1 e atmosfera de CF <sub>4</sub> e (d), Ensaio 2 e atmosfera de CF <sub>4</sub> .....	156
Figura 77 – Imagens obtidas no ensaio de gota séssil com substrato pré-processado para amostra 1, com adição de 1 % Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em massa (a) Ensaio 1 e atmosfera de CO <sub>2</sub> , (b) Ensaio 2 e atmosfera de CO <sub>2</sub> , (c) Ensaio 1 e atmosfera de CF <sub>4</sub> e (d), Ensaio 2 e atmosfera de CF <sub>4</sub> .....	157
Figura 78 – Imagens obtidas no ensaio de gota séssil com substrato pré-processado para amostra 1, com adição de 2 % Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em massa (a) Ensaio 1 e atmosfera de CO <sub>2</sub> , (b) Ensaio 2 e atmosfera de CO <sub>2</sub> , (c) Ensaio 1 e atmosfera de CF <sub>4</sub> e (d), Ensaio 2 e atmosfera de CF <sub>4</sub> .....	158
Figura 79 – Imagens obtidas no ensaio de gota séssil com substrato pré-processado para amostra 1, com adição de 3,3 % Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em massa (a) Ensaio 1 e atmosfera de CO <sub>2</sub> , (b) Ensaio 2 e atmosfera de CO <sub>2</sub> , (c) Ensaio 1 e atmosfera de CF <sub>4</sub> e (d), Ensaio 2 e atmosfera de CF <sub>4</sub> .....	159
Figura 80– ângulo de contato em função da concentração de óxido de neodímio adicionada .....	160

Figura 81– Comparação de ângulo de contato em função da concentração de óxido de neodímio adicionada para substrato sem pré-processamento e com pré-processamento. .... 162

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – dados para cálculo do tamanho das bolhas .....	69
Tabela 2 – Dados para avaliação do modelo de cálculo de potencial.....	71
Tabela 3 – Mistura prepara para as amostras de sais.....	145
Tabela 4 – Ângulos obtidos a partir das imagens dos ensaios de gota séssil para atmosfera de CO <sub>2</sub> e atmosfera de CF <sub>4</sub> .....	153
Tabela 5 – Ângulos obtidos a partir das imagens dos ensaios de gota séssil com substrato pré-processado para atmosfera de CO <sub>2</sub> e atmosfera de CF <sub>4</sub> . .....	160

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$  área do anodo [ $\text{m}^2$ ]

$a_i$  atividade da espécie  $i$  [-]

$A_b$  área total das bolhas sobre o anodo [ $\text{m}^2$ ]

$A_{el}$  área para transporte de cargas entre catodo e anodo [ $\text{m}^2$ ]

$C_\infty$  concentração da espécie eletroativa no eletrólito [ $\text{mol m}^{-3}$ ]

$C^s$  concentração de espécie eletroativa próximo ao eletrodo [ $\text{mol m}^{-3}$ ]

$C^0$  concentração da espécie eletroativa na condição de equilíbrio no eletrodo [ $\text{mol m}^{-3}$ ]

$C_D$  coeficiente de arraste [-]

$C_{g\infty}$  concentração do gás dissolvido no eletrólito [ $\text{mol m}^{-3}$ ]

$C_{sat}$  concentração de saturação do produto anódico [ $\text{mol m}^{-3}$ ]

$D_a$  diâmetro do anodo [m]

$D_c$  diâmetro do catodo [m]

$D_0$  coeficiente de difusão da espécie eletroativa [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]

$D_S$  coeficiente de difusão da molécula de gás dissolvida no eletrólito [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]

$E$  potencial de equilíbrio [V]

$E^0$  potencial eletroquímico padrão [V]

$E_{cel}$  potencial da célula eletroquímica [V]

$EO$  adimensional número de Eötvös [-]

$F$  constante de Faraday [ $\text{s A mol}^{-1}$ ]

$F_B$  força de empuxo [N]

$F_D$  força de arraste para uma bolha em movimento [N]

$f_g$  eficiência da evolução dos gases [-]



$f_l$  fração de corrente passando pelas laterais do eletrodo [-]

$g$  aceleração gravitacional [ $\text{m s}^{-2}$ ]

$G$  energia livre de Gibbs [ $\text{J mol}^{-1}$ ]

$I$  corrente total [A]

$i_p$  pico de corrente da redução da espécie eletroativa [A]

$j$  densidade de corrente [ $\text{A m}^{-2}$ ]

$j_c$  densidade de corrente crítica [ $\text{A m}^{-2}$ ]

$j_0$  densidade de corrente de troca [ $\text{A m}^{-2}$ ]

$j_{lim}$  densidade de corrente limite para  $[\text{O}] \rightarrow 0$  [ $\text{A m}^{-2}$ ]

$k$  constante de Boltzmann [ $\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{K}^{-1}$ ]

$k_g$  coeficiente de transferência de massa do gás dissolvido no eletrólito [ $\text{m s}^{-1}$ ]

$k_b$  coeficiente de transferência de massa do produto anódico [ $\text{m s}^{-1}$ ]

$L$  comprimento do anodo imerso no eletrólito [m]

$M_i$  espécie química

$n$  número de carga [-]

$n_b$  número de bolhas [-]

$\dot{n}_e$  taxa molar de elétrons [ $\text{mol s}^{-1}$ ]

$P$  pressão do sistema [Pa]

$P_{LiF}$  concentração mássica de LiF [%]

$P_{Nd_2O_3}$  concentração mássica de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  [%]

$R$  raio da bolha de gás [m]

$r_{crit}$  raio crítico para nucleação da bolha [m]

$Re$  adimensional número de Reynolds [-]

$R_{el}$  resistência do eletrólito [ $\Omega$ ]

$R_g$  constante dos gases [ $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ]

$S$  supersaturação do produto anódico

$s_{el}$  condutividade elétrica do eletrólito [ $S \text{ m}^{-1}$ ]

$Sh$  adimensional número de Sherwood [-]

$Sc$  adimensional número de Schmidt [-]

$T$  temperatura [K]

$t_{rb}$  tempo de residência da bolha no anodo [s]

$t_{rba}$  tempo de residência devido à nucleação e à taxa de crescimento [s]

$t_{rbb}$  tempo de residência devido à dinâmica das bolhas próxima a superfície do anodo [s]

$V_b$  volume médio das bolhas [ $\text{m}^3$ ]

$v_b$  velocidade média de escoamento da bolha [ $\text{m s}^{-1}$ ]

$v_e$  velocidade de varredura [ $\text{V s}^{-1}$ ]

$\dot{V}_g$  fluxo volumétrico de gases [ $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ ]

$x$  distância entre catodo e anodo [m]

$Z$  fator de compressibilidade do gás [-]

### **Letras gregas**

$\alpha_a$  coeficientes de transferência do ramo anódico [-]

$\alpha_c$  coeficientes de transferência do ramo catódico [-]

$\beta$  parâmetro de crescimento da bolha [-]

$\gamma$  tensão superficial do eletrólito [ $\text{N m}^{-1}$ ]

$\gamma_l$  tensão interfacial líquido gás [ $\text{N m}^{-1}$ ]

$\gamma_s$  tensão interfacial sólido-gás [ $\text{N m}^{-1}$ ]

$\gamma_{sl}$  tensão interfacial sólido-líquido [ $\text{N m}^{-1}$ ]

$\Delta\Phi$  variação de potencial devido à queda ôhmica [V]

$\eta$  eficiência de corrente [-]

$\eta_c$  sobrepotencial devido a transferência de carga [V]

$\eta_{diff}$  sobrepotencial devido aos produtos anódicos [V]

$\theta$  fração de área de anodo ocupada por bolhas [-]

$\mu_i$  potencial eletroquímico da espécie i [ $\text{J mol}^{-1}$ ]

$\mu_L$  viscosidade do eletrólito [ $\text{Pa s}$ ]

$\nu_i$  coeficiente estequiométrico da espécie i [-]

$\rho_{el}$  resistividade do eletrólito [ $\Omega \text{ m}$ ]

$\rho_L$  densidade do eletrólito [ $\text{kg m}^{-3}$ ]

$\rho_G$  densidade do gás [ $\text{kg m}^{-3}$ ]

$\vartheta$  ângulo de contato entre a gota e o substrato sólido

$\phi$  função de supersaturação da molécula no eletrólito [-]

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVO .....</b>	<b>4</b>
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	4
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
3.1. TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE METAIS DE TERRAS RARAS .....	5
3.2. INTRODUÇÃO A PROCESSOS DE REDUÇÃO ELETROQUÍMICA EM SAIS FUNDIDOS..	8
3.3. A ELETRÓLISE DE TERRAS RARAS EM SAIS FUNDIDOS .....	9
3.4. O EFEITO ANÓDICO .....	13
3.4.1. MECANISMO DO EFEITO ANÓDICO. ....	15
3.4.2. SEMELHANÇA COM OS PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO ALUMÍNIO METÁLICO ...	20
3.4.3. A DESCRIÇÃO DO EFEITO ANÓDICO EM PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO ALUMÍNIO	20
3.5. POTENCIAL DE UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA .....	29
3.5.1. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO .....	29
3.5.2. SOPREPOTENCIAL DE SUPERFÍCIE.....	31
3.5.3. POTENCIAL POR QUEDA ÔHMICA .....	32
3.5.4. POTENCIAL POR CONCENTRAÇÃO .....	33
3.5.5. POTENCIAL DA CÉLULA.....	35
3.6. EVOLUÇÃO DE BOLHAS EM ELETRODOS.....	37
3.6.1. NUCLEAÇÃO .....	37
3.6.2. CRESCIMENTO .....	40
<b>4. MECANISMOS DO EFEITO ANÓDICO EM CÉLULA DE REDUÇÃO</b> <b>ELETROQUÍMICA PARA PRODUÇÃO DE NEODÍMIO E DIDÍMIO METÁLICO</b>	<b>42</b>
4.1. ENSAIO DE VOLTAMETRIA CÍCLICA .....	45
4.2. MODELAGEM MATEMÁTICA.....	49

4.2.1. CÁLCULO DA ÁREA OCUPADA PELAS BOLHAS.....	49
4.2.2. CÁLCULO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA .....	52
4.2.3. METODOLOGIA PARA CÁLCULO DO TAMANHO DA BOLHA. ....	57
4.2.4. CÁLCULO DO POTENCIAL DA CÉLULA. ....	59
<b>4.3. NUCLEAÇÃO DE BOLHAS .....</b>	<b>64</b>
<b>4.4. RESULTADOS .....</b>	<b>66</b>
4.4.1. COEFICIENTE DE DIFUSÃO MÁSSICA .....	66
4.4.2. MODELO DE EVOLUÇÃO DE BOLHAS .....	68
4.4.3. FRAÇÃO DE ÁREA DE ANODO OCUPADA PELAS BOLHAS EM FUNÇÃO DO RAIO DE BOLHA	68
4.4.4. POTENCIAL DA CÉLULA ELETROQUÍMICA EM FUNÇÃO DE $\theta$ .....	71
4.4.5. PARÂMETROS DE PROCESSO QUE AFETAM O POTENCIAL DA CÉLULA ELETROQUÍMICA.....	75
4.4.6. DENSIDADE DE CORRENTE .....	76
4.4.7. CONCENTRAÇÃO DE ÓXIDO DE NEODÍMIO.....	77
4.4.8. VISCOSIDADE.....	79
4.4.9. COMPOSIÇÃO DO ELETRÓLITO .....	80
<b>4.5. FORMAÇÃO DAS BOLHAS .....</b>	<b>83</b>
4.5.1. VISCOSIDADE.....	83
4.5.2. DENSIDADE DE CORRENTE .....	85
4.5.3. TENSÃO SUPERFICIAL .....	87
4.5.4. MOLHABILIDADE .....	90
<b>4.6. MECANISMO DO EFEITO ANÓDICO.....</b>	<b>91</b>
<b>4.7. COMPARAÇÃO DO MODELO COM DADOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>93</b>
<b>4.8. CONCLUSÕES .....</b>	<b>97</b>
<b><u>5. FRAÇÃO DE ÁREA DE ANODO OCUPADA POR BOLHAS .....</u></b>	<b><u>99</u></b>
<b>5.1. CRONOPOTENCIOMETRIA .....</b>	<b>100</b>
<b>5.2. ESTIMAÇÃO DA ÁREA DE ANODO OCUPADA PELAS BOLHAS.....</b>	<b>102</b>
<b>5.3. PREDIÇÃO DE <math>\theta</math> A PARTIR DE METODOLOGIA DE APRENDIZADO SUPERVISIONADO.</b>	<b>103</b>
<b>5.4. RESULTADOS.....</b>	<b>104</b>
5.4.1. CRONOPOTENCIOMETRIA.....	104
5.4.2. ESTIMAÇÃO DE ÁREA DE ANODO OCUPADA POR BOLHAS .....	111

5.4.3. PREDIÇÃO DE $\theta$ A PARTIR DE METODOLOGIA DE APRENDIZADO SUPERVISIONADO.....	117
<b>5.5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>124</b>
<b><u>6. PREDIÇÃO DE EMISSÃO DE PERFLUORCARBONO .....</u></b>	<b><u>125</u></b>
6.1. CONDIÇÕES PARA EMISSÃO DE $CF_4$ .....	125
6.2. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DO MODELO COM O TRABALHO PUBLICADO POR VOGEL E FRIEDRICH (2017).....	128
6.3. CONCLUSÕES .....	132
<b><u>7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</u></b>	<b><u>133</u></b>
<b><u>8. REFERÊNCIAS.....</u></b>	<b><u>135</u></b>
<b><u>APÊNDICE A – ENSAIOS PARA AVALIAR A MOLHABILIDADE DO ELETRÓLITO EM ÓXIDO DE DIDÍMIO .....</u></b>	<b><u>144</u></b>
A.1 ENSAIO DE GOTA SÉSSIL .....	144
A.2 ENSAIO DE GOTA SÉSSIL COM SUBSTRADO PROCESSADO VIA ELETRÓLISE .....	147
A.3 RESULTADOS .....	149
A.3.1 ENSAIO DE GOTA SÉSSIL.....	149
A.3.2 ENSAIO DE GOTA SÉSSIL COM SUBSTRADO PROCESSADO VIA ELETRÓLISE....	156
A.4 CONCLUSÕES .....	163

# 1. Introdução

As terras raras são um conjunto de 17 elementos compostos por 15 elementos da série dos lantanídeos e por escândio e ítrio. Estes elementos, geralmente combinados com outros, possuem diferentes aplicações, tais como a produção de catalisadores automotivos ou para a indústria petroquímica, eletrodos para baterias, ímãs permanentes, materiais óticos entre outros (LUCAS et al., 2014; BALARAM, 2019). Estes elementos ganharam maior importância nas últimas três décadas, pois são insumos para a produção de produtos de alta tecnologia, tais como celulares e turbinas eólicas (BALARAM, 2019).

Hoje, a produção mundial de terras é dominada pela China. De acordo com o U.S Geological Survey, este país foi responsável por aproximadamente 60 % da produção mineral em 2021, se forem consideradas apenas as informações documentadas. Estados Unidos, Mianmar e Austrália detiveram 15 %, 9 % e 7,8 % respectivamente (U.S GEOLOGICAL SURVEY , 2022). Apesar do Brasil deter a terceira maior reserva de terras raras conhecida, em 2021 foi responsável por menos de 0,2 % da produção mineral mundial (U.S GEOLOGICAL SURVEY, 2022).

Dentre os diferentes elementos de terras raras, destacam-se o neodímio e o praseodímio. Estes elementos, associados a outros elementos como Fe e B, são utilizados para a produção de ímãs permanentes, que por sua vez são utilizados para a produção de discos rígidos, motores elétricos e turbinas eólicas. São elementos considerados críticos devido à importância na indústria eletrônica e na produção e uso de fontes de energia renováveis (US DEPARTMENT OF ENERGY, 2020).

A cadeia produtiva dos ímãs permanentes consiste, em resumo, na extração mineral, concentração, separação e produção dos óxidos de neodímio ou didímio (Nd mais Pr), redução do óxido a metal, produção da liga NdFeB ou (Nd,Pr)FeB, hidretação e produção do pó metálico, orientação e compactação, sinterização e revestimento contra corrosão. O IPT participa há alguns anos de

algumas iniciativas para o desenvolvimento nacional da cadeia produtiva desses imãs, atuando na redução eletroquímica dos óxidos de neodímio e didímio, produção das ligas e pós metálicos, e no revestimento contra corrosão (INCT PATRIA; SILVA et al., 2017).

O entendimento dos fenômenos dos processos eletroquímicos para redução de óxidos de neodímio ou didímio em metais é importante para o projeto e dimensionamento de reatores laboratoriais, pilotos e industriais. O domínio dessas técnicas permite criar modelos matemáticos representativos que podem ser usados para simular diferentes configurações de processos e encontrar, antes dos testes laboratoriais e industriais, aquela que se apresenta da forma mais eficiente possível. Esses modelos podem também ser utilizados para melhorar a operação de reatores existentes ou novos ao auxiliar a compreensão das diversas variáveis do processo e formas de otimizá-las ou pelo desenvolvimento de sistemas mais adequados de controle e automação, tal como um controlador avançado que pode utilizar um modelo fenomenológico (dos fenômenos físicos e/ou estatísticos) para prever comportamentos futuros e atuar de forma preditiva (tal como controladores preditivos).

Uma das rotas possíveis para a produção de metais de terras raras, tal como o neodímio e o praseodímio, é a redução eletroquímica em sais fundidos. Uma das características mais importantes da redução em sais fundidos é a ocorrência do efeito anódico para determinadas condições operacionais. O efeito anódico está relacionado com a produção de gases no anodo (CO, CO<sub>2</sub> e perfluorcarbonos) e caracteriza-se, na sua ocorrência, por uma queda brusca da corrente com o aumento da resistividade no anodo e a interrupção da produção, além de estar associada ao aumento da emissão de perfluorcarbonos (PFC). Esse fenômeno também ocorre em outros processos de redução eletroquímica em sais fundidos, como no Hall-Heroult, processo de produção de alumínio metálico (THONSTAD; NORDMO; VEE, 1973). A ocorrência do efeito anódico é indesejada e as emissões associadas são de grande impacto ambiental (THONSTAD et al., 2011; VOGEL; FRIEDRICH, 2018).



Assim, este projeto se propõe a estudar os fenômenos no processo de redução eletroquímica de neodímio e didímio, com ênfase no ramo anódico, em que diferentes mecanismos, dependendo das condições do processo, podem levar ao efeito anódico.

Este estudo foi realizado através de modelagem matemática dos processos anódicos e de ensaios experimentais que alimentaram o modelo desenvolvido. Os ensaios foram realizados em equipamentos existentes no LPM/MA do IPT e têm como base técnicas voltamétricas, gota séssil, para estudo da molhabilidade e ensaios de redução eletroquímica. O modelo matemático foi desenvolvido com base nos fenômenos de transporte de massa, balanço de massa e fenômenos eletroquímicos para, assim, representar os diferentes mecanismos. Espera-se que o modelo possa representar a operação de uma célula eletroquímica, principalmente prever os limites no ramo anódico, dado obtido hoje apenas empiricamente.

Este trabalho foi organizado em capítulos distintos. A revisão bibliográfica é apresentada no capítulo 3. O capítulo 4 apresenta o modelo matemático desenvolvido para estudar os mecanismos do efeito no anódico. Neste capítulo, é apresentada a metodologia, assim como os resultados e a discussão referente aos achados a partir do modelo e dos dados experimentais. O capítulo 5 apresenta um estudo sobre a área de anodo ocupada por bolhas, com base nos estudos apresentados no capítulo anterior. Neste capítulo é apresentada a metodologia, assim como os resultados e a discussão dos resultados. O capítulo 6 apresenta um estudo sobre a produção de PFC a partir do modelo desenvolvido no capítulo 4. Tal como nos capítulos anteriores, neste capítulo são apresentados a metodologia, os resultados e a discussão dos resultados. Por fim, o estudo sobre a molhabilidade do sal fundido sobre o anodo é apresentado no apêndice A.

## **2. Objetivo**

Este estudo tem como objetivo o desenvolvimento de um modelo matemático que represente os fenômenos no ramo anódico durante a redução eletroquímica das terras raras, mais especificamente neodímio e praseodímio.

### **2.1. Objetivos específicos**

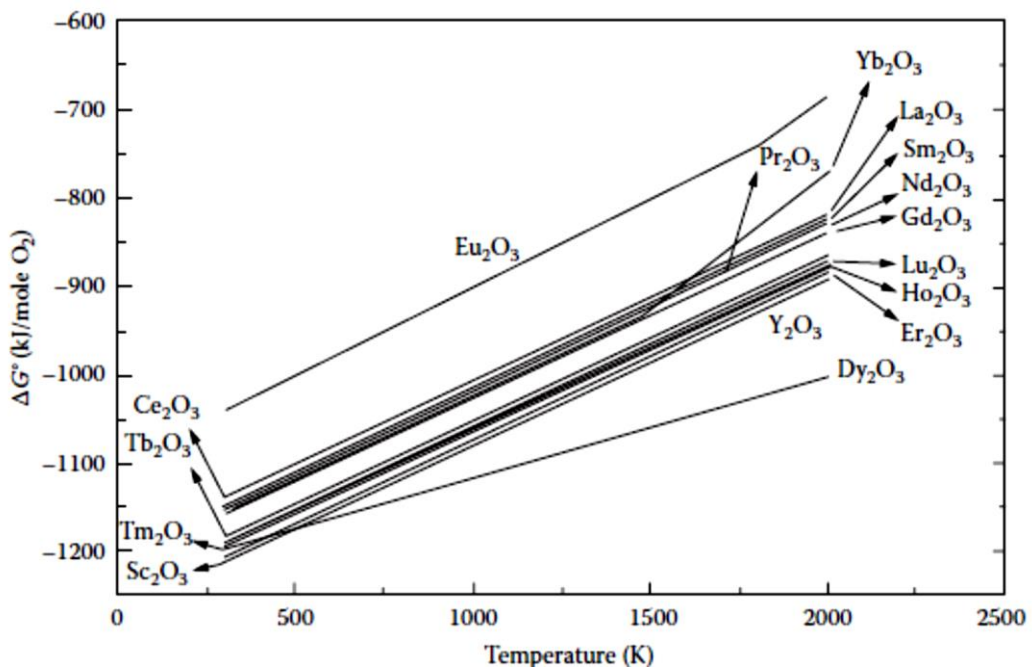
Objetivou-se obter um modelo que, a partir das concentrações de óxidos, temperatura, geometria da célula e corrente aplicada, possa prever o potencial da célula eletroquímica a partir do cálculo das bolhas produzidas no anodo e dos sobrepotenciais. Com o cálculo de transferência de massa das espécies eletroativas, pretende-se também estimar as emissões a partir dos dados operacionais.

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1. Tecnologia de produção de metais de terras raras

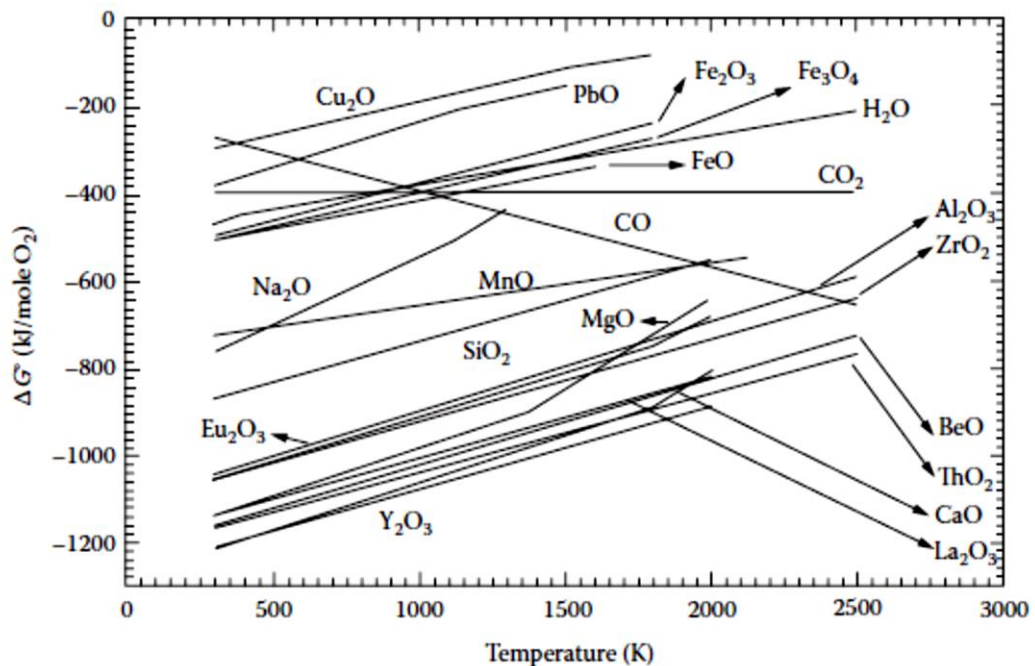
A quantidade de técnicas existentes para a produção de metais de terras raras é limitada às características inerentes a esses elementos. Com valores baixos de energia livre de formação, se comparada à grande maioria dos outros elementos químicos, a redução desses elementos depende de potenciais suficientes para a promoção da redução do íon de terra rara para o seu respectivo metal. O diagrama comparativo das energias livres de formação de óxidos de terras raras com óxidos de outros elementos pode ser visto nas Figuras 1 e 2.

Figura 1 - Energia livre de formação de alguns óxidos de terras raras em função da temperatura



(Fonte: KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2015).

Figura 2 – Energia livre de formação de alguns óxidos de terras raras e de alguns metais comuns em função da temperatura



(Fonte: KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2015).

Dentre as rotas comercialmente utilizadas para a produção de metais, duas são aplicáveis para redução de terras raras: a rota metalotérmica e a rota eletroquímica (KRISHNAMURTHY; GUPTA, 2015).

A rota metalotérmica consiste na mistura de um metal com menor potencial de redução ao óxido ou sal do íon que se deseja reduzir. A condição para que essa reação aconteça é que o metal utilizado como redutor gere produtos com energia livre de formação menor do que a energia do óxido ou sal do íon que se deseja obter como metal (ROSENQVIST, 2004). No caso das terras raras, são poucos os metais com esse potencial para redução, como se pode ver nas Figuras 1 e 2. No passado, o metal utilizado para a redução de neodímio era cálcio metálico em meio de sais fundidos. Essa rota foi explorada comercialmente até que a produção mundial fosse totalmente dominada pela rota eletroquímica (VOGEL; FRIEDRICH, 2015). A vantagem da rota eletroquímica em comparação com a rota metalotérmica está relacionada com a

possibilidade de aumento de escala e de não necessitar de rotas adicionais para remoção das impurezas (SILVA et al., 2017).

A rota eletroquímica (eletrodeposição) ocorre somente em meio de sais fundidos. Isso se deve ao fato de o potencial desses metais ser menor que o potencial do hidrogênio (DE LIMA; LEAL FILHO, 2015), isto é, se o eletrólito for água, numa tentativa de eletrodeposição o eletrólito se decomporá e a redução da terra rara não irá ocorrer.

Morrice e Henrie (1967) descrevem que no início do século XX a redução eletroquímica de neodímio e praseodímio era feita em meio de sais de cloreto. Em seu trabalho de 1967, inspirado nos trabalhos feitos para redução de outras terras raras como cério e lantânio, os autores estudaram a redução dos óxidos de neodímio e praseodímio em uma mistura de fluoreto de neodímio ( $\text{NdF}_3$ ), fluoreto de praseodímio ( $\text{PrF}_3$ ) e fluoreto de lítio ( $\text{LiF}$ ). A vantagem do uso dos fluoretos em comparação com os cloretos está na sua maior estabilidade termodinâmica, condutividade, baixa pressão de vapor e maior solubilidade dos óxidos (MORRICE; HENRIE, 1967).

Hoje, a técnica utilizada industrialmente consiste na eletrodeposição em meio de fluoretos (VOGEL; FRIEDRICH, 2015). Apesar de um registro da redução direta dos sais fluoretos ter sido apresentada por SHOWA DENKO (1990), a técnica mais utilizada é a redução do óxido de neodímio e praseodímio em sais de fluoretos.

### **3.2. Introdução a processos de redução eletroquímica em sais fundidos**

De forma geral, Ticianelli e Gonzalez (2005) definem o objetivo da eletroquímica como:

*“... o estudo de sistemas capazes de entregar trabalho útil elétrico a partir de reações de oxirredução (células galvânicas) ou de sistemas nos quais ocorrem processos de oxirredução ao receberem trabalho útil elétrico (eletrólise).”*

Os processos eletroquímicos são largamente aplicados em metalurgia extrativa para produzir metais de alta reatividade, tais como sódio, lítio, cálcio, magnésio entre outros (MOHANDAS, 2013), através da redução direta dos haletos desses metais. Por exemplo, a produção de lítio metálico, com aplicação na produção de ligas leves e baterias, é comumente feita pela eletrólise de uma mistura fundida de sais de LiCl e KCl (TAKEDA et al., 2014).

O uso de sais fundidos para a redução eletroquímica na indústria tem uma série de vantagens se comparado a processos de eletrorredução em meio aquoso. Esses sais possuem potencial de decomposição maior do que o da água, o que os tornam capazes de operar como eletrólito para redução de elementos com altos potenciais de redução até potenciais de redução muito baixos (LANTELME; GROULT, 2013). Esses sais costumam ter boa estabilidade térmica e baixa pressão de vapor, favorecendo a produção de metais com altos pontos de fusão. Pode-se também citar como vantagem dos sais fundidos em comparação com a água a maior condutividade, difusividade dos íons, além da baixa viscosidade que colabora para a homogeneidade do banho eletroquímico (LOVERING, 1982). No caso da redução de óxidos de determinados elementos, cujas solubilidades em meio aquoso costumam ser extremamente baixas, sais fundidos podem ser empregados como solvente e eletrólito (LANTELME; GROULT, 2013; MOHANDAS, 2013). Nos últimos anos, têm crescido as publicações a respeito da redução eletroquímica em óxidos fundidos

(ALLANORE; YIN; SADOWAY, 2013), mas sua aplicação industrial ainda está em desenvolvimento.

A produção de alumínio é um exemplo clássico da eletrodeposição em sais fundidos. No século 19, o primeiro processo industrial de produção de alumínio metálico consistia na redução sodiotérmica do cloreto de alumínio (GRJOTHEIM; KVANDE, 1993). Até que em 1886, os pesquisadores Paul Heroult (França) e Charles Hall (EUA), de forma independente, descobriram que a criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) era um bom solvente para o óxido de alumínio e a redução seria possível via eletrólise em criolita fundida. Desde então, esse processo tem sido o utilizado para a produção do alumínio (GRJOTHEIM; KVANDE, 1993; THONSTAD et al., 2011; MOHANDAS, 2013).

A produção de alumínio tem uma grande importância industrial. É atualmente o segundo metal mais produzido do mundo. Sua produção mundial em 2019 foi de aproximadamente 64 milhões toneladas (“World Aluminium — Primary Aluminium Production”). Dada a sua importância econômica, tem sido o processo de eletrólise em sais fundidos mais estudado. O conhecimento gerado para o alumínio costuma ser base para estudos de outros processos em sais fundidos, assim como se seguirá nessa tese.

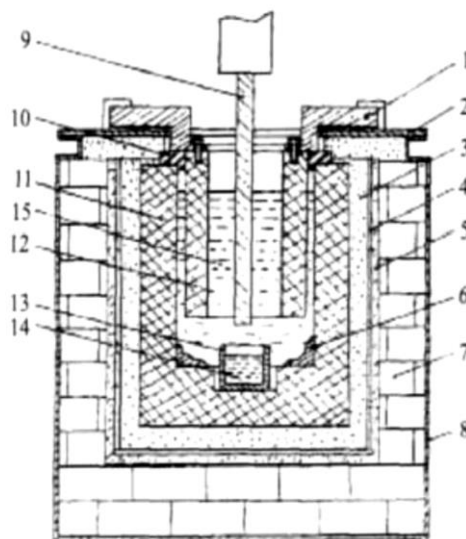
### **3.3. A eletrólise de terras raras em sais fundidos**

A eletrólise de neodímio e praseodímio em meio de fluoretos teve seu desenvolvimento inicial feito por Morrice e Henrie na década de 1960 (MORRICE; HENRIE, 1967). Esse trabalho foi o ponto de partida para o desenvolvimento das células chinesas na década de 1980 (VOGEL; FRIEDRICH, 2015). O processo eletroquímico veio substituir o processo por redução calciotérmica que tem como limitação a produção em batelada. O escalonamento da produção permitido pela rota eletroquímica permitiu atender à crescente demanda por ímãs permanentes de NdFeB (LUCAS et al., 2014). A capacidade da primeira célula industrial chinesa era de 3000 A, hoje há

informações de células com capacidade para 10000 A ou mais (KENIRY; KJAR, 2013; LAZARUS, 2013; VOGEL; FRIEDRICH, 2015).

A célula eletroquímica para produção de neodímio e praseodímio metálico é normalmente composta por um catodo de molibdênio ou tungstênio, um anodo consumível de grafita, um eletrólito composto por uma mistura de fluoretos, um cadinho coletor de molibdênio ou tungstênio e um cadinho de grafita, utilizado como recipiente para o eletrólito (LUCAS et al., 2014). A Figura 3 apresenta um esquema de uma célula desenvolvida pelos chineses (FU, 2007 apud VOGEL; FRIEDRICH, 2015).

Figura 3 – Esquema de uma célula de 3 kA. Legenda: 1 – placa condutora do anodo; 2 – cobertura; 3 - isolamento térmico; 4 – estrutura de aço; 5 – Manta de amianto; 6 – eletrólito incrustado; 7 – blocos refratários; 8 – costado; 9 – catodo de W; 10 – junta de corindo; 11 – cadinho de grafite; 12 – anodo de grafite; 13 – cadinho de molibdênio; 14 – Neodímio metálico líquido; 15 – Eletrólito líquido.



(Fonte: FU, 2007 apud VOGEL; FRIEDRICH, 2015)



Diferentemente da eletrólise do alumínio (processo Hall-Heroult), em que os eletrodos estão posicionados na horizontal (THONSTAD et al., 2011), a eletrólise do neodímio e do praseodímio é feita com eletrodos posicionados na vertical. A forma relatada consiste em um anodo de grafita na forma de um cilindro oco e uma haste de tungstênio ou molibdênio no centro do anodo atuando como catodo (DYSINGER; MURPHY, 1994; LUCAS et al., 2014). É possível encontrar na literatura publicações para células mais próximas ao processo Hall-Heroult (KENIRY; KJAR, 2013). Porém, não há informações de que essas células tenham sido construídas e estejam em operação.

O eletrólito é normalmente composto por uma mistura dos sais fluoreto de neodímio, fluoreto de praseodímio e fluoreto de lítio (SILVA et al., 2017). É possível encontrar na literatura informações de outras composições contendo adicionalmente fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ) e fluoreto de bário ( $\text{BaF}_2$ ) (DYSINGER; MURPHY, 1994; LUCAS et al., 2014). Porém, algumas publicações sugerem que a composição de sais mais aplicada consiste em uma mistura de  $\text{LiF}$  (20 – 10 %) e  $\text{NdF}_3$  e  $\text{PrF}_3$  (90 – 80 %) (VOGEL; FRIEDRICH, 2015). A produção de didímio metálico (mistura de neodímio e praseodímio) acontece numa razão  $\text{Nd}/(\text{Nd}+\text{Pr})$  variando entre 25 e 30 %, dependendo da composição do óxido de didímio. Para esses casos, a mistura de sais dos respectivos fluoretos tem composição semelhante à composição do óxido de didímio (SILVA et al., 2017).

O levantamento bibliográfico de Vogel e Friedrich (2015) relaciona os seguintes parâmetros operacionais de uma célula chinesa de 3 kA.

- Potencial da célula: 9 – 11 V;
- Eficiência de corrente: 65 a 78 %;
- Densidade de corrente anódica ótima: 1 – 1.25 A/cm<sup>2</sup>;
- Densidade de corrente catódica ótima: 5.5 – 6.5 A/cm<sup>2</sup>;
- Consumo de energia por kg de Nd metálico: 11 – 13 kWh.

A produção de neodímio e praseodímio metálico pela rota eletroquímica é um dos processos responsáveis pelas emissões gasosas de perfluorcarbonos (PFC). De acordo com IPCC (2014), esses gases têm potencial

de efeito estufa 6630 vezes maior do que o dióxido de carbono. Esses gases são produzidos no anodo durante a eletrólise. Os mecanismos serão mais bem detalhados na próxima seção.

Na literatura, é controversa a informação da quantidade de perfluorcarbonos emitida pelos processos eletroquímicos de Nd e Pr. O trabalho de (WONG et al., 2015), após comparar os níveis de PFC medidos na atmosfera com as emissões divulgadas pelas indústrias (produção de alumínio primário e outras), reporta uma diferença significativa de valores não atribuídos ou divulgados por algum setor industrial.

Em vista dessa diferença, o trabalho de Vogel et al. (2017) teve como objetivo estudar os níveis de emissão desses processos. Os autores primeiramente divulgaram que o processo de redução eletroquímica de neodímio pode ser responsável pela emissão de 20 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub>eq. Contudo, esse valor é questionável se considerarmos a premissa da produção anual de metais de terras raras (aproximadamente 50 mil t/ano, (ZHANG; WANG; GONG, 2018) e a produção do alumínio metálico em 2018 (68 milhões de t/ano), com emissão de PFC divulgada de 35 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub>eq para o ano de 2018 (IAI). Outro fator a se questionar no valor divulgado pelos autores é o fato da base de cálculo estar associada à condição de efeito anódico contínuo, cuja composição dos gases do anodo contém 7 % de CF<sub>4</sub>, conforme medido em ensaio em condição de efeito anódico. O efeito anódico não é uma condição operacional adequada e não é desejado durante a operação (THONSTAD et al., 2011).

Por outro lado, dois estudos divulgados pelos chineses revelaram um nível de emissão menor do que 15 mil toneladas de CO<sub>2</sub>eq (CAI et al., 2018; ZHANG; WANG; GONG, 2018). A diferença entre os valores dos dois grupos de estudo é da ordem de 10<sup>3</sup>. Por isso, os dados divulgados pelos chineses também são questionáveis.

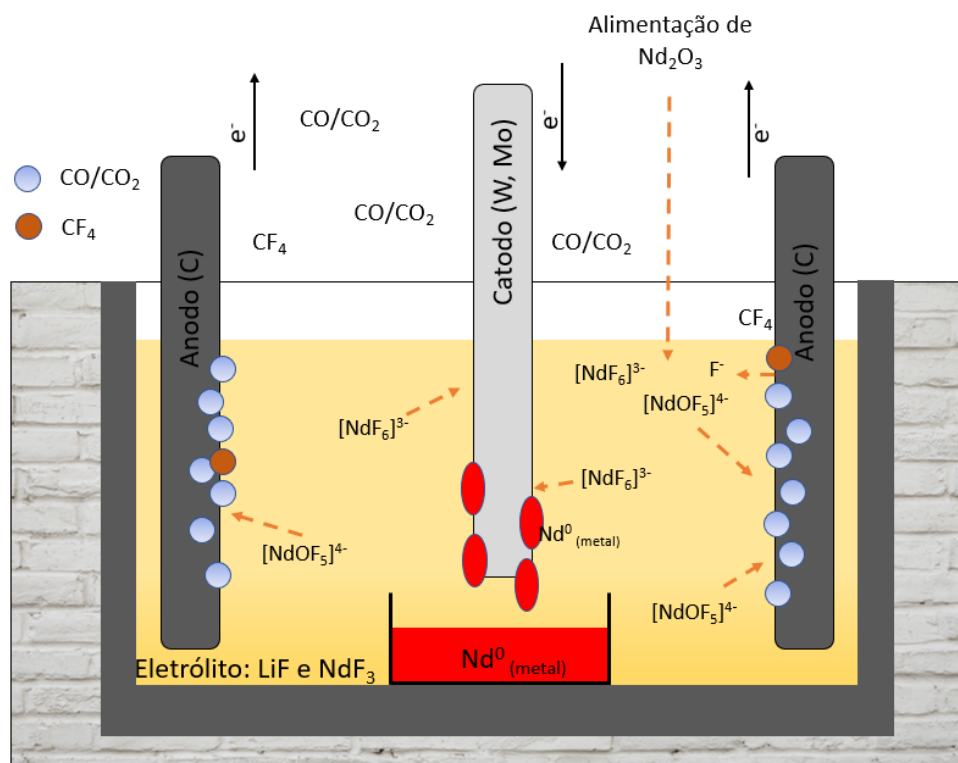
Um segundo trabalho de Vogel e Friedrich (2018) levanta três cenários diferentes de possíveis emissões, com os outros dois cenários mais comedidos

em comparação com a primeira publicação (primeiro cenário). Esses dois cenários são baseados em suposições e sem base sólida para conclusões. A análise das diferentes publicações não permite ainda inferir níveis corretos de emissões para a indústria de terras raras.

### 3.4. O efeito anódico

O processo de redução eletroquímica de neodímio e praseodímio em sais fundidos consiste em uma célula eletroquímica composta por um catodo de W ou Mo e um anodo consumível de grafita (Figura 4). Devido ao potencial de redução das terras raras ser menor do que o potencial da água, essa reação deve ocorrer em meio termodinamicamente mais estável, composto por uma mistura de sais fundidos. Para processos de redução e produção de neodímio ou didímio metálico, utiliza-se um sal com uma mistura de fluoreto de lítio e fluoreto de neodímio (ou fluoreto de didímio).

Figura 4 – Principais mecanismos de reação e dissolução da eletrólise do óxido de neodímio



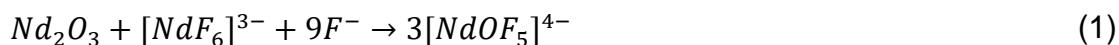
(Fonte: O autor, baseado em Stefanidaki et al, 2001 e Vogel et al, 2017)

A operação de redução se dá pela adição de óxido de neodímio ou didímio ao sal fundido, dissolução do óxido no banho e aplicação de corrente contínua através dos eletrodos.

O transporte de cargas em um meio líquido ocorre pelo transporte de íons entre o anodo e o catodo. No catodo, ocorre a redução dos cátions dos metais de terras raras, enquanto íons com carga negativa se deslocam para o anodo para que ocorra a oxidação, fechando o balanço de cargas na célula.

Stefanidaki et al. (2001) propôs que o mecanismo da reação de redução eletroquímica do óxido de neodímio seja composto pelas etapas de dissolução do óxido no banho via formação de íons oxifluoreto, que coexistem com os íons fluoretos e fluoretos de neodímio e então a oxidação do oxifluoreto no anodo e a redução dos íons fluoretos (abundantes) no catodo, conforme se descreve a seguir:

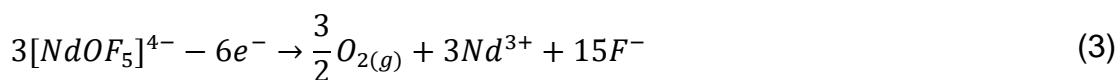
Dissolução do óxido de didímio:



Reação no catodo:



Reações no anodo:



Assim, para que as reações descritas ocorram, é essencial a presença de óxido de terras raras. Os gases CO e CO<sub>2</sub> liberados no anodo influenciam significativamente o comportamento do processo de redução e, dependendo das condições de processo, tais como concentração de óxido, potencial e densidade de corrente no anodo, podem levar ao que se conhece como efeito anódico (THONSTAD; NORDMO; VEE, 1973; THONSTAD et al., 2011; VOGEL; FRIEDRICH, 2015, 2017; ÅSHEIM et al., 2016; VOGEL et al., 2017).

O termo efeito anódico se refere a um bloqueio entre o anodo e o eletrólito que inibe o transporte de corrente. Durante uma operação eletroquímica galvanostática, ou seja, quando o controle do processo de redução ocorre para valores determinados de corrente, o efeito anódico é percebido por um súbito aumento do potencial da célula (THONSTAD; NORDMO; VEE, 1973). Esse fenômeno não é visto apenas em células de redução de terras raras, mas também em outras células de redução em sais de fluoretos fundidos, como no processo Hall-Heroult para produção de alumínio.

Tanto em células de redução de alumina quanto em células de redução de terras raras, para determinadas condições de potencial, densidade de corrente anódica e concentração de óxido de didímio no eletrólito é registrada também a formação de gases perfluorcarbonos (PFC), tais como CF<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> (BROWN; IKEDA; WILMOTT, 1987; KELLER; ROLSETH; THONSTAD, 1997; VOGT, 1999a; THONSTAD et al., 2011; THONSTAD; UTIGARD; VOGT, 2013; VOGEL et al., 2017). A formação dos PFC geralmente está associada ao efeito anódico.

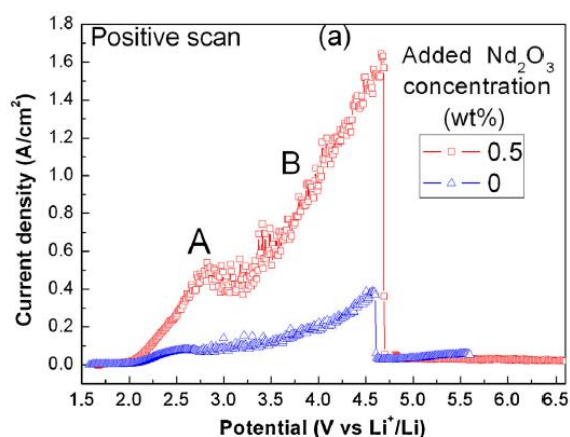
Assim, o efeito anódico está associado à formação de gases CO, CO<sub>2</sub> e PFC no anodo. Conhecer os limites das variáveis operacionais pode ajudar a manter o sistema dentro de uma janela de operação em que se evite o efeito anódico e a emissão de gases do efeito estufa.

### **3.4.1. Mecanismo do efeito anódico.**

Os estudos do processo anódico na redução eletroquímica de neodímio e praseodímio são recentes e as publicações datam da década atual. Nesses trabalhos, os autores fazem estudos eletroquímicos no ramo anódico para

diferentes potenciais a fim de entender o comportamento da evolução dos gases durante a produção. Em 2014, Liu et al. publicaram um artigo em que apresentam análises de voltametria cíclica para o sistema LiF-NdF<sub>3</sub> com ou sem adição de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Um exemplo pode ser visto na Figura 5.

Figura 5 – Voltametria cíclica no ramo anódico para mistura LiF-NdF<sub>3</sub> (30 – 70 %m respectivamente) para adição de 0 (linha azul) e 0,5 % (linha vermelha) em massa de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



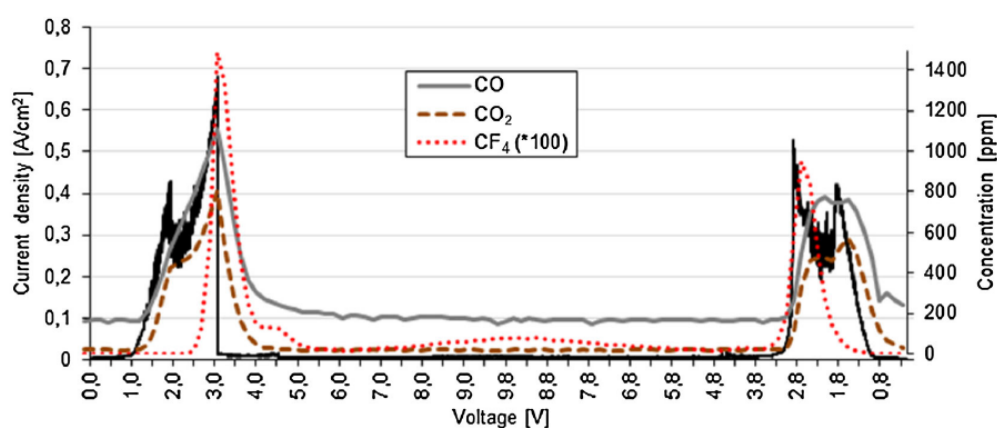
(Fonte: Liu et al., 2014).

À medida que o potencial se eleva, percebem-se algumas instabilidades com o aumento da densidade de corrente. Os autores associam as flutuações à adsorção dos produtos de oxidação no eletrodo de grafite e atribuem a natureza desses produtos ao CO e CO<sub>2</sub>. Vogel et al. (2017) definem esse primeiro pico como efeito anódico parcial. Com o aumento do potencial, a densidade de corrente também aumenta até chegar ao extremo, próximo de 4,75 V/Li<sup>+</sup>/Li, quando ocorre a interrupção da corrente, denominado como efeito anódico por Liu et al. (2014) ou efeito anódico pleno por Vogel et al. (2017). Os autores Liu et al. (2014) discutem sobre a possibilidade de formação de PFC durante o efeito anódico, porém não demonstram isso, já que essa análise não fez parte dos seus ensaios.

O trabalho de Vogel et al. (2017) dá um passo na direção em incluir a formação de PFC durante o efeito anódico. À sua célula eletroquímica, os

autores acoplaram um analisador de gases do tipo FT-IR. Com esse equipamento, puderam detectar a formação dos diferentes gases em função do potencial aplicado. A Figura 6 foi extraída do referenciado artigo e representa essa análise.

Figura 6 – Medição contínua de gases durante voltametria linear em dois sentidos (0-10-0 V) com taxa de varredura de 25 mV/s versus grafite e a 1050 °C. Mistura de LiF-NdF<sub>3</sub> de 15-30 % sem adição de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Linha contínua preta: densidade de corrente [A/cm<sup>2</sup>]; linha contínua cinza: CO [ppm]; linha pontilhada marrom: CO<sub>2</sub> [ppm]; linha pontilhada vermelha: CF<sub>4</sub> [ppm\*100]



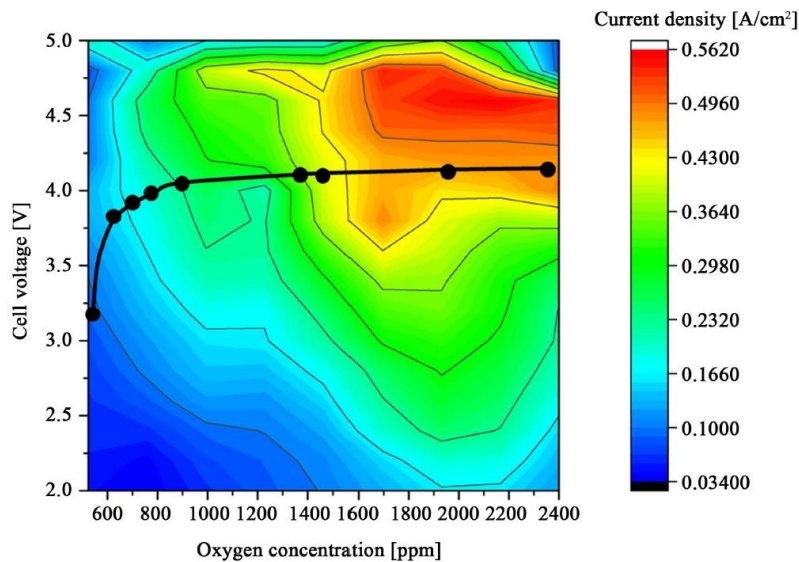
(Fonte: Vogel et al., 2017).

Na figura pode-se ver que no pico do primeiro efeito anódico parcial há a formação de CO e CO<sub>2</sub>, enquanto o CF<sub>4</sub> ainda não havia sido detectado. Quando o potencial aumenta, inicia-se a formação do CF<sub>4</sub> pouco antes da queda total da corrente, ou seja, no efeito anódico pleno.

A formação de gases é inerente ao processo de redução de neodímio e praseodímio. Porém, a produção de CF<sub>4</sub> não necessariamente é inerente à eletrólise e depende das condições operacionais da célula tais como baixa concentração de óxido e altos valores de potencial e densidade de corrente (VOGEL; FRIEDRICH, 2017).

A concentração de óxido de neodímio no banho é uma das variáveis que afetam a formação de PFC. Isso pode ser visto na Figura 7, em que Vogel e Friedrich (2017) mapeiam e determinam o limite para a formação de PFC. Pela figura levantada pelos autores, pode-se afirmar que, para uma operação com variáveis abaixo da linha escura, não deve ocorrer a formação de PFC.

Figura 7 - Mapa de densidade de corrente em relação ao potencial da célula e a concentração de oxigênio. Os pontos escuros representam a tensão para a primeira emissão de  $\text{CF}_4$

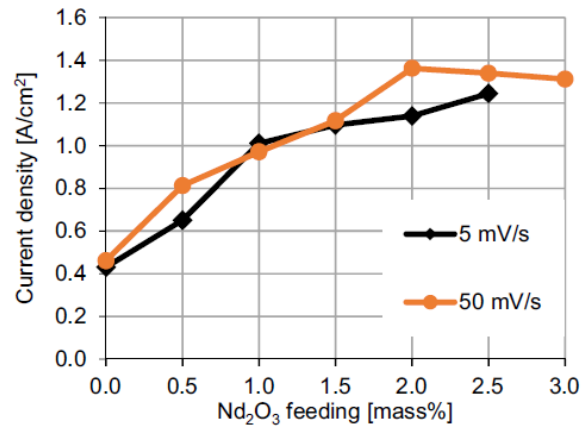


(Fonte: Vogel e Friedrich, 2017).

A relação de densidade de corrente com o efeito anódico é explorada pela literatura. Vogel et al. (2017) levantaram uma curva que indica a ocorrência de efeito anódico para uma determinada densidade de corrente e concentração de óxido de neodímio no banho (Figura 8). A essa densidade de corrente em que se inicia o efeito anódico é atribuído o nome de densidade de corrente crítica (dcc), termo introduzido pelos pesquisadores da eletrólise da alumina.



Figura 8 - Dependência da densidade de corrente crítica no anodo no efeito parcial anódico e relação com o óxido de neodímio adicionado - varreduras de 5 e 50 mV/s



(Fonte: Vogel et al., 2017)

Esse limite de densidade de corrente foi estudado para a célula dos autores e está associada à formação dos gases. Nos trabalhos de redução de neodímio e praseodímio, os autores não entram a fundo nos mecanismos envolvidos na ocorrência do efeito anódico, que, dependendo da sua natureza, poderá variar significativamente dependendo da célula (VOGT, 1999b). Porém, para avaliar se essa informação é correta, é necessário entender melhor os mecanismos da ocorrência do efeito anódico.

Assim, recorre-se à produção de alumínio via o processo Hall-Heroult. Esse processo possui muitas semelhanças com a produção de neodímio e praseodímio e, por sua maior importância econômica e maior tempo de uso industrial, existem mais estudos voltados para o entendimento do mecanismo do efeito anódico.

### **3.4.2. Semelhança com os processos de produção do alumínio metálico**

Como já citado anteriormente, a produção de neodímio e praseodímio metálico em muito se assemelha à produção de alumínio metálico pelo processo Hall-Heroult. Ambos os processos ocorrem em sais de fluoretos fundidos atuando como eletrólito para os óxidos alimentados. Ambos os processos possuem anodos compostos por carbono que são consumidos durante a reação eletroquímica. De fato, as reações propostas nos ramos anódicos e catódicos para a redução de alumínio em muito se assemelham às reações apresentadas na seção 3.3 para redução de neodímio (THONSTAD et al., 2001). A produção de CO e CO<sub>2</sub> é da mesma forma esperada, assim como a produção de PFC em situações próximas ao efeito anódico. A ocorrência do efeito anódico é observada e evitada operacionalmente.

### **3.4.3. A descrição do efeito anódico em processos de produção do alumínio**

A descrição do efeito anódico para o processo de alumínio é parecida à descrição para o processo de redução de terras raras. Os autores descrevem a formação de gases CO e CO<sub>2</sub> no anodo para determinado potencial e, assim que o potencial aumenta, é registrada a formação de gases PFC (THONSTAD et al., 2001).

A questão principal é como a formação de gases CO, CO<sub>2</sub> e principalmente CF<sub>4</sub> está associada ao efeito anódico. Para tentar explicar esse fenômeno do processo Hall-Heroult, diferentes trabalhos publicados levantaram hipóteses tais como a formação de uma camada isolante sólida na superfície do anodo, a queda da molhabilidade do eletrólito com o anodo devido à queda da concentração de alumina, formação de compostos de superfície ou gases que isolam o anodo ou levam à “não-molhabilidade”, atrações eletrostáticas para o anodo devido a bolhas de gás carregadas negativamente, efeitos fluidodinâmicos que criariam um filme de gás no anodo e a evaporação do eletrólito. Essas hipóteses são discutidas em Thonstad et al. (2001) e muitas

delas refutadas. Os fenômenos que parecem ser mais aceitos são a alteração da molhabilidade no anodo, a fluidodinâmica da evolução dos gases anódicos e a transferência de massa para baixas concentrações de óxido de terras raras.

### 3.4.3.1. Alteração da molhabilidade

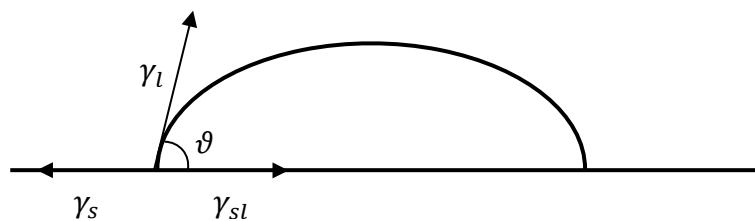
Molhabilidade é a medida da interação entre a superfície de um líquido e um sólido, ou seja, o quanto desse líquido é capaz de manter contato com o sólido. Essa interação tem a ver com tensão interfacial da fase líquida com a sólida, fase líquida com o gás que compõe a atmosfera e da fase sólida com a atmosfera. Geralmente, essas três forças são relacionadas pela equação de Young (equação 6), umas das equações fundamentais da química das superfícies (KONTOGEOORGIS; KIIL, 2016).

$$\cos\vartheta = (\gamma_s - \gamma_{sl})/\gamma_l \quad (6)$$

Onde  $\gamma_s$  é a tensão interfacial sólido-gás,  $\gamma_{sl}$  é a tensão interfacial sólido-líquido e  $\gamma_l$  é a tensão interfacial líquido-gás.

A relação das tensões interfaciais resulta no ângulo de contato entre uma gota e um substrato sólido. Esse ângulo é uma resultante da relação de minimização das interações energéticas, ou seja, quando as componentes das tensões interfaciais estão em equilíbrio. A Figura 9 exemplifica o ângulo de contato para uma gota posta sobre uma superfície sólida.

Figura 9 – Ângulo de contato entre uma gota líquida e superfície sólida



(Fonte: O autor)

Para ângulos acima de  $90^\circ$ , diz-se que a gota tem baixa molhabilidade sobre determinado substrato. Para ângulos abaixo  $90^\circ$ , diz-se que a gota tem alta molhabilidade sobre o substrato.

A alteração de molhabilidade é uma discussão antiga para o efeito anódico em células de redução de alumínio e registros dessa hipótese datam de 1916 (VOGT, 1999b). A interação do eletrólito com o anodo é vital para a efetividade da área de anodo exposta para a transferência de carga. Assim, com a diminuição da molhabilidade, o eletrólito tende a perder contato com o anodo e a área exposta tende a ser preenchida pelos gases de processo, aumentando a densidade de corrente anódica até os valores críticos.

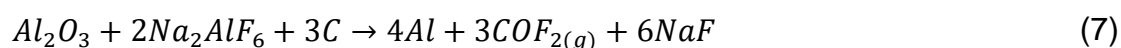
A perda da molhabilidade pode estar ligada a queda de concentração da alumina no eletrólito. Essa perda é associada por Nakajima e Watanabe (1987 apud THONSTAD et al. 2001, p. 202) a formação de compostos carbonofluorados com energia superficial extremamente baixa. Esses compostos diminuiriam a molhabilidade até que essa chegasse a valores nulos, iniciando o efeito anódico.

De fato, outros autores também observaram a formação de uma camada de carbonofluorados adsorvidas na superfície do anodo. Haverkamp (2012) estudou a formação dessa camada após exposição prolongada do anodo a uma condição de efeito anódico. Nesse trabalho, Haverkamp (2012) estimulou o efeito anódico para uma condição extrema, mantendo a operação a um potencial de 30 V (quando normalmente se opera a 4 V). Considera-se que esse alto potencial é uma condição de efeito anódico completo. Após 1,5 h de ensaio, a superfície do anodo foi analisada por microscopia eletrônica e por análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). A micrografia evidenciou a alteração da rugosidade da superfície, enquanto a técnica XPS acusou espécies C-F ligadas à superfície do anodo.

É de conhecimento que a alteração de rugosidade de superfícies sólidas pode levar a uma alteração da molhabilidade de um sistema sólido líquido. Porém, questiona-se aqui se a alteração da superfície obtida pelo ensaio de Haverkamp, feito sob condição extrema, seria a causa do efeito anódico pela

alteração da molhabilidade ou se o efeito anódico levou à alteração da superfície. Aparentemente, a segunda opção é a mais provável, já que Eidsvaag (2016) observou a alteração da molhabilidade em curtos períodos de efeito anódico sem que houvesse alteração significativa na superfície do anodo. Contudo, a alteração da superfície tem também sua contribuição para com a molhabilidade, como Eidsvaag (2016) demonstrou nesse mesmo trabalho. Superfícies mais lisas de anodo tendem a piores resultados de molhabilidade.

O entendimento da formação dos PFCs passa então a ser importante para o estudo do efeito anódico. É comum encontrar na literatura, mesmo em artigos mais recentes, que o mecanismo para essa ocorrência ainda não é completamente entendido. O trabalho de Dorreen et al. (2017) propõe e demonstra que o mecanismo de formação do  $CF_4$  se dá pelas equações 7 e 8.



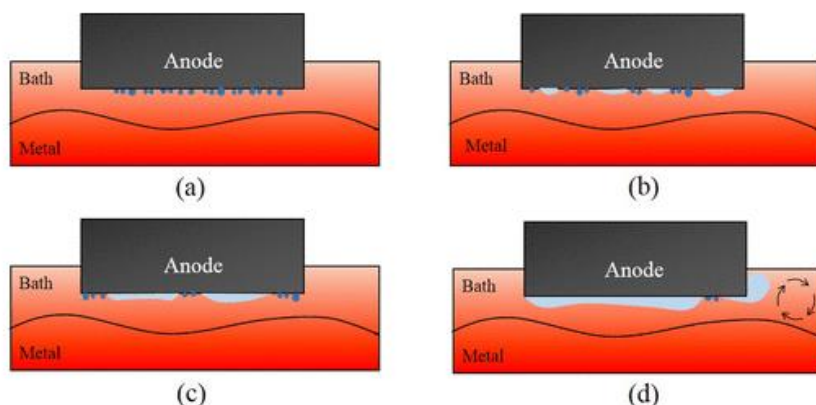
Os autores demonstram esse mecanismo através de ensaios de eletrólise ocorrendo em operação normal até o efeito anódico, com acompanhamento e análise contínua da composição dos gases anódicos via espectrometria de massa. A mudança de composição dos gases próxima ao efeito anódico e após o efeito anódico coincide com a razão molar de formação dos gases CO e  $CF_4$  da equação 8. O  $COF_2$  é um gás instável e geralmente pouco detectado. Contudo, esse intermediário também foi proposto para a redução eletroquímica de neodímio após detecção de pequenas quantidades nos gases anódicos (VOGEL et al., 2017). O potencial associado às reações 7 e 8 é maior do que o potencial da reação clássica da alumina com carbono, formando  $CO_2$  e alumínio. O aumento de potencial da célula que é observado no efeito anódico teria sua contribuição devido à ocorrência dessa reação.

### 3.4.3.2. Efeito fluidodinâmico

A formação de bolhas em eletrodos é conhecida por aumentar a polarização dessa região. As bolhas de gases têm baixa condutividade elétrica se comparada ao eletrólito. Sua presença no meio reduz a condutividade geral do sistema e leva ao aumento das perdas ôhmicas (COOKSEY; TAYLOR; CHEN, 2008; OSARINMWIAN, 2017). Sua contribuição para o aumento total do potencial de uma célula eletroquímica é importante, visto que o aumento do potencial da célula elevará o consumo de energia elétrica.

Nos processos Hall-Heroult, assim como no processo de redução de neodímio e praseodímio, a reação do anodo leva à formação de  $\text{CO}_2$ . O  $\text{CO}_2$  tem baixa solubilidade nos gases e nucleia nos poros do anodo (EINARSRUD; JOHANSEN, 2012), resultando então na formação, crescimento das bolhas e desprendimento do anodo (Figura 10).

Figura 10 – Representação esquemática do comportamento das bolhas na superfície do anodo. (a) nucleação de bolhas, (b) coalescência, (c) agregação das macrobolhas e (d) desprendimento da bolha



(Fonte: Sun; Li; Li, 2019)

Uma característica importante do processo Hall-Heroult é o posicionamento dos eletrodos. Tanto o catodo quanto o anodo estão na posição horizontal. Isso faz com que as bolhas de gases geradas no anodo sejam

nucleadas e cresçam na parte inferior do anodo. A permanência das bolhas nessa região do anodo influenciará na taxa de crescimento e coalescência e, conseqüentemente, na área de anodo disponível para a transferência de carga. Por exemplo, o trabalho de Alam et al. (2013) avaliou que pequenas inclinações do anodo afetam o potencial ao alterar a velocidade de escape da bolha. O mesmo conceito de velocidade de escape da bolha foi o mote do modelo de cálculo de densidade de corrente crítica feito por Vogt (1999a). De fato, a geometria da célula influencia significativamente no potencial<sup>1</sup>.

O efeito fluidodinâmico como influência do efeito anódico foi estudado por Vogt em diferentes trabalhos (VOGT, 1999b, 1999a, 2012, 2017; THONSTAD; UTIGARD; VOGT, 2013). Nesses trabalhos, Vogt relaciona a evolução e fluxo das bolhas com a alteração da área de contato entre o anodo e o eletrólito. Com a alteração da área do anodo, altera-se a densidade de corrente e, em caso de diminuição, a densidade de corrente pode se aproximar de valores de densidade de corrente crítica (dcc).

O trabalho de Vogt evoluiu para detalhar a formação, fluxo, tamanho e coalescência das bolhas de gases. Para definir esses parâmetros, o autor construiu modelos fluidodinâmicos que descrevem a molhabilidade como uma variável importante para o comportamento das bolhas, assim como a geometria da célula e do anodo.

---

<sup>1</sup> A distância entre o anodo e o catodo tem significativa influência no potencial da célula também devido à resistividade do eletrólito. De fato, essa distância é um parâmetro para controle de temperatura do processo Hall-Heroult (GRJOTHEIM e KVANDE, 1993)

### 3.4.3.3. Modelo de Vogt (1999)

O modelo de Vogt se baseia no balanço de massa dos gases gerados no anodo e na formação e fluxo das bolhas formadas. As premissas para o desenvolvimento do modelo são:

- Para um sistema fechado, a evolução das bolhas será tal que em algum momento haverá efeito anódico;
- O balanço dos gases é feito para a condição de estado estacionário. Ou seja, os gases que são gerados saem do sistema;
- Durante a ocorrência do efeito anódico, o anodo é completamente coberto por um filme contínuo ou quase contínuo de gases;
- A distância entre as bolhas em contato com a superfície do anodo diminui até que se forma um filme de gases.

Por simples balanço de massa para os gases em evolução, o autor escreve a seguinte equação:

$$\frac{\dot{V}_G}{A} = j \frac{R_g T \eta}{\left(\frac{n}{\nu}\right) F P} f_g (1 - f_i) \quad (9)$$

Onde:

$\dot{V}_G$  é o fluxo volumétrico de gases

$A$  é a área do anodo;

$j$  é a densidade de corrente ( $j = I/A$ )

$I$  é a corrente total

$R_g$  é a constante dos gases

$T$  é a temperatura

$\eta$  é a eficiência de corrente



$n$  é o número de carga

$\nu$  é o coeficiente estequiométrico do gás

$F$  é a constante de Faraday

$P$  é a pressão do sistema

$f_g$  é a eficiência da evolução dos gases

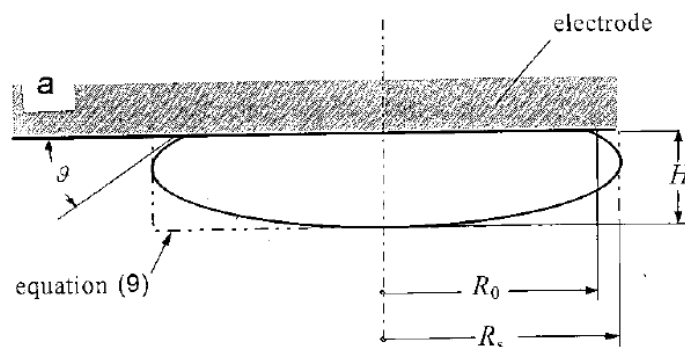
$f_l$  é a fração de corrente passando pelas laterais do eletrodo

Como os gases formados e não dissolvidos no eletrólito formam bolhas, o modelo de Vogt descreve a vazão volumétrica dos gases em função do número de bolhas  $n_b$  e seu volume  $V_b$  :

$$\dot{V}_g = n_b V_b / t_{rb} \quad (10)$$

Onde  $t_{rb}$  é o tempo de residência da bolha no anodo. O volume da bolha pode ser escrito em função do seu raio projetado sobre o anodo,  $R_s$ , e a altura  $H$ , dependente da molhabilidade da bolha (Figura 11). Essa altura pode ser determinada por um balanço de forças que resulta em  $H = \left[ \frac{2\gamma}{(\rho_L - \rho_G)g} (1 + \cos\theta) \right]^{1/2}$ .

Figura 11 – Geometria da bolha sob o anodo de grafita horizontal



(Fonte: Vogt, 1999a)

A fração de anodo  $\theta$  coberta por bolha pode ser escrita como:

$$\theta = \pi R_s^2 / A_r$$

Onde  $A_r$  é a área pertinente àquela bolha.

Combinando as equações, o balanço de massa se resume a:

$$j \frac{R_g T \eta f_g (1 - f_l) A}{\left(\frac{n}{\nu}\right) F P v_b \theta H L} = 1 \quad (11)$$

Onde  $v_b$  é a velocidade média de escoamento da bolha e  $L$  o comprimento do anodo.

Para esse caso a densidade de corrente crítica será calculada para a condição em que todo o anodo estiver coberto por gases, ou seja, quando  $\theta \rightarrow 1$ .

Dessa forma, se escreve o modelo em função da molhabilidade, representado pela altura  $H$  e pela fluidodinâmica, representada pela velocidade da bolha  $v_b$  e pela geometria do anodo  $A/L$ .

É possível demonstrar que a densidade de corrente crítica  $j_c$  é função da molhabilidade na forma de:

$$j_c \sim (1 + \cos\vartheta)^{1/2} \quad (12)$$

Para o caso de perda de molhabilidade, ou seja, para ângulos  $\vartheta$  maiores (de acordo com a Figura 11), a densidade de corrente crítica irá cair, ou seja, mais facilmente o sistema atingiria a condição de efeito anódico. Esse conceito condiz com o levantado na seção 3.4.

Vogt (1999b) também explora o efeito da transferência de massa para baixas concentrações de óxidos. Nesse caso a densidade de corrente crítica cai, equivalente à Figura 7 e Figura 8 para o caso da redução do neodímio, provavelmente pela limitação à transferência de carga no eletrólito.

Essa limitação foi definida pela transferência de carga, conforme a seguinte equação:

$$\frac{I(1 - f_I)}{(n/v)F} = kA(1 - \theta)(C_\infty - C^s) \quad (13)$$

Onde  $C_\infty$  e  $C^s$  representam as concentrações de alumina média no eletrólito e próxima ao anodo, respectivamente. É interessante notar que o autor adiciona o termo  $A(1 - \theta)$  à equação para demonstrar que a transferência de carga será dependente da área disponível do anodo, ou seja, a área que não foi ocupada pelas bolhas. Esse termo volta a ser assunto no artigo de Vogt (2017), em que o autor discute sobre a densidade de corrente real nos eletrodos cobertos por gases.

### 3.5. Potencial de uma célula eletroquímica

A medida de potencial de uma célula eletroquímica invariavelmente será diferente do potencial de equilíbrio da reação. Isso se deve a outros componentes que contribuem para o potencial medido. De acordo com Newman e Thomas-Alye (2012), essas contribuições podem ser classificadas como potencial de circuito aberto, sobrepotencial de superfície, potencial por queda ôhmica e potencial por concentração.

#### 3.5.1. Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto ou potencial de equilíbrio é definido para uma reação eletroquímica em equilíbrio, ou seja, quando a taxa de formação dos produtos é igual à taxa da reação reversa. Nesse caso, pode-se dizer que não há uma corrente elétrica. Essa reação é representada de uma forma genérica na equação 14 (NEWMAN; THOMAS-ALYEA, 2012).



Onde  $n$  é o número de elétrons trocados,  $M_i$  é a espécie química  $i$  e o coeficiente estequiométrico  $\nu_i$  pode assumir valores positivos ou negativos dependendo se a espécie participa da reação como um produto ou reagente, respectivamente.

O potencial dessa reação dependerá das propriedades termodinâmicas das espécies participantes. A mudança de energia devido à reação é dada pela mudança da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) para a reação de meia-célula, conforme a equação a seguir:

$$\Delta G = \left( \sum_i |\nu_i| \mu_i \right)_{direita} - \left( \sum_i |\nu_i| \mu_i \right)_{esquerda} \quad (15)$$

Onde  $\mu_i$  é o potencial eletroquímico da espécie  $i$ .

O potencial de equilíbrio é uma função da natureza intrínseca das espécies presentes, das concentrações e temperatura, conforme a Equação 16 (BARD; FAULKNER, 2001; NEWMAN; THOMAS-ALYEA, 2012).

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (16)$$

Onde  $E^0$  é o potencial eletroquímico padrão. O potencial eletroquímico  $E$  depende da concentração das espécies no meio. A função de dependência é uma equação conhecida na termodinâmica e representada por (DE NEVERS, 2002):

$$\mu_i = \mu_i^0 + R_g T \ln a_i \quad (17)$$

O desenvolvimento dessa relação termodinâmica com as equações 15, 16 e 17 leva à conhecida equação de Nernst para cálculo do potencial de equilíbrio:

$$E = E^0 - \frac{R_g T}{nF} \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (18)$$

### 3.5.2. Sobrepotencial de superfície

O potencial de eletrodo nunca é igual ao potencial de equilíbrio e a diferença entre os dois potenciais dependerá da corrente aplicada. Esses desvios são denominados polarização eletródica (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005). Para que uma reação eletroquímica ocorra é necessário que haja uma força motriz para sobreposição da energia de ativação e transporte das espécies próximo ao eletrodo. Essa força motriz é denominada sobrepotencial de superfície  $\eta_c$  (NEWMAN; THOMAS-ALYEA, 2012).

Os mecanismos comuns podem ser exemplificados como (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005):

- Aproximação da espécie reagente na interface do eletrodo;
- Transferência de carga da espécie reagente na superfície;
- Transporte da carga elétrica até o outro eletrodo para neutralidade da carga elétrica da célula.

Dentre essas etapas descritas, aquela que for mais lenta será a determinante da taxa de reação. Uma forma de representar a relação do sobrepotencial de superfície e a taxa de reação é a equação de Butler-Volmer, válida para uma reação simples:

$$j = j_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha_a F}{R_g T} \eta_c\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c F}{R_g T} \eta_c\right) \right] \quad (19)$$

Onde  $j_0$  é a densidade de corrente de troca e poderia ser interpretada de forma similar à constante de velocidade de reação. As constantes  $\alpha_a$  e  $\alpha_c$  são denominadas de coeficientes de transferência do ramo anódico e catódico, respectivamente, e são características para cada sistema. Esses fatores ajudam a entender o quanto o potencial aplicado favorece a direção das reações

(NEWMAN; THOMAS-ALYEA, 2012). Para valores de potencial altos, um dos termos da equação 19 pode ser desprezado e o sobrepotencial de superfície pode ser simplificado para a equação 20, também conhecida como equação de Tafel.

$$j = j_0 \exp\left(\frac{\alpha_a F}{R_g T} \eta_c\right) \text{ para } \alpha_a F \eta_c \gg R_g T \quad (20)$$

ou

$$j = j_0 \exp\left(\frac{\alpha_c F}{R_g T} \eta_c\right) \text{ para } \alpha_c F \eta_c \ll -R_g T \quad (21)$$

É comum encontrar a equação de Tafel apresentada na sua forma linearizada, com o potencial  $\eta_c$  explícito. Para representar o sobrepotencial devido a transferência de carga no anodo devido à difusão quando a densidade de corrente  $j$  é muito maior do que a densidade de corrente de troca, Vogt e Thonstadt (2002) apresentaram a forma corrigida para estas equações:

$$\eta_c = \frac{R_g T}{\alpha F} \ln \frac{j/j_0}{(1 - j/j_{lim})} \quad (22)$$

Onde  $j_{lim}$  é a densidade de corrente quando a concentração de espécies contendo oxigênio próxima ao anodo é nula.

### 3.5.3. Potencial por queda ôhmica

O meio através do qual ocorre a transferência de massa normalmente oferece uma resistência à movimentação necessária para o transporte de cargas. Essa resistência é similar à resistência por passagem de corrente em

meios condutores e pode ser representado pela lei de Ohm (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005).

$$\Delta\Phi = IR_{el} \quad (23)$$

Onde  $\Delta\Phi$  é a variação de potencial devido à queda ôhmica e  $R_{el}$  é a resistência do meio.

Por sua vez, a resistência do meio será uma função da sua resistividade  $\rho_{el}$ , que é equivalente ao inverso da condutividade elétrica. A resistividade é uma propriedade intrínseca do material e sua influência no meio dependerá da quantidade de material por qual se avalia a passagem de corrente. Assim, a resistência total de um meio também dependerá da distância entre os eletrodos, ou seja, a geometria da célula eletroquímica afetará o potencial por queda ôhmica. A equação que representa essa influência é:

$$R_{el} = \rho_{el} \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{A_{el}(x)} \quad (24)$$

Onde a área através da qual se passa o transporte de cargas é função da distância  $x$  dos eletrodos.

Para processos galvanostáticos, a queda ôhmica no meio será percebida pelo aumento do potencial total da célula eletroquímica.

#### **3.5.4. Potencial por concentração**

O transporte das espécies químicas em um eletrólito ocorre por convecção, migração ou por difusão, sendo que o primeiro é devido à agitação do eletrólito, o segundo ao campo elétrico e o terceiro é devido à diferença de potencial químico (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005), que geralmente está associada ao gradiente de concentração.

Considerando apenas o transporte difusivo, existe a polarização devido ao transporte de massa. A derivação da corrente-potencial é representada por

três equações fundamentais. As duas primeiras equações estão relacionadas à primeira e segunda lei de Fick para o transporte de massa, como se vê nas equações 25 e 26.

$$j = nFD_0 \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (25)$$

$$\left( \frac{\partial C}{\partial t} \right) = D_0 \left( \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} \right) \quad (26)$$

Onde  $D_0$  é a difusividade da espécie eletroativa. Nota-se que a primeira equação define o transporte da espécie eletroativa por uma determinada área devido a um gradiente de concentração. Já a segunda equação refere-se a processos ocorrendo em estado transiente.

Supondo que a reação na superfície do eletrodo é rápida o suficiente para que se possa considerar em equilíbrio (TICIANELLI e GONZALEZ, 2005), o potencial do eletrodo nessa região pode ser representado pela equação de Nernst (equação 18). Considera-se que as atividades das espécies são diretamente proporcionais à concentração e que a espécie formada na superfície do eletrodo está em outra fase, é possível escrever o potencial na forma de:

$$E = E^0 + \frac{R_g T}{nF} \ln C^s \quad (27)$$

Onde  $C^s$  é a concentração das espécies na superfície do eletrodo. O potencial pela concentração será calculado pela diferença do potencial em relação ao potencial de equilíbrio ( $\eta_{diff} = E - E_e$ ). A equação 27 pode então ser escrita da forma:

$$\eta_{diff} = \frac{R_g T}{nF} \ln \frac{C^s}{C^0} \quad (28)$$



Essa equação representa a diferença de potencial da espécie que está da concentração na superfície para uma condição de equilíbrio (em que não há passagem de corrente e a concentração é  $C^0$ ).

### 3.5.5. Potencial da célula

Como dito antes, o potencial total da célula eletroquímica pode ser calculado pelas contribuições dos diferentes potenciais explorados nas seções anteriores. A equação 29 representa a forma de cálculo de potenciais comumente utilizado em redução eletroquímica (TICIANELLI; GONZALEZ, 2005; NEWMAN; THOMAS-ALYEA, 2012). O cálculo é feito a partir da contribuição dos fenômenos entre o anodo e o catodo, que pode ser representado pela diferença de potencial entre os dois eletrodos.

$$E_{cel} = \Phi_{anodo} - \Phi_{catodo} \quad (29)$$

Para os diferentes fenômenos, a equação 28 pode ser reescrita como:

$$E_{cel} = E + \eta_{c,anodo} + \eta_{diff,anodo} + \Delta\Phi - (\eta_{c,catodo} + \eta_{diff,catodo}) \quad (30)$$

É importante notar que a equação 30 é definida pelos termos já desenvolvidos, e nenhum deles aborda a perda de condutividade devido à geração de bolhas de gases nos eletrodos. De fato, na literatura sobre teoria eletroquímica esse é um fenômeno pouco abordado. Contudo, sabe-se que a evolução dos gases é uma componente importante para a composição do potencial de uma célula eletroquímica e esse é um termo utilizado para a correção nesses cálculos (VOGT; THONSTAD, 2002a; COOKSEY; TAYLOR; CHEN, 2008). Por exemplo, COOKSEY (2008) explicita que essa dependência pode ser determinada pela fração de área de anodo coberta por bolhas  $\theta$ . Ou seja, a transferência de carga passará apenas pela fração de área de anodo que não está coberta por gases. A resistência atribuída ao gás é expressa na forma:

$$Resistência \sim 1/(1 - \theta) \quad (31)$$

Outra abordagem é a correção do potencial pela difusão de gases no anodo, afetado pela menor área disponível para que ocorra a transferência de massa. Essa abordagem foi proposta por Vogt e Thonstad (2002) para cálculo do potencial de uma célula Hall-Heroult e adotada para o cálculo do potencial de uma célula de redução de neodímio por Vogt e Friendrish (2017). A equação é deduzida a partir da equação 13 escrita para o balanço de gases dissolvidos no banho e a partir da equação 28, resultando em um aumento do potencial no anodo na forma de:

$$\eta_{diff,anodo} = \frac{R_g T}{nF} \ln \left[ 1 + \frac{I(1 - f_I)}{A(1 - \Theta) \left(\frac{n}{v}\right) F k_g C_{g\infty}} \right] \quad (32)$$

Onde  $k_g$  e  $C_{g\infty}$  representam o coeficiente de transferência de massa e a concentração do gás dissolvido no banho, respectivamente. A concentração do gás geralmente está próxima da saturação.

Para a redução de terras raras e alumínio, Vogt e Friedrich (2017) e Vogt e Thonstad (2002) apresentam que a concentração de íons contendo oxigênio é significativa para o aumento do potencial no anodo. A partir da equação 13 escrita para o transporte da espécie contendo oxigênio e da equação de Butler-Volmer corrigida (equação 22), o aumento referente ao potencial devido ao transporte de espécies contendo oxigênio pode ser escrita como:

$$\eta_{c,anodo} = \frac{R_g T}{\alpha F} \left[ \ln \left( \frac{I}{A(1 - \Theta) j_0} \right) - \ln \left( 1 - \frac{v_A}{v_e} \frac{I}{F k_A A C_{\infty}} \right) \right] \quad ((33)$$

Onde  $j_0$  é a densidade de corrente de troca,  $\frac{v_A}{v_e}$  é o número de espécies reagidas por elétrons, e  $k_A$  e  $C_{\infty}$  estão relacionados à espécie eletroativa.

### **3.6. Evolução de bolhas em eletrodos**

A formação de bolhas nos eletrodos devido aos subprodutos de reação é de extrema importância em reatores eletroquímicos. As bolhas podem envolver o eletrodo e levar ao bloqueio da superfície do eletrodo disponível para a transferência de massa, aumentar o potencial local, resultando em aumento de consumo de energia (SHIBATA, 1978; TAQIEDDIN et al., 2017; VACHAPARAMBIL; EINARSRUD, 2018; ANGULO et al., 2020), além dos problemas operacionais, tal como o efeito anódico já discutido anteriormente.

A evolução das bolhas sobre eletrodos pode ser dividida em dois fenômenos: nucleação e crescimento. A nucleação está relacionada à formação dos núcleos que irão gerar as bolhas. Depois de nucleadas, as bolhas irão crescer em função da disponibilidade de produtos de reação na região de superfície do eletrodo. A seguir, os dois fenômenos serão detalhados.

#### **3.6.1. Nucleação**

Aqui será adotada a definição de Jones et al (1999) onde nucleação é um termo que define genericamente o processo que leva à formação autógena de uma bolha. As principais forças motrizes que podem levar à nucleação são o superaquecimento de uma solução, cavitação e supersaturação de um soluto dissolvido em algum meio (JONES; EVANS; GALVIN, 1999; LUBETKIN, 2003). Para processos eletroquímicos, a força motriz é a saturação causada pela formação de gases inicialmente dissolvidos no eletrodo (ANGULO et al., 2020).

O trabalho de Jones et al (1999) contribuiu para classificar os diferentes mecanismos de nucleação descritos na literatura. Os autores classificaram os mecanismos como sendo de quatro tipos.

Tipo I – nucleação homogênea clássica: Este tipo de nucleação é classificado como nucleação clássica, por ser onde se desenvolveram as teorias de nucleação. Consiste na formação de núcleos no meio de uma solução homogênea. A nucleação ocorre devido à supersaturação no meio.

Tipo II – nucleação heterogênea clássica: Assim como a nucleação do tipo I, esta também é classificada como nucleação clássica. Assim como a nucleação do Tipo I, é promovida pela supersaturação do meio, mas os núcleos são formados sobre uma superfície sólida, em cavidades ou em partículas que estejam na solução líquida.

Tipo III – nucleação pseudo-clássica: Esta nucleação define a formação de núcleos (homogêneo ou heterogêneo) a partir de gases pré-existentes em cavidades da superfície sólida, na superfície de partículas e como microbolhas metaestáveis na solução. No instante da supersaturação, o raio de curvatura do menisco formado é menor do que o raio crítico, determinado pela teoria clássica. Flutuações locais da supersaturação levam o sistema a vencer a barreira energética e leva à formação de núcleos (Jones et al., 1999).

Tipo IV – nucleação não-clássica: Consiste na nucleação a partir do crescimento de bolhas de gases pré-existentes nas cavidades das superfícies sólidas. Geralmente ocorre quando o raio de curvatura é maior do que o raio crítico.

De modo geral, a supersaturação corresponde a uma concentração de soluto dissolvido no líquido acima da concentração de saturação. Para o sistema voltar ao equilíbrio, deverá ser vencida uma barreira energética para a formação de um núcleo de bolha com um determinado raio crítico  $r_{crit}$  (LUBETKIN, 2003; VACHAPARAMBIL; EINARSRUD, 2018; ANGULO et al., 2020). Para a formação de uma bolha, será necessária a formação de uma nova interface. A soma de energia necessária para a formação da nova interface e a energia do gás dissolvida que é transferida para a nova fase criada é definida como a energia livre de formação de um núcleo de gás com um  $r_{crit}$  (ANGULO et al., 2020):

$$\Delta G_{tot} = 4\pi R^2\gamma + \frac{4}{3}\pi R^3\Delta G_v \quad (34)$$

Onde  $R$  é o raio da bolha,  $\gamma$  é a tensão superficial e  $\Delta G_v$  é a diferença de energia livre entre a fase gasosa e a fase dissolvida. O valor máximo de  $\Delta G_{tot}$  é definido como a barreira de energia para a nucleação ocorrer.

Pela teoria clássica da nucleação, é possível escrever a taxa de formação de núcleos como uma distribuição de Boltzman (WARD; BALAKRISHNAN; HOOPER, 1970; JONES; EVANS; GALVIN, 1999).

$$J = C \exp\left(\frac{-\Delta G_{tot}}{3kT}\right) \quad (35)$$

A barreira de energia pode ser escrita como uma função da supersaturação e do ângulo de contato, ou seja, depende da molhabilidade para o caso de nucleação ocorrendo sobre a superfície de outra fase (LUBETKIN; BLACKWELL, 1988). O termo pré-exponencial  $C$  também depende da supersaturação, mas sua influência na taxa de nucleação é bem menor do que o termo exponencial e é comum ser considerado como uma constante (LUBETKIN, 2003).

A barreira energética para a nucleação em sistemas homogêneos (Tipo I) será maior se comparada à barreira energética para a nucleação heterogênea clássica e pseudo-clássica. Entende-se que superfícies ou gases presentes em cavidades podem catalisar a formação de um núcleo de bolha. Já a nucleação do tipo IV é considerada como não tendo uma barreira energética para ser vencida, já que a formação das bolhas se dá simplesmente pelo crescimento a partir de gases presentes em cavidades (JONES; EVANS; GALVIN, 1999).

Vachampambil e Einasrud (2018) estudaram termodinamicamente a energia para formação de núcleos para os diferentes mecanismos. Os autores demonstraram que a molhabilidade é um fator essencial para a barreira energética para a nucleação heterogênea ou pseudo-clássica. A depender do ângulo de contato, quando não há molhabilidade, os autores determinaram que

a barreira de energia para os mecanismos heterogêneos e pseudo-clássico é desprezível, favorecendo a evolução de gases sobre a superfície. Ao contrário, para um sistema completamente molhado, a barreira energética será tal que a nucleação homogênea será termodinamicamente mais favorável.

Durante a eletrólise, não está claro qual mecanismo normalmente prevalece na nucleação. Acredita-se que prevalecerá aquele com menor barreira energética. Porém, resultados experimentais sugerem que, durante a eletrólise, a molhabilidade do eletrólito com relação ao anodo cai significativamente (ZHU-XIAN; CHING-BIN; MING-JI, 2013) e pode levar a barreira energética para a nucleação necessária a níveis similares aos da nucleação clássica (LUBETKIN, 2003).

### **3.6.2. Crescimento**

O crescimento de uma bolha acontecerá a partir de um núcleo pré-existente. O crescimento se dá pelo transporte de massa do soluto dissolvido para a bolha pré-formada. Assim, a taxa de crescimento será uma função da difusão molecular para a interface das bolhas, da inércia do líquido, da viscosidade do eletrólito e da tensão superficial (JONES; EVANS; GALVIN, 1999).

A transferência de massa ocorre pela diferença de concentração de soluto na superfície da bolha e no eletrólito. É possível dizer que, sobre a superfície da bolha, a concentração de soluto é a concentração de saturação. Assim, para que o crescimento ocorra é necessário que haja supersaturação (ANGULO et al., 2020).

Jones et al. (1999) descrevem que muitos trabalhos experimentais relacionam o raio da bolha como uma função do tempo para o crescimento elevado à potência  $z$ , ou seja,  $R \sim t^z$ . São encontrados diferentes valores para o expoente  $z$ , mas na literatura é bastante aceita a função sugerida por Scriven (SCRIVEN, 1959; JONES; EVANS; GALVIN, 1999; MORENO SOTO, 2019), em que o raio da bolha pode ser escrito como:

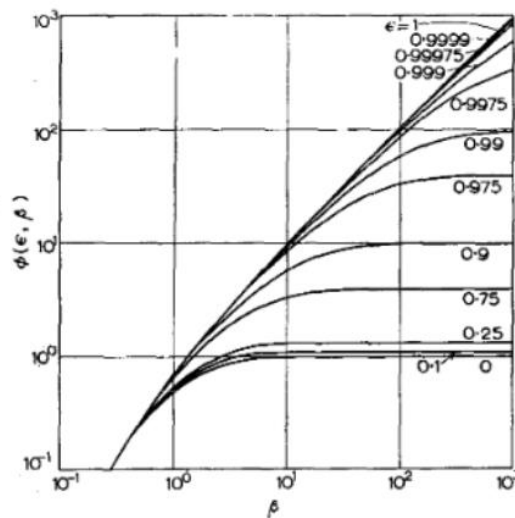
$$R = 2\beta\sqrt{D_S t_{rb} a} \quad (36)$$

Onde  $D_S$  é o coeficiente de difusão da molécula dissolvida, em  $m^2/s$ . e  $\beta$  é um parâmetro de crescimento adimensional. O valor de  $\beta$  pode ser determinado pelos dados publicados por Scriven, (Figura 12) em função do fator  $\phi\{\varepsilon, \beta\}$ , que é uma função da supersaturação da molécula no eletrólito:

$$\phi\{\varepsilon, \beta\} = \frac{\rho_L(C_o - C_{sat})}{\rho_G(\rho_L - C_{sat})} \quad (37)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_G}{\rho_L} \quad (38)$$

Figura 12 - Parâmetro  $\phi\{\varepsilon, \beta\}$  em função de  $\varepsilon$  e  $\beta$

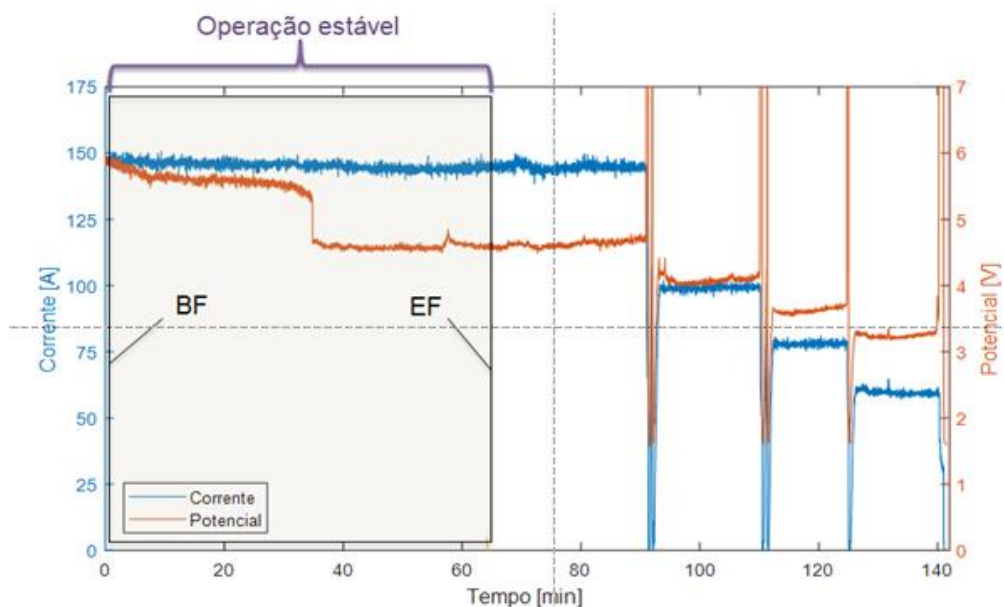


(Fonte: SCRIVEN, 1959)

## 4. Mecanismos do Efeito Anódico em célula de redução eletroquímica para produção de neodímio e didímio metálico

O IPT vem estudando tecnologias de redução de óxido de didímio em didímio metálico já há algum tempo (SILVA et al., 2017). Para a rota de redução eletroquímica, em que a redução ocorre em meio de uma mistura de sais fluoretos fundidos, observa-se a influência de parâmetros de processo na estabilidade operacional. Por exemplo, enquanto há alimentação de óxido, a redução eletroquímica geralmente ocorre de forma estável e sem efeitos anódicos. Quando não há alimentação de óxido, a atividade de óxido cai e a operação passa a ser instável, com sucessivos efeitos anódicos. Uma operação típica pode ser vista na Figura 13.

Figura 13 – Típica operação contínua de redução eletroquímica em função da alimentação de óxido de didímio (BF – início da alimentação de óxido; EF – fim da alimentação do óxido de didímio)

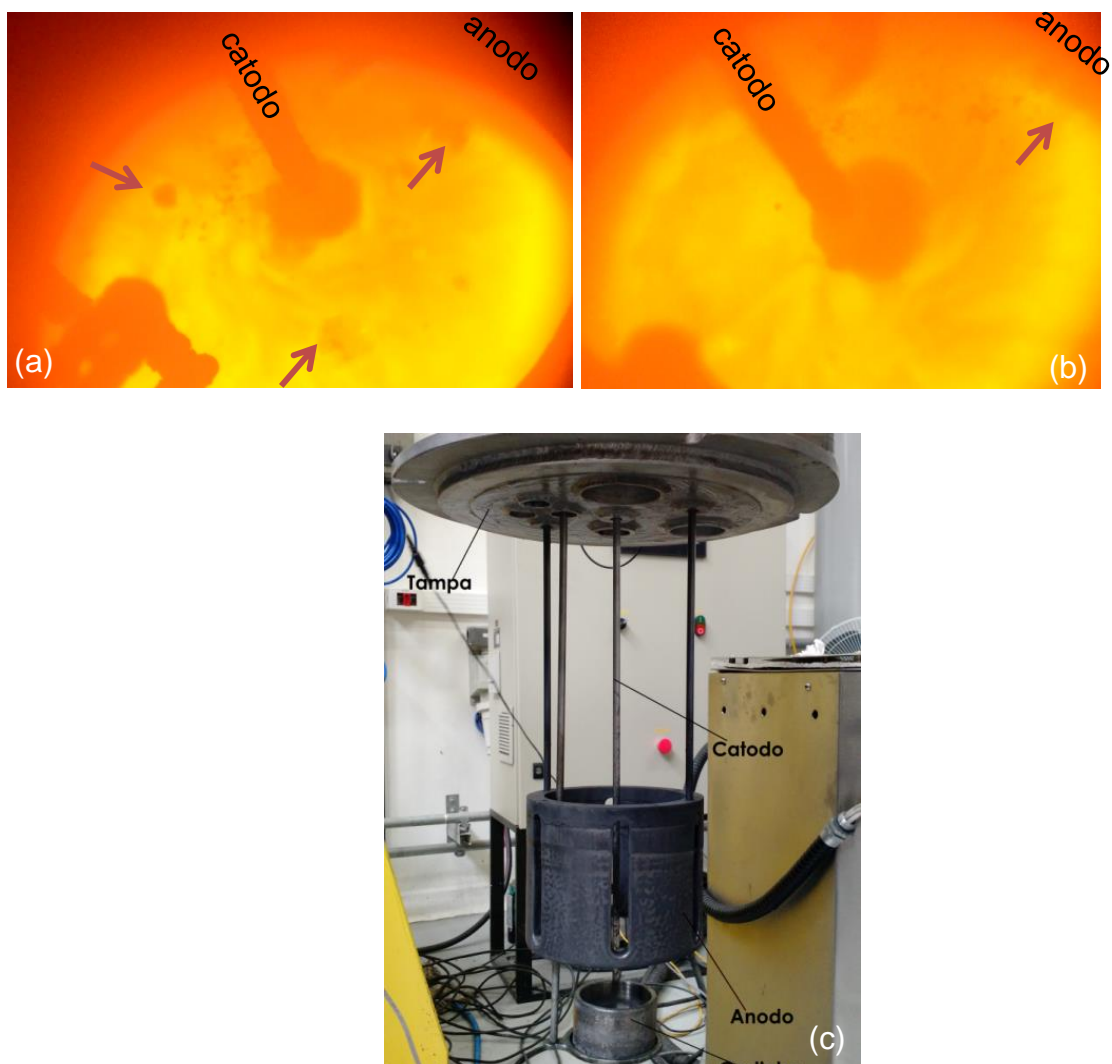


(Fonte: adaptado de Silva et al. 2017).



Observações visuais do ensaio sugerem alterações na formação de bolhas a depender da condição operacional. Em condições operacionais estáveis, são nítidas as bolhas que surgem na superfície do sal fundido na região do anodo. Em contrapartida, quando a operação é instável, as bolhas outrora nítidas deixam de ser e o que se observa é uma contínua evolução de bolhas muito menores, que formam uma nuvem vinda do anodo. Em condições instáveis observa-se também o aumento de potencial da célula. As imagens a seguir (Figura 14) foram obtidas durante as duas condições operacionais.

Figura 14 – Bolhas produzidas em condições operacionais (a) estáveis e (b) instáveis e (c) montagem dos eletrodos para ensaios eletroquímicos descrito em Silva et. al (2017)



(Fonte: O autor)

As bolhas são formadas no anodo (VOGT; THONSTAD, 2002a; VACHAPARAMBIL; EINARSRUD, 2018) via nucleação heterogênea (JONES; EVANS; GALVIN, 1999; LUBETKIN, 2003) e alterações podem ser consequência de mudanças de condições operacionais e de propriedades das bolhas. Por exemplo, a molhabilidade do eletrólito com relação ao anodo será alterada se houver alterações da tensão superficial, viscosidade e superfície do anodo (VOGT, 2012).

Conseqüentemente, bolhas de tamanhos diferentes terão comportamento fluidodinâmico diferente. Estas mudanças do comportamento fluidodinâmico podem refletir na operação da célula eletroquímica, tal como observou Vogt (1999a). Por fim, a dinâmica das bolhas e a concentração dos óxidos podem também refletir no potencial final e na estabilidade da operação (VOGT, 1999a, 2017).

Assim, nas próximas seções serão detalhados os estudos da formação da bolha no anodo e a sua influência na operação da célula eletroquímica de redução de neodímio e praseodímio. Primeiramente, será descrito o ensaio de voltametria cíclica para determinação da difusividade, parâmetro de alimentação do modelo de transferência de massa. Em seguida, será apresentado um modelo matemático que descreve a nucleação heterogênea das bolhas sobre a superfície do anodo e um modelo que estima o potencial da célula eletroquímica. No Apêndice A está descrita o ensaio e os resultados para os testes de molhabilidade do eletrólito em função da concentração de óxidos.

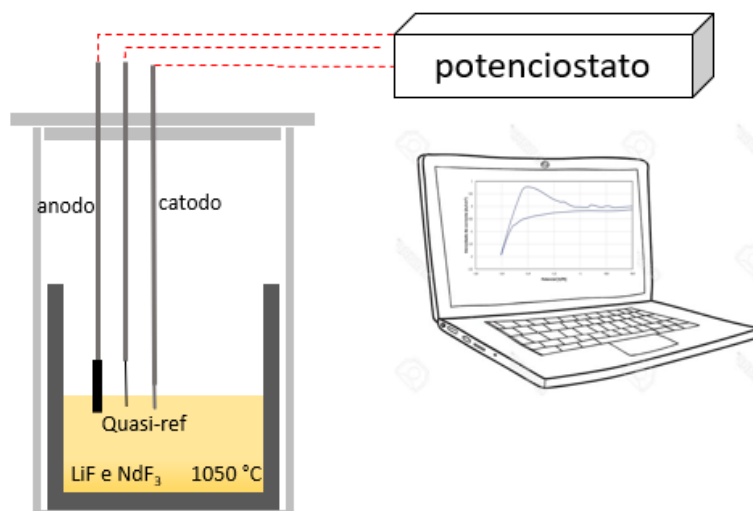
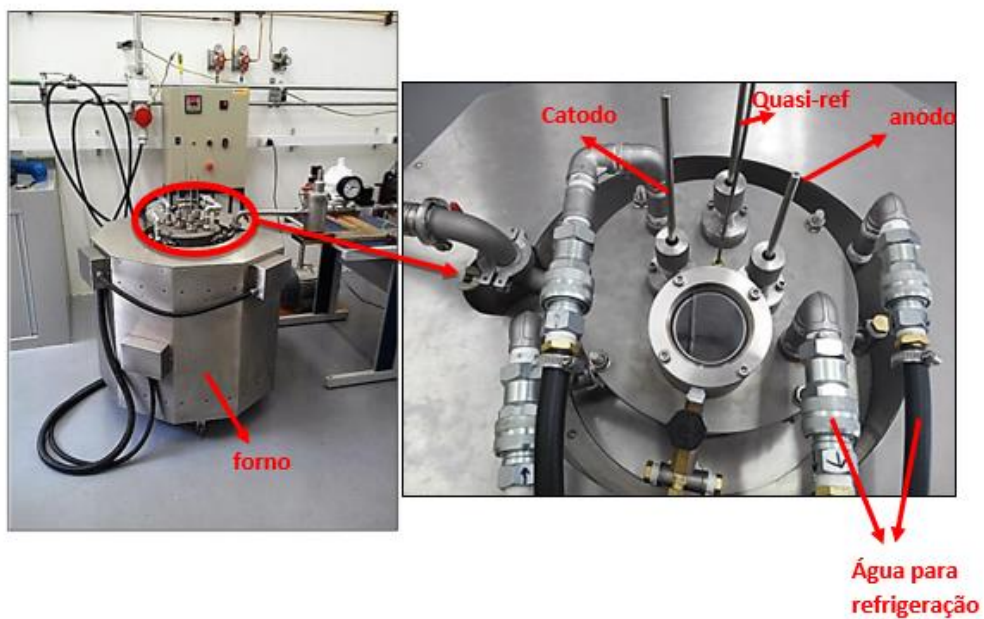
#### 4.1. Ensaio de voltametria cíclica

Esse ensaio teve como objetivo determinar o coeficiente de difusividade da espécie eletroquímica ativa na redução das terras raras. Para isso, foram utilizados os seguintes equipamentos e materiais:

- 1 Potenciostato modelo Versastat 3 (Princeton Applied Research);
- 1 Forno de aquecimento do tipo poço com resistências de carvão de silício;
- 1 retorta de Inconel 600 com tampa e camisa refrigerados a água;
- 1 cadinho de grafita de alta densidade Carbone Americana CA300 com 210 mm de diâmetro
- 1 catodo de molibdênio com diâmetro de 3 mm;
- 1 anodo de grafita com diâmetro de 10 mm;
- 1 fio de platina atuando como eletrodo Quasi-referência.
- 1 bomba de vácuo Pfeiffer, modelo D48.

Os eletrodos foram posicionados nas arestas de um triângulo equilátero, conforme a Figura 15.

Figura 15 – Conjunto forno e reator de voltametria cíclica.



(Fonte: adaptado de Silva et al. 2017)

Para esse ensaio, o eletrodo de trabalho foi o catodo, enquanto o anodo atuou como contra-eletrodo.

Primeiramente, foi preparada uma mistura de 2,5 kg de fluoreto de lítio (Shanghai China Lithium 99,9 %) e fluoreto de neodímio (Stanford Advanced Materials 99,5 %) na proporção mássica 77:23. A essa mistura, foram adicionados 75 g de óxido de didímio (HEFA Baotou 99,5 %) de modo a se obter 3 % em massa de óxido. Os sais foram postos em cadinho de grafite de alta densidade que, por sua vez, foi posto dentro da retorta de Inconel 600.

Fechada a retorta, foram realizadas três sequências de purga e adição de argônio, com o objetivo de remover todo o ar de dentro do equipamento. Na última purga, a retorta foi deixada sob vácuo, com a pressão absoluta ajustada a valores abaixo de 10 mbar.

A programação do forno foi ajustada para aquecimento em três patamares: 1) rampa de 10 °C/min até 540 °C e patamar de 700 min, 2) Rampa de 10°C/min até 800 °C e patamar de 120 min e 3) rampa de 10 °C/min até 1180 °C. A temperatura foi mantida constante até o final do ensaio. Entre o segundo e o terceiro patamares, adicionou-se argônio até pressão atmosférica a fim de se evitar excessiva evaporação dos sais após a fusão. Essa sequência de patamares teve como objetivo remover a umidade dos sais antes da fusão.

Após a temperatura do forno ter atingido 1180 °C, aguardou-se por aproximadamente 90 minutos até que a temperatura dos sais atingisse 1050 °C. A temperatura dos sais foi monitorada com termopar tipo K. Após a estabilização da temperatura, os eletrodos foram imersos na mistura de sais fundidos.

Para realizar os ensaios de voltametria cíclica, foi ajustada uma varredura de 0 a -2 V com relação à referência (platina) a uma taxa de 50 mV/s. Nesse teste inicial, foram realizados 4 ciclos.

Estudos anteriores (HAMEL; CHAMELOT; TAXIL, 2004; CVETKOVIĆ et al., 2021) sugerem que redução eletroquímica do neodímio é reversível. Para sistemas reversíveis, pode-se assumir que a difusão da espécie eletroativa é linear semi-infinita. Considerando-se inicialmente apenas a presença da espécie

oxidada, pode-se definir o pico de corrente em função da velocidade de varredura, temperatura, concentração da espécie eletroativa e coeficiente de difusividade, conforme equação de Randles-Sevcik (BARD; FAULKNER, 2001).

$$i_p = 0,4463nFAC_\infty \left( \frac{nFv_e D_0}{R_g T} \right)^{1/2} \quad (39)$$

Onde:

$i_p$  é o pico de corrente da redução da espécie eletroativa em A;

$n$  é o número de elétrons trocados durante a redução da espécie eletroativa;

$F$  é a constante de Faraday em C/s;

$A$  é a área do eletrodo de trabalho em cm<sup>2</sup>;

$C_\infty$  é a concentração da espécie eletroativa em mol/cm<sup>3</sup>;

$v_e$  é a velocidade de varredura, em V/s;

$D_0$  é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa

$R_g$  é a constante universal dos gases

$T$  é a temperatura em K.

A equação 39 foi utilizada, a partir dos dados experimentais, para determinar o coeficiente de difusividade adotado nesta tese.

## 4.2. Modelagem matemática

O modelo matemático tem como objetivo descrever a evolução das bolhas no anodo durante a redução eletroquímica do neodímio ou do didímio. Dado que a medida e observação das bolhas formadas durante a eletrólise é de difícil realização, o modelo foi desenvolvido de modo a se compararem as variáveis possíveis de medição, como o potencial da célula. Para desenvolver esse modelo, foram feitas as seguintes considerações:

- A nucleação e a taxa de crescimento ocorrem pela supersaturação (EINARSRUD; JOHANSEN, 2012);
- O efeito da convecção por gradiente de temperatura e a movimentação dos sais por forças magnetodinâmicas tem efeito desprezível para a movimentação das bolhas (HAAS et al., 2017);
- As bolhas são nucleadas sobre a superfície do anodo e, depois de formadas, se desprendem dessa superfície;
- As bolhas desprendidas estão em movimento próximo ao anodo e sua dinâmica na camada limite de difusão atrapalha a transferência de massa (SHIBATA, 1978).
- As bolhas, ao atingirem a superfície dos sais, desaparecem;
- O potencial por concentração no catodo é desprezível, em função da alta concentração de íons  $\text{NdF}^{6-}$  no eletrólito.

### 4.2.1. Cálculo da área ocupada pelas bolhas

O cálculo da área ocupada pelas bolhas depende da quantidade de gases formados na superfície devido às reações eletroquímicas. Para determinar esse volume de gases, pode-se fazer o balanço de massa do gás gerado no anodo em função da corrente aplicada no processo. Assim, dada uma corrente  $I$ , a taxa molar de elétrons  $\dot{n}_e$  pode ser definida como:

$$\dot{n}_e = \frac{I}{F} \quad (40)$$

Na reação eletroquímica, a taxa molar de elétrons está relacionada a redução do cátion de interesse e a taxa reduzida dependerá da valência e do grau de redução. Aqui, supõe-se que a espécie reduzida, neodímio e/ou o praseodímio, será reduzido até seu estado metálico. Assim, a taxa molar de gás formado de acordo com a equação global pode ser escrita como na equação 42.



$$\dot{n}_g = \frac{v_g}{v_{TR} \cdot n} \dot{n}_e \quad (43)$$

Onde  $v_{TR}$  e  $v_g$  na equação 42 são os coeficientes estequiométricos do metal reduzido  $x$  e do gás  $y$ , respectivamente.  $n$  é o número de elétrons participantes da reação. Substituindo a equação 40 em 42, pode-se escrever a relação da taxa molar de gás formado em função da corrente aplicada:

$$\dot{n}_g = \frac{v_g}{v_{TR} \cdot n} \frac{I}{F} \quad (43)$$

A vazão volumétrica de gás evoluindo do anodo pode ser obtida a partir da equação dos gases.

$$\dot{V}_{gas} = \frac{v_{gas}}{v_{TR} \cdot n} \frac{\eta I Z R_g T}{F P} \quad (44)$$

Onde,  $P$  é a pressão,  $R_g$  a constante dos gases,  $T$  a temperatura absoluta,  $Z$  o fator de compressibilidade e  $\eta$  é a eficiência de corrente, introduzida para representar a corrente efetiva participante da redução eletroquímica. A equação 44 pode ser dividida pela área total do anodo para ser reescrita em termos de densidade de corrente, tornando-se similar ao balanço de massa apresentado por Vogt (1999a):



$$\frac{\dot{V}_g}{A} = \left( \frac{v_g}{v_{TR}n} \right) \left( \frac{\eta j}{F} \right) \left( \frac{ZR_g T}{P} \right)^2 \quad (45)$$

Os gases formados pela reação anódica (equação 2) irão nuclear e crescer sobre a superfície do anodo. Enquanto as bolhas estiverem na superfície do anodo, elas ocuparão uma área de anodo que poderia estar disponível para a transferência eletrônica. A fração de área ocupada de anodo  $\Theta$  será uma relação da área total das bolhas  $A_b$  sobre a área do anodo  $A$ .

$$\Theta = \frac{A_b}{A} \quad (46)$$

Para uma determinada distribuição de tamanho de bolhas, a área de bolhas será descrita aqui em função do raio médio de todas as bolhas em um determinado instante de tempo  $R(t)$ . Assim, a relação 45 pode ser reescrita conforme a seguir:

$$\Theta = \frac{n_b \pi R(t)^2}{A} \quad (47)$$

Onde  $n_b$  é o número total de bolhas no instante de tempo  $t$ ;

A vazão de gases na região do anodo pode ser representada pela vazão das bolhas na região do anodo. Assim, é possível escrever:

$$\dot{V}_g = \frac{n_b V_b}{t_{rb}} \quad (48)$$

Onde

$V_b$  é o volume das bolhas para um determinado raio médio  $R(t)$ ;

$t_{rb}$  é o tempo de residência médio das bolhas próximas do anodo até saírem do eletrólito.

Substituindo as equações 47 e 48 na equação 45 e adicionado o termo  $f_g^3$ , é possível determinar a fração de área de anodo ocupada por bolhas pela equação 49:

$$\Theta = \frac{3t_{rb}}{4R(t)} \left( \frac{v_{gas}}{v_{TR}n} \right) \left( \frac{\eta J}{F} \right) \left( \frac{ZR_g T}{P} \right) f_g \quad (49)$$

#### 4.2.2. Cálculo do tempo de residência

Neste modelo, considera-se como tempo de residência de uma bolha o tempo que ela leva para nuclear e crescer na superfície do anodo até atingir um determinado raio crítico e o tempo que ela leva se deslocando próximo ao anodo até chegar a superfície do eletrólito. Estes dois eventos serão aqui descritos separadamente e o tempo total de residência será a somatória do tempo necessário para a nucleação e crescimento ( $t_{rba}$ ) e o tempo devido a dinâmica das bolhas próxima a superfície do anodo ( $t_{rbb}$ ). O tempo total de residência será descrito como a somatória do tempo desses dois eventos:

$$t_{rb} = t_{rba} + t_{rbb} \quad (50)$$

---

<sup>3</sup> Eficiência dos gases que se convertem em bolha sobre a superfície do anodo. Vogt (1999a) considera que parte dos produtos de reação que ocorrem no ramo anódico não é convertida inteiramente em bolhas. {Autor} determinou uma relação empírica para cálculo da eficiência dos gases e esta é uma função da área do anodo ocupada pelos gases:  $f_g = 0,55\Theta^{0,1} + 0,45\Theta^8$

#### 4.2.2.1. Tempo de residência devido à nucleação e à taxa de crescimento

Dado que os núcleos estão formados, o tempo da formação de uma bolha será definido pela sua taxa de crescimento. O mecanismo de crescimento de uma bolha consiste na produção dos gases devido às reações anódicas, como descrito em Vogt (2017) e representados nas equações 3, 4 e 5. As moléculas gasosas, inicialmente dissolvidas no eletrólito, deslocam-se por difusão até os núcleos para então serem incorporadas às bolhas ou aos bolsões presentes nas cavidades. O fluxo contínuo leva ao crescimento da bolha na cavidade até que ela atinja um determinado raio crítico e se destaque da superfície (JONES; EVANS; GALVIN, 1999).

Como descrito na revisão, o raio da bolha é uma função do tempo e a relação de Scriven (1959) é escrita como:

$$R = 2\beta\sqrt{D_S t_{rb} a} \quad (51)$$

No presente trabalho, a densidade do gás  $\rho_G$  é significativamente menor do que a densidade do eletrólito  $\rho_L$ , desta forma, o termo  $\varepsilon$  da equação 38 tende a se aproximar ao valor de 1. Assim, para descrição do algoritmo deste modelo, a partir da Figura 12 obteve-se, por simples regressão, a seguinte função para determinação do parâmetro de crescimento adimensional  $\beta$ .

$$\beta = \frac{1,152\phi^2 + 801,3\phi + 948}{\phi + 879,6} \quad (52)$$

A força motriz para o transporte das espécies formadas sobre a superfície do anodo para a região de crescimento da bolha é a supersaturação dessa espécie (SCRIVEN, 1959; JONES; EVANS; GALVIN, 1999; VOGT, 2017). Porém, o perfil de concentração das espécies será afetado pelas bolhas que estão crescendo na superfície do anodo (VOGT, 2017). A depender do raio das bolhas e a fração de anodo ocupada por elas, o transporte da espécie por difusão

será significativamente afetado, dado que a área real disponível para o transporte da espécie é menor do que o valor nominal. Vogt (2017) sugere que a supersaturação, definida pela diferença de concentração entre a superfície imediata do anodo (em saturação  $C_{sat}$ ) e a concentração da espécie dissolvida no eletrólito  $C_{g\infty}$  pode ser escrita como uma função da densidade de corrente aplicada<sup>4</sup>. A taxa de transferência de massa pode ser escrita como.

$$\eta \frac{I/A}{(v_{TR}n/v_{gas})F} \left(1 - \frac{2}{3}f_g\right) = k_b(C_{g\infty} - C_{sat}) \quad (53)$$

Onde  $k_b$  é o coeficiente de transferência de massa do produto. O coeficiente de transferência de massa deve considerar os mecanismos de transporte por difusão e pela convecção do meio. A partir de uma abordagem em que avalia os processos que ocorrem em uma micro área determinada de estudo, denominada microprocessos, e considerando que os mecanismos dos microprocessos são replicáveis para todo o processo, Vogt e Stephan (2015) avaliam a contribuição da microconvecção induzida pelo crescimento de uma bolha e pelo distúrbio causado por uma bolha que se desprende e passa a se movimentar e pela difusão induzida por distúrbios periódicos na concentração da camada limite. A correlação derivada deste trabalho (equação 54) foi utilizada aqui para determinar o coeficiente de transferência de massa.

$$Sh = 1,65Re_b^{0,5} Sc^{0,5} \Theta^{0,5} (1 - \Theta) \quad (54)$$

Onde os adimensionais Sherwood, Reynolds e Schmidt são respectivamente.

---

<sup>4</sup> A partir de revisão de dados experimentais disponíveis na literatura, o autor mostra que o raio crítico de bolhas formadas na superfície do eletrodo decresce com o aumento da densidade de corrente.

$$Sh = \frac{2Rk_b}{D_s} \quad (55)$$

$$Re_b = \frac{\rho_L v_b (2R)}{\mu_L} \quad (56)$$

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D_s} \quad (57)$$

Para  $\mu_L$  a viscosidade da fase líquida e  $v_b$  a velocidade da bolha. Aqui, a velocidade adotada de um microprocesso é a velocidade média de ascensão de uma bolha para um raio  $R$  médio. O cálculo da velocidade será discutido a seguir.

#### 4.2.2.2. Tempo de residência devido à dinâmica das bolhas próxima a superfície do anodo ( $t_{rb}b$ )

Supondo uma altura  $L$  de anodo imerso no eletrólito, bolhas serão formadas em diferentes posições do anodo. As bolhas formadas no topo do anodo chegarão mais rapidamente à superfície do eletrólito do que as bolhas formadas na posição mais baixa do anodo. Assim, cada bolha (i) terá seu próprio tempo de residência enquanto se desloca para a superfície  $t_{rb}b_i$ . Para uma determinada posição inicial da bolha  $y$  e uma velocidade média de bolha  $v_b$ , o tempo de residência pode ser definido como:

$$t_{rb}b_i = f(v_b, y) = \frac{y}{v_b} \quad (58)$$

Aplicando o teorema do valor médio à equação 58 e considerando  $f(v_b, y)$  uma função contínua, o tempo de residência médio pode ser descrito como:

$$t_{rb}b = \frac{1}{b-a} \int_a^b f(v_b, y) dy \quad (59)$$

Ou para a igual a zero e b a altura  $L$  de anodo imerso no eletrólito:

$$t_{rb}b = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{y}{v_b} dy \quad (60)$$

A integral definida de 60 resulta em:

$$t_{rb}b = \frac{1}{L} \frac{y^2}{2v_b} \Big|_0^L \quad (61)$$

E finalmente, o tempo de residência médio das bolhas enquanto se deslocam é

$$t_{rb}b = \frac{L}{2v_b} \quad (62)$$

A velocidade de ascensão das bolhas pode ser determinada a partir do balanço de forças aplicado em uma bolha em deslocamento em um meio contínuo, no caso aqui, o eletrólito líquido. O balanço de forças pode ser escrito como:

$$F_D = F_B \quad (63)$$

Onde  $F_D$  é a força de arraste para uma bolha em movimento enquanto  $F_B$  é a força de empuxo. A equação 63 pode ser escrita também na forma de seus componentes (TOMIYAMA et al., 1998):

$$C_D \frac{1}{2} \rho_L v_b^2 \pi R^2 = (\rho_L - \rho_G) g \pi \frac{4R^3}{3} \quad (64)$$

Rescrevendo a equação para a velocidade relativa:

$$v_b = \sqrt{\frac{8(\rho_L - \rho_G)gR}{3\rho_L C_D}} \quad (65)$$

Onde  $C_D$  é o coeficiente de arraste. Haas et al (2017) simularam o escoamento fluidodinâmico em uma célula de redução eletroquímica, obtendo resultados semelhantes para  $C_D$  calculado via equação de Tomiyama et al (1998) e Ishii et al (1979). No trabalho aqui descrito, será adotada a equação de Ishii et al (1979) (Equação 66), pois apesar dos resultados similares, o modelo com a equação de Ishii et al (1979) apresentou melhor desempenho para calcular valores máximos de  $\theta$ .

$$C_D = \max \left\{ \frac{24}{Re_b} (1 + 0,1Re_b^{0,75}), \min \left[ \frac{2}{3} \sqrt{Eo}, \frac{8}{3} \right] \right\} \quad (66)$$

Onde  $Eo$  é o número de Eötvös e é definido como razão das forças de empuxo com as forças devido à tensão superficial:

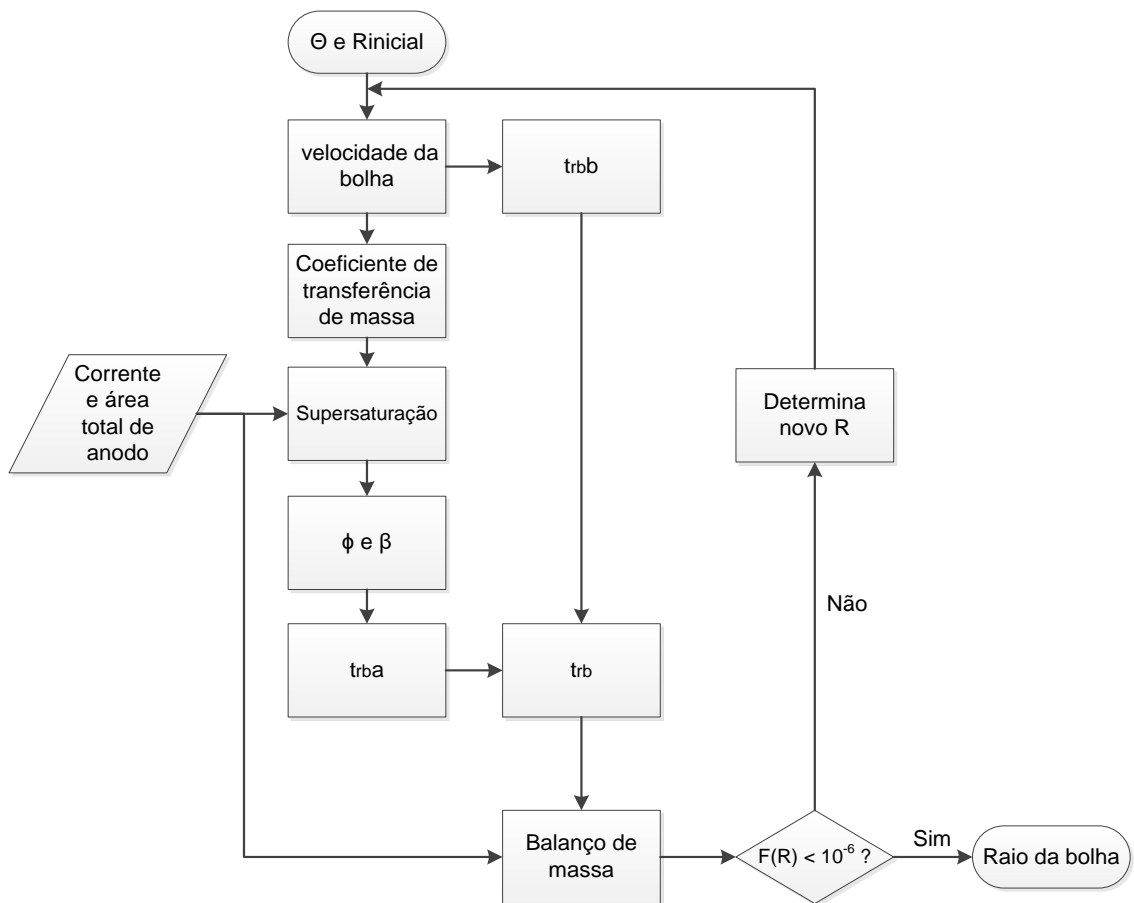
$$Eo = \frac{4g(\rho_L - \rho_G)R^2}{\gamma} \quad (67)$$

### 4.2.3. Metodologia para cálculo do tamanho da bolha.

A equação 48, derivada do balanço de massa dos gases e das bolhas, mostra que a determinação da fração de área ocupada é uma função do tamanho das bolhas formadas. O cálculo inverso também seria possível se conhecida a área de bolhas ocupadas. Neste caso, há dois graus de liberdade e apenas uma equação para a resolução deste problema. A informação para o cálculo de raio poderia ser obtida por outra forma, tal como pelo balanço populacional, mas para isso seria necessário estudar a taxa de nucleação em função dos sítios ativos e

cavidades, assim como a medição das bolhas formadas para descrição e validação. Porém, determinar estes parâmetros nas condições de processo na redução de neodímio e didímio seria complicado e não foi parte do escopo deste trabalho. Assim, os estudos aqui feitos foram parametrizados em função da área ocupada de anodo  $\Theta$  para, então ser estimado o tamanho médio das bolhas formadas no anodo durante a eletrólise. O Fluxograma a seguir apresenta o método de resolução do modelo apresentado anteriormente.

Figura 16 – Algoritmo para cálculo do raio da bolha a partir da fração de área do anodo.



(Fonte: O autor)



O algoritmo foi escrito em Python 3.8 e consiste em calcular o raio a partir de um valor de fração de área de anodo  $\theta$  pré-determinado e um valor inicial para o raio da bolha. Primeiramente, com o raio inicial calcula-se a velocidade das bolhas através das relações 64 e 65, em seguida, a velocidade é utilizada para o cálculo do tempo de residência devido à dinâmica da bolha  $t_{rb,b}$  (Equação 62) e o coeficiente de transferência de massa  $k_b$  (Equação 54). Com informações de corrente e área total do anodo, determina-se a supersaturação e os parâmetros  $\phi$  e  $\beta$  (Equações 37 e 38) para então calcular o tempo de residência devido à taxa de crescimento  $t_{rb,a}$  (Equação 51). Dado o tempo de residência total da bolha  $t_{rb}$  (Equação 50), é possível calcular o balanço de massa via equação 49. A função  $F(R)$  representa a subtração dos termos do lado esquerdo e do lado direito da equação 49. Se maior do que  $10^{-6}$ , define-se um novo valor para  $R$  a sequência de operação descrita se repete até que se encontre um valor de  $R$  que atenda o critério de convergência.

Para solução iterativa do sistema de equações representadas na Figura 16, utilizou-se a função *fsolve* do pacote Scipy para Python, cujo objetivo é calcular a raiz de sistema de equações não lineares. O método utilizado pela função foi o *Powell hybrid* descrito por Moré et al (1980).

#### 4.2.4. Cálculo do potencial da célula.

O cálculo do potencial da célula teve como base a equação 30 apresentada na revisão bibliográfica. Para aproximar o resultado calculado ao medido na célula eletroquímica, foram adicionadas à equação as perdas ôhmicas devido à passagem de corrente pelas hastes dos eletrodos, conforme a equação 68.

$$E_{cel} = E + \eta_{c,anodo} + \eta_{diff,anodo} + \Delta\Phi - \eta_{c,catodo} + \Delta\Phi_{anodo} + \Delta\Phi_{catodo} \quad (68)$$

A alteração do potencial da célula devido à formação dos gases irá alterar principalmente o potencial de equilíbrio, devido à reação de consumo de fluoreto

de neodímio ou de óxido de neodímio, e o potencial de concentração no anodo, devido à formação das bolhas sobre essa superfície. O aumento desse potencial é uma função da área de anodo ocupada pelas bolhas  $\theta$ .

#### 4.2.4.1. Potencial de circuito aberto E

O potencial de circuito aberto é calculado a partir da equação de Nernst, apresentada na revisão bibliográfica (Equação 18). Considerando a equação global de neodímio metálico (Equação 41) para TR = Nd, a equação de Nernst para este sistema é:

$$E = E^0 - \frac{R_g T}{nF} \ln \frac{a_{Nd}^2 \cdot a_{CO}^3}{a_{Nd_2O_3} \cdot a_{Nd}^3} \quad (69)$$

Para os componentes que estão em outra fase, tal como Nd, C e CO, considera-se as atividades igual a 1. Assim, o potencial de circuito aberto será definido como:

$$E = E^0 - \frac{R_g T}{nF} \ln \frac{1}{a_{Nd_2O_3}} \quad (70)$$

Na literatura não é possível encontrar correlações para o coeficiente de atividade do óxido de neodímio em mistura de fluoretos de neodímio e praseodímio. A opção sugerida por Liu et al (2001) APUD Vogel e Friedrich (2017) simplifica a atividade para uma relação entre a concentração do óxido e a concentração de saturação do óxido, assim, a equação 70 será reescrita como:

$$E = E^0 - \frac{R_g T}{nF} \ln \left( \frac{1}{C_{Nd_2O_3} / C_{sat_{Nd_2O_3}}} \right) \quad (71)$$

#### 4.2.4.2. Potencial por queda ôhmica

O potencial devido à queda ôhmica representa a resistência do meio eletrólito para o transporte de cargas, como discutido na seção 3.5.3. Este

potencial pode ser calculado pela equação 23 a partir do cálculo da resistência (equação 24). Uma configuração clássica de células eletroquímicas de redução de neodímio e praseodímio consiste em um catodo metálico cilíndrico concêntrico a um anodo cilíndrico de grafita. Para esta configuração, a área de transporte de massa irá variar com relação a distância  $x$  entre os eletrodos. Neste caso, esta área poderá ser escrita como  $A(x) = 2\pi Lx$ . Substituindo em 24 e considerando que a distância varia entre o diâmetro do catodo  $D_c$  e o diâmetro interno do anodo  $D_a$ , tem-se que:

$$R_{el} = \rho_{el} \int_{D_c}^{D_a} \frac{dx}{2\pi Lx} \quad (72)$$

Dado que a altura  $L$  do anodo é constante, a integração da equação 72 resultará em:

$$R_{el} = \frac{\rho_{el}}{2\pi L} \ln\left(\frac{D_a}{D_c}\right) \quad (73)$$

Substituindo na equação 23, o potencial devido a queda ôhmica poderá ser escrito como:

$$\Delta\Phi = \frac{\rho_{el}}{2\pi L} \ln\left(\frac{D_a}{D_c}\right) I \quad (74)$$

Sabendo que a resistividade é o inverso da condutividade elétrica, a equação 74 é calculada a partir da condutividade do eletrólito disponível em Hu et al (2008).

$$s_{el} = -2,111 + 0,005323 * (T - 273,15) + 0,0322P_{LiF} - 0,1026P_{Nd_2O_3} \quad (75)$$

Onde T é a temperatura em Kelvin e  $P_{LiF}$  e  $P_{Nd_2O_3}$  são as concentrações de LiF e Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em porcentagem.

#### 4.2.4.3. Sobrepotencial anódico

Como descrito na seção 3.5, o sobre potencial anódico será afetado significativamente a depender dos gases gerados no anodo e da concentração de óxido no eletrólito (equações 32 e 33). Estas equações demonstram a limitação de potencial devido à transferência de massa das espécies gasosas e eletroativas na região anódica. Assim, faz-se necessário a determinação do coeficiente de transferência de massa para estas espécies.

Aqui será adotada uma simplificação. Não estão disponíveis na literatura informações do coeficiente de difusão mássica destas espécies no meio aqui estudado. A provável espécie eletroativa oxidando no anodo é o íon oxifluoreto [NdOF<sub>5</sub>]<sup>4+</sup>, como descrito por Stefanidaki (2001), e dados estão indisponíveis na literatura. Assim, para o modelo aqui apresentado será considerado que o coeficiente de difusão determinado para a espécie em redução no catodo é o mesmo para a espécie eletroativa no anodo. Adicionalmente, apesar do coeficiente de difusão do produto gasoso não ser necessariamente igual ao da espécie eletroativa (VOGT; STEPHAN, 2015), será adotado aqui o mesmo valor. Assim, o valor de  $k_b$  calculado pela equação 54 será utilizado em ambas as equações 32 e 33.

Dado que  $k_b$  já contém em seu termo a influência da fração de área de anodo ocupada por bolhas  $\theta$ , esta variável não aparecerá na equação 32 e no segundo termo logarítmico da equação 33:

$$\eta_{diff,anodo} = \frac{R_g T}{nF} \ln \left[ 1 + \frac{v_{gas}}{n} \frac{I}{AFk_b C_{sat}} \right] \quad (32)$$

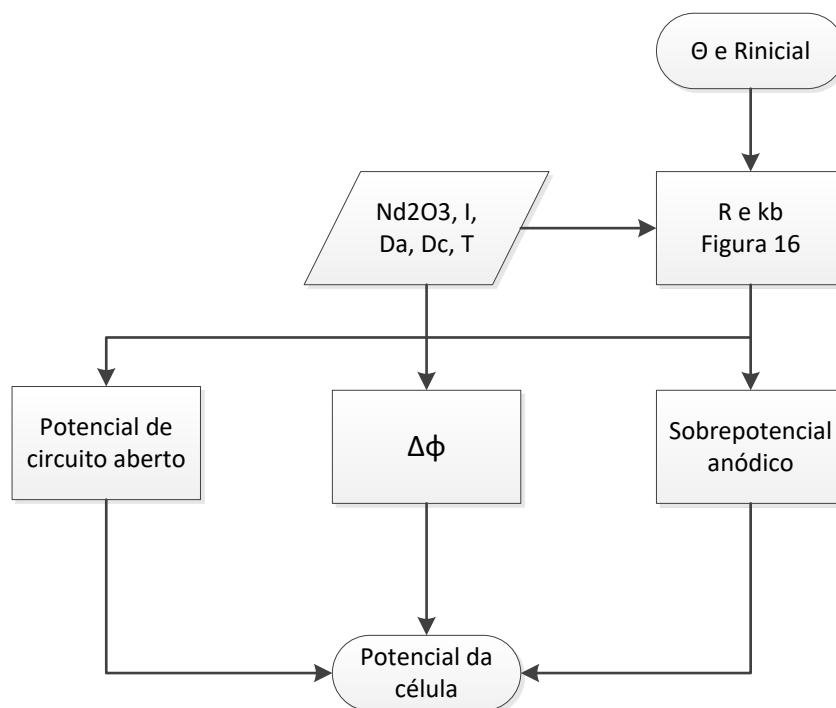
$$\eta_{c,anodo} = \frac{R_g T}{\alpha F} \left[ \ln \left( \frac{I}{A(1-\Theta)j_0} \right) - \ln \left( 1 - \frac{v_{Nd_2O_3}}{v_e} \frac{I}{F k_b A C_{Nd_2O_3}} \right) \right] \quad (33)$$

A somatória das equações 32 e 33 define o sobrepotencial anódico. Para o catodo, considera-se que é constante e igual a 0,1 V, tal como adotado por Vogel e Friedrich (2017).

#### 4.2.4.4. Metodologia para cálculo do potencial da célula

O cálculo do potencial da célula eletroquímica terá como base a somatória dos termos da equação 68. O Fluxograma a seguir exemplifica o algoritmo desenvolvido.

Figura 17 - Algoritmo para cálculo do potencial da célula eletroquímica.



(Fonte: O autor)

O algoritmo consiste no cálculo do raio e do coeficiente de transferência de massa a partir de uma fração de área de anodo ocupada por bolhas pré-determinada. O cálculo é feito como descrito na Figura 16. Em seguida, estes dados são utilizados para calcular o sobrepotencial anódico conforme equações 32 e 33. São calculados também o potencial de circuito aberto  $E$  (equação 71) e o potencial devido a queda ôhmica (equação 74), dependente da corrente aplicada  $I$  e da distância entre o catodo e o anodo. Por fim, estes dados são utilizados para cálculo do potencial da célula eletroquímica.

### **4.3. Nucleação de bolhas**

A teoria para cálculo da taxa de nucleação de bolhas em sistemas heterogêneos ainda não é completamente desenvolvida e diferenças entre os resultados teóricos e práticos, principalmente quanto a supersaturação para a nucleação, são comuns na literatura, podendo ser de mais de duas ordens de grandeza, (LUBETKIN, 2003). Mesmo a literatura mais recente ainda não apresenta novas metodologias para cálculo (VACHAPARAMBIL; EINARRSRUD, 2018; ANGULO et al., 2020) apesar da contribuição de Vachaparambil e Einarrsrud (2018) para compreensão do mecanismo de nucleação. Para nucleação acontecendo sobre uma superfície, tal como anodo, o mecanismo de nucleação é fortemente dependente da molhabilidade. Para o caso de nucleação pseudo-clássica (Item 3.6), poderá variar entre homogêneo, quando o ângulo de contato é igual a  $180^\circ$  (molhabilidade total) para simplesmente heterogêneo, quando o ângulo de contato for igual a  $0^\circ$  (não há molhabilidade).

Pela teoria clássica, a equação 35 apresentada na revisão bibliográfica relaciona a energia de ativação para a formação de bolhas. Porém, se o mecanismo de formação for pseudo-clássica ou não-clássica, a equação 35 pode não ser adequada para representar a nucleação (JONES; EVANS; GALVIN, 1999).

Para redução eletroquímica de didímio, não se encontra na literatura sobre o mecanismo de formação que representa a nucleação das bolhas no

anodo. De fato, essas informações são escassas até na literatura de estudos eletroquímicos para redução de alumínio. Einarrsud e Johansen (2012) adotou uma abordagem não-clássica para o seu modelo, mas como discutido no item 3.6, a baixa molhabilidade durante a eletrólise pode levar a nucleação de acordo com os mecanismos clássicos.

Para estudar e tentar entender a formação de bolhas se considera que a formação de bolhas pode ocorrer por mais de um mecanismo. Quando necessário, para melhor visualizar o efeito de diferentes parâmetros na nucleação, será utilizada a proposta de Lubetkin (2003). Para nucleação via mecanismo clássico.

$$J = C \exp\left(\frac{-16\pi\gamma^3\Phi(\vartheta)}{3kT(SP)^2}\right) \quad (76)$$

Onde  $S$  é a supersaturação e  $S = \frac{c_{g\infty}}{c_{sat}} - 1$  e  $\Phi(\vartheta)$  é uma relação para o ângulo de contato  $\Phi(\vartheta) = \frac{1}{4}(1 + \cos\vartheta)^2(2 - \cos\vartheta)$ .  $C$  foi definido como 100.

Tal como discutido por Jones et al (1999) e Lubetkin (2003), a supersaturação se mostra mais difícil de acontecer. Aqui, a nucleação é observada para saturações em ordem de grandeza superiores a  $10^3$ . Neste trabalho será adotado o valor de  $10^5$ . Este valor será adotado apenas para clareza das curvas geradas, sem prejuízo ao que será discutido qualitativamente. Considera-se que a supersaturação varia tal como a equação 52.

Dadas as incertezas quanto ao mecanismo e a representação numérica da nucleação, este trabalho não tem a pretensão de adotar a taxa de nucleação calculada pela equação 76 para predição das bolhas. Aqui será utilizada apenas de forma comparativa, para avaliar as tendências a partir de alterações dos parâmetros. Os parâmetros aqui avaliados serão concentração de óxido de neodímio e fluoreto de lítio, viscosidade, tensão superficial e molhabilidade.

## **4.4. Resultados**

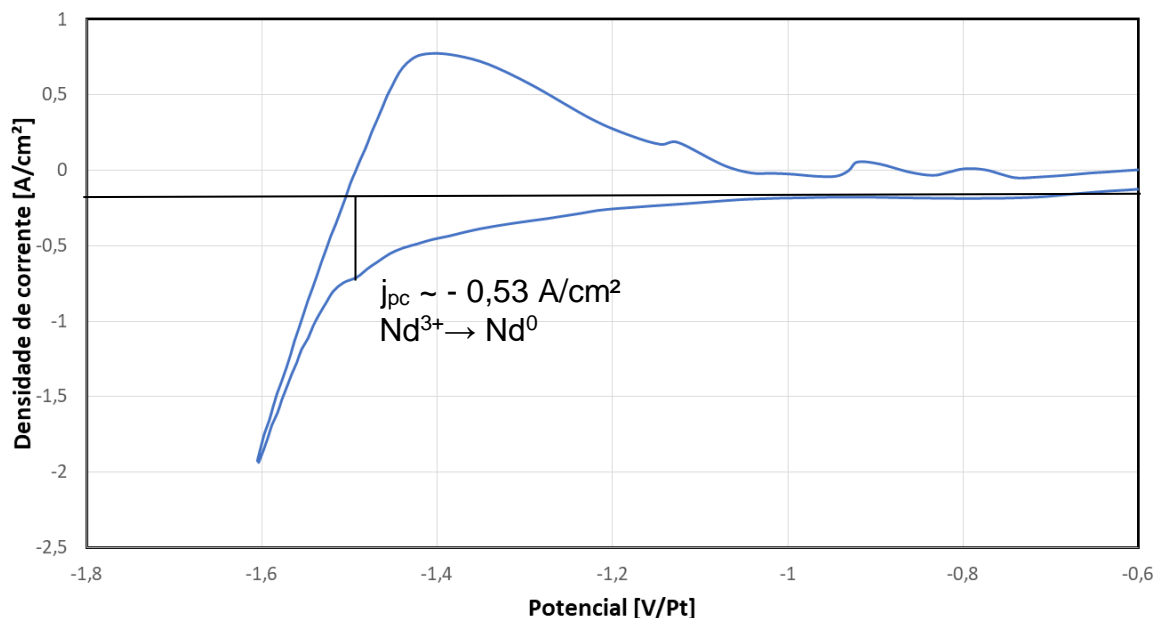
Nesta seção são apresentados os resultados obtidos a partir das atividades descritas nos itens anteriores. Será apresentado o coeficiente de difusão da espécie eletroativa obtido a partir de ensaio de voltametria cíclico. Este parâmetro será adotado no modelo matemático apresentado nesta tese. Em seguida, o item 4.4.2 apresentará e discutirá os resultados do modelo que descreve a evolução das bolhas. Será discutido o efeito do tamanho das bolhas em função da área ocupada do anodo para, em seguida, discutir o efeito da área de anodo ocupada no potencial da célula eletroquímica. Por fim, serão discutidos os mecanismos que podem levar à alteração do tamanho de bolhas e como isso pode afetar o processo eletroquímico.

### **4.4.1. Coeficiente de difusão mássica**

O ensaio de voltametria cíclica foi realizado de acordo com os parâmetros descritos na seção 4.1. A área do catodo imersa foi de aproximadamente 0,5 cm<sup>2</sup>, enquanto a área do anodo foi de aproximadamente 2 cm<sup>2</sup>. A Figura 16 apresenta resultado da voltametria com 20 ciclos realizados.



Figura 18 – Voltamograma cíclico do sistema LiF-NdF<sub>3</sub> com adição de 3 %m/m de Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com velocidade de varredura de 50 mV/s. Eletrodo de trabalho = Mo (Potencial vs densidade de corrente)



(Fonte: O autor)

A redução do óxido de neodímio em neodímio metálico foi observada em potencial na faixa de -1,5 V/Pt. O potencial calculado para a reação global foi calculado em -1,45 V<sup>5</sup> à temperatura de 1050 °C. Os valores são próximos, mas uma simples comparação pode levar a uma falsa interpretação dos resultados. Primeiramente, é necessário considerar que o valor de -1,5 V/Pt foi determinado com relação ao eletrodo de referência que é de platina. Nesse caso, a diferença de potencial se refere à reação no catodo representada somente pela equação 2. Em segundo, a platina em sais fundidos deve ser considerada um eletrodo quasi-referência, pois o equilíbrio das reações em sua superfície não é

---

<sup>5</sup> A equação global é determinada a partir das reações 2 a 5 e o potencial foi determinado a partir do software termodinâmico FACTSAGE 7.0

plenamente atingido. Em terceiro, deve-se considerar a perda ôhmica devido à distância entre os eletrodos.

Os resultados de voltametria apresentaram apenas um pico de redução. Ao que tudo indica, a redução ocorreu em apenas um passo, ou seja, a redução foi de  $\text{Nd}^{3+}$  diretamente para  $\text{Nd}^0$  (HAMEL; CHAMELOT; TAXIL, 2004) sem passar pela valência intermediária  $\text{Nd}^{2+}$ , tal como observaram Cvetkovic et al (2020). Assim, considera-se a transferência de 3 elétrons na redução observada no pico de corrente a -1,5 V/Pt.

O pico de densidade de corrente observado em -1,5 V/Pt é de aproximadamente  $0,53 \text{ A/cm}^2$ . Assim, considerando que a redução é processo reversível, o coeficiente de difusão foi determinado em  $9,91 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  a partir da equação 38 de Randles-Sevcik (BARD; FAULKNER, 2001).

#### **4.4.2. Modelo de evolução de bolhas**

Nesta seção será apresentada a influência do tamanho de bolhas na resposta do modelo para cálculo do potencial da célula. Primeiramente, se relacionará a fração de área do anodo ocupada pelas bolhas  $\theta$  com o potencial da célula eletroquímica para, em seguida, relacionar a influência do diâmetro médio das bolhas formadas em relação à fração de área ocupada pelo anodo.

#### **4.4.3. Fração de área de anodo ocupada pelas bolhas em função do raio de bolha**

A partir da metodologia apresentada na Figura 16, foi calculado o raio da bolha para frações de área ocupadas. Para isso, considerou-se uma eficiência de corrente de 70 %. Para os cálculos de bolha, considerou-se a célula eletroquímica do IPT (SILVA et al., 2017) com a configuração e condições utilizadas conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – dados para cálculo do tamanho das bolhas

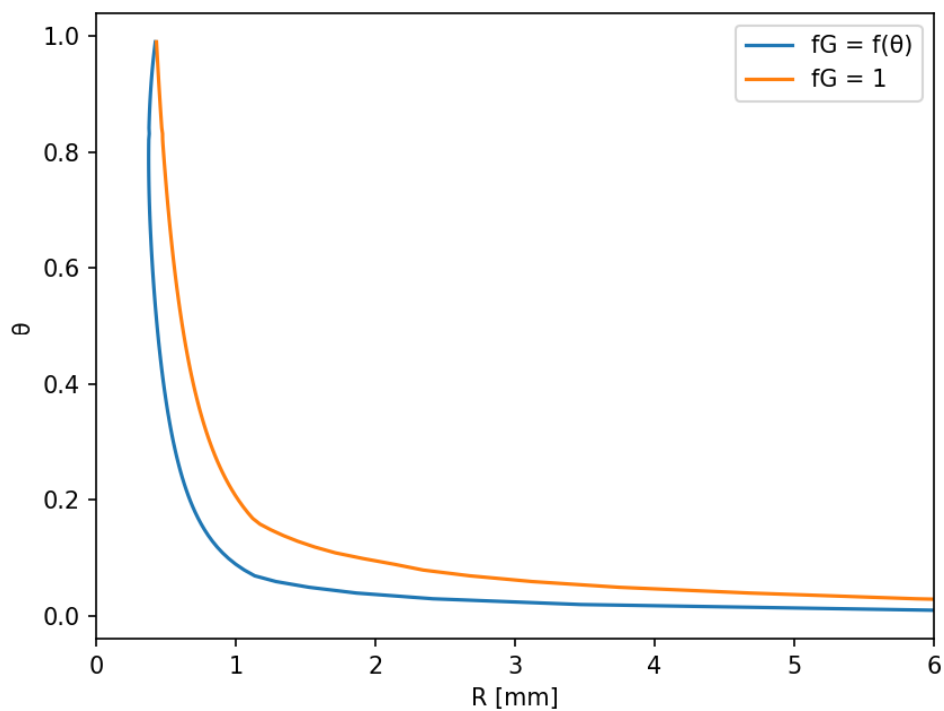
Dados da célula eletroquímica

Diâmetro de anodo	0,12	m
Anodo Imerso	0,1	m
Diâmetro do catodo	0,00635	m
Catodo imerso	0,1	m
Corrente	150	A

Propriedades

$\rho_L$	4040	kg/m <sup>3</sup>	Hu et al, 2010
$\mu_L$	4,95x10 <sup>-3</sup>	Pa.s	Haas et al (2017)
$D_0$	9,9x10 <sup>-9</sup>	m <sup>2</sup> /s	
$s_{el}$	Equação 75	S/m	Hu et al (2008)

Figura 19 – Área de anodo ocupada em função do diâmetro médio da bolha



(Fonte: O autor)

A Figura 19 compara o cálculo do tamanho médio das bolhas geradas considerando que parte dos produtos de reação não é convertida inteiramente em bolhas ( $f_g = f(\theta)$ ) e para quando a eficiência de conversão é total ( $f_g = 1$ ). Para ambos os casos, o tamanho da bolha está relacionado ao aumento de área de anodo ocupada. O aumento é significativo para diâmetros de bolha menores do que 1 mm. Acredita-se que esse aumento se deva a dois motivos:

1. Quando o raio das bolhas diminui, a área superficial aumenta, ocupando maior espaço na superfície do anodo;
2. Quando o raio de bolhas diminui, a velocidade de ascensão também diminui, aumentando o tempo de residência no banho e conseqüentemente, o número de bolhas por tempo na superfície do anodo.

A não linearidade dessa resposta se deve principalmente pelo motivo 2, haja vista que a velocidade e o coeficiente de arraste não são lineares com relação ao diâmetro das bolhas.

A Figura 19 apresenta que o raio de bolhas tende a ser maior para eficiência total de gases em bolhas. Isso se deve a uma maior quantidade de gases disponíveis para formação das bolhas, levando a um maior crescimento e a uma quantidade maior de bolhas, ocupando área de anodo similar às bolhas menores para quando os gases não são completamente convertidos em bolhas. Nota-se que há um leve aumento do diâmetro das bolhas, para  $f_g = f(\theta)$ , quando a fração de área ocupada é maior do que 0,95. O raio calculado se aproxima daquele calculado para quando  $f_g = 1$ . Isso se deve à função para  $f_g$  tender a 1 quando a fração de área ocupada tende a 1. De fato, pela relação de barreira energética discutida por Vachambaril e Einarsrud (2018), é possível inferir que, quando há concentração alta de fase gasosa, a barreira de energia de nucleação poderá ser menor ou nula, facilitando a nucleação e crescimento dos gases naquela região. Para estes casos, há tendência de as bolhas evoluírem para uma camada contínua de gases (VOGT, 1999a; ZHU-XIAN; CHING-BIN; MING-JI, 2013).

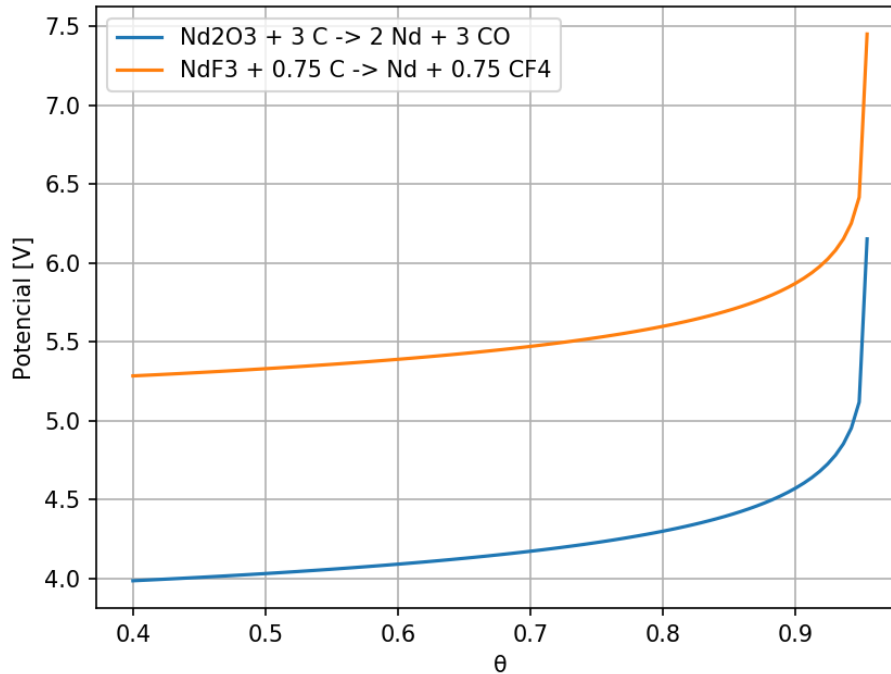
#### 4.4.4. Potencial da célula eletroquímica em função de $\theta$

O cálculo de potencial da célula foi feito a partir da metodologia descrita na Figura 17. Além das informações disponíveis na Tabela 1, para o cálculo do potencial da célula utilizou-se das informações disponíveis na Tabela 2. A avaliação foi feita para a redução do óxido de neodímio e para a redução do fluoreto de neodímio, para um potencial de -2.75 V (determinado pelo software de simulação termodinâmica FactSAGE 6.1 para temperatura de 1050 °C (VOGEL et al., 2017)). A Figura 20 apresenta os resultados obtidos pelo modelo.

Tabela 2 – Dados para avaliação do modelo de cálculo de potencial

$n$	3		Hamel et. al., 2004
$R$	8.314		
$F$	96485.33	s A/mol	
$j_0$	1000	A/m <sup>2</sup>	Vogel e Friedrich, 2017
$C_{sat}$	100	mol/m <sup>3</sup>	Vogel e Friedrich, 2017
$\alpha$	0.5		Liu et al., 2003

Figura 20 – potencial da célula em função da área ocupada pelo anodo para a redução do óxido de neodímio (3 %) e para a redução do fluoreto de neodímio.



(Fonte: O autor)

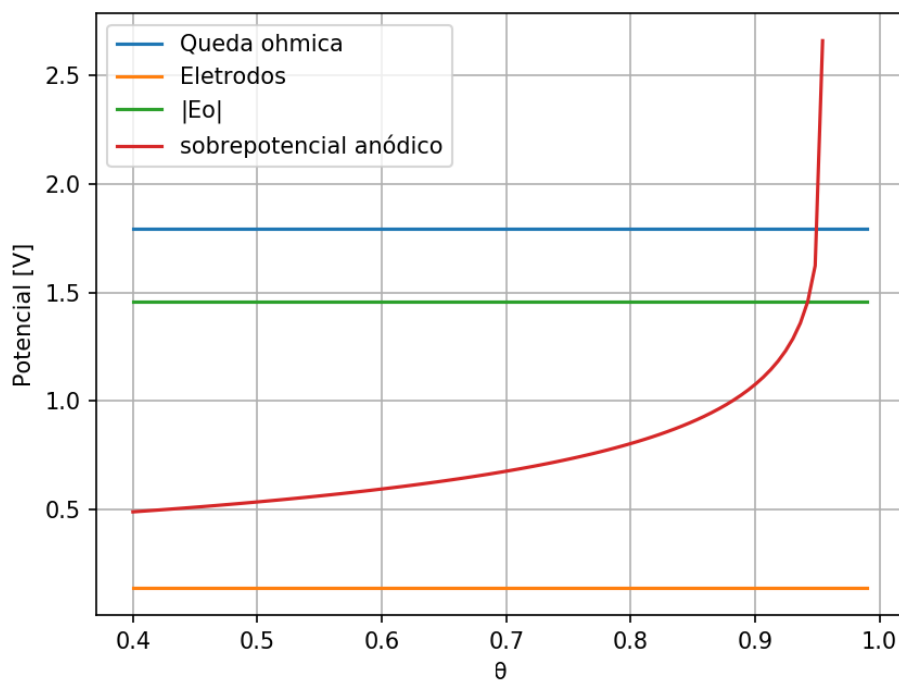
Os resultados da Figura 20 mostram que, para ambas as reações, o aumento do potencial em função da fração de área de anodo ocupada é aproximadamente linear até 80 % de área ocupada. Acima desse valor, o aumento passa a ser exponencial, com uma súbita elevação a partir de 95 %. Esses resultados corroboram com o observado durante os ensaios de eletrólise. Na ausência de óxido, o potencial da célula aumenta gradativamente até que, entre 5,5 e 6 V, o potencial aumenta drasticamente atingindo o potencial limite da fonte de corrente contínua (20 V). Esse aumento repentino de potencial é definido como efeito anódico e é descrito na literatura para células de redução de alumínio (THONSTAD et al., 2011; ZHU-XIAN; CHING-BIN; MING-JI, 2013).

A diferença de potencial entre as reduções do óxido e o fluoreto de neodímio é de 1,33 V. Acredita-se que a operação na condição de redução de

fluoreto de neodímio não seja possível e que o potencial de eletrodo padrão será determinado pela média proporcional à taxa das duas reações. Logo, para uma condição em que há pouco óxido no banho e esteja ocorrendo a redução do fluoreto de neodímio, espera-se que o potencial da célula fique entre as duas curvas apresentadas na Figura 20.

Observa-se que o efeito anódico ocorre antes que ocorra a completa ocupação do anodo por bolhas. O aumento repentino ocorre para quando a área ocupada de anodo é 95 %. Para entender o aumento do potencial, a Figura 21 apresenta a contribuição dos termos da equação 68 para a composição do potencial da célula.

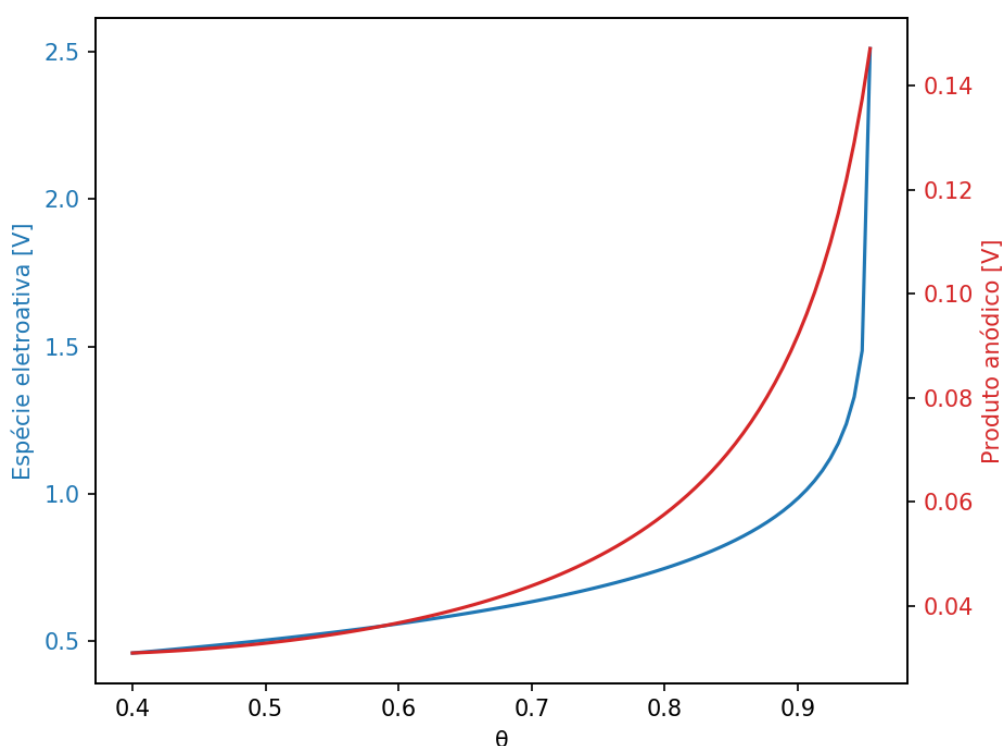
Figura 21 – Contribuições ao potencial da célula eletroquímica em função da área ocupada pelo anodo para concentração de óxido de neodímio de 3 %.



(Fonte: O autor)

Evidentemente, tal como a descrição do modelo, o aumento repentino do potencial se dá pelo aumento do sobrepotencial anódico em função da área de anodo ocupada. A informação adicional que a Figura 21 traz está relacionada à contribuição de cada termo. Para  $\theta < 0,9$ , a principal contribuição ao potencial da célula está relacionada à queda ôhmica, seguida pelo potencial de circuito aberto. O potencial relativo aos materiais dos eletrodos é significativamente menor se comparado aos outros termos. O sobrepotencial anódico aumenta à medida que a fração de área de anodo ocupada por bolhas aumenta e passa a ser a contribuição principal apenas no momento do efeito anódico. Pelo desenvolvido por Vogt e Thonstadt (2002b), a contribuição para o sobrepotencial anódico se dá pela evolução dos gases no anodo e pela transferência de massa dos íons eletroativos até o anodo. A Figura 22 apresenta a contribuição desses dois fenômenos para o sobrepotencial anódico.

Figura 22 – Sobrepotencial anódico devido à transferência das espécies eletroativas (equação 33) e ao produto anódico (equação 32).



(Fonte: O autor)



A contribuição do sobrepotencial devido à transferência das espécies é significativamente maior do que a contribuição devido aos produtos anódicos. O sobrepotencial devido à transferência das espécies constitui 90 a 95 % do sobrepotencial anódico total. Ambos sobrepotenciais aumentam devido à maior área de anodo ocupada. Porém, a contribuição para o aumento súbito do sobrepotencial e, conseqüentemente, do potencial da célula eletroquímica, é devido à transferência da espécie eletroativa. Isso mostra que o aumento repentino do potencial no efeito anódico é um problema de transferência de massa, causado pelo aumento de gases que ocupam o anodo.

Contudo, pode ser precipitado concluir que o mecanismo de aumento abrupto está apenas relacionado à transferência de massa. Quando a taxa de transferência da espécie eletroativa não for mais suficiente para fornecer espécies para a transferência de carga no anodo, é possível que constituintes do eletrólito possam começar a participar da reação. Para entender o efeito disso no anodo, será necessário discutir antes a influência da variação de parâmetros de processo no potencial da célula de redução de neodímio e didímio metálico.

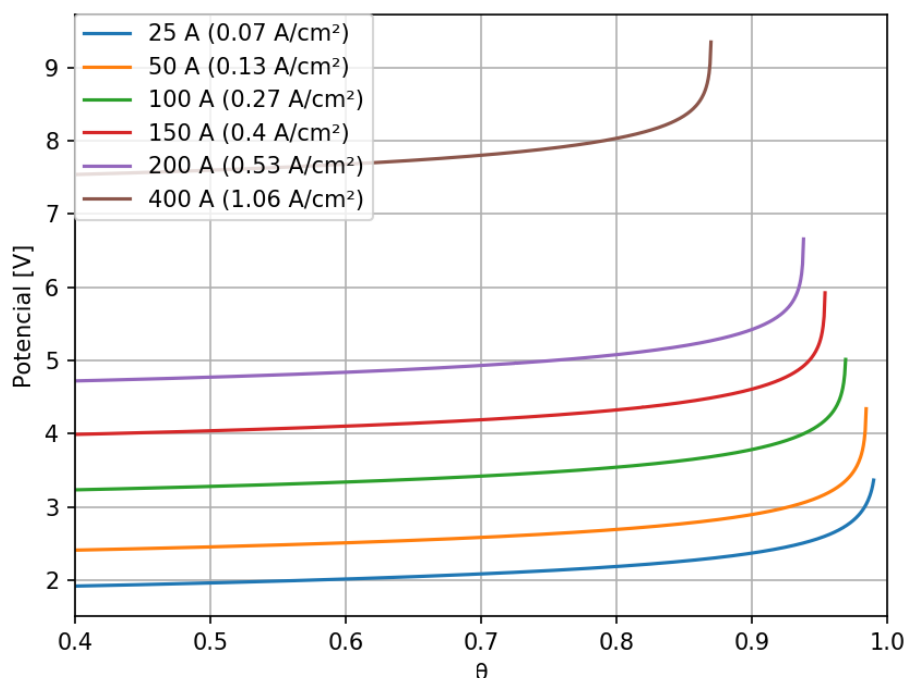
#### **4.4.5. Parâmetros de processo que afetam o potencial da célula eletroquímica**

Diferentes parâmetros do processo afetam a operação eletroquímica. Variáveis como densidade de corrente, concentração de óxido no banho, viscosidade e composição do eletrólito, a depender da sua configuração, vão alterar o comportamento da célula eletroquímica. Nesta seção, a partir do modelo apresentado no item 4.2.4, será feita uma avaliação do comportamento da célula em função dos diferentes parâmetros.

#### 4.4.6. Densidade de corrente

Para avaliar o comportamento da célula, variou-se inicialmente a variável corrente  $I$ . Os valores de corrente adotados foram 25, 50, 100, 150, 200 e 400 A. A Figura 23 apresenta os resultados obtidos pelo modelo.

Figura 23 – Variação do potencial da célula eletroquímica em função da corrente aplicada e concentração de 3 % de óxido de neodímio.



(Fonte: O autor)

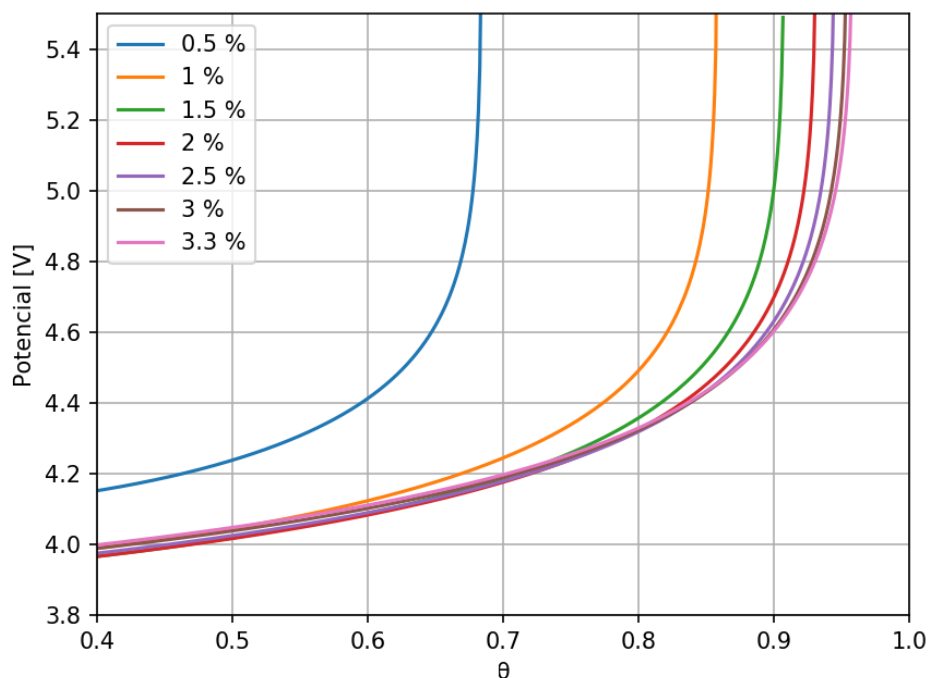
Anteriormente, discutiu-se sobre a contribuição dos diferentes termos da equação 68 para o potencial eletroquímico da célula. Para baixa área de anodo ocupada, o componente com maior contribuição para o potencial da célula é a queda ôhmica. Na Figura 23 pode-se observar que, quanto maior for a corrente, maior será o potencial da célula. Este resultado é intuitivo, pois a queda ôhmica é diretamente proporcional à corrente aplicada (equação 74).

Na Figura 23 chama a atenção a redução de área ocupada de anodo em que ocorre a repentina subida de potencial. Como descrito na seção anterior, este comportamento se deve ao sobrepotencial anódico e está relacionado à transferência de massa da espécie eletroativa em direção ao anodo. Quanto maior for a densidade de corrente, maior deverá ser a taxa de transferência de cargas e, conseqüentemente, maior deverá ser a taxa de transferência da espécie eletroativa. Porém, a concentração da espécie eletroativa, no caso aqui analisado, a espécie íon oxifluoreto  $[\text{NdFO}_5]^{4-}$  (STEFANIDAKI; HASIOTIS; KONTOYANNIS, 2001), juntamente com a dinâmica das bolhas no eletrodo (SHIBATA, 1978; VOGT, 2017) limitará a taxa de transferência de carga. Para maiores densidades de corrente, o limite será atingido para menores áreas de anodo ocupadas.

#### **4.4.7. Concentração de óxido de neodímio**

Para avaliar o comportamento da célula, variou-se a concentração de óxido de neodímio. Os outros parâmetros foram definidos conforme Tabela 2. As concentrações de óxido simuladas, em porcentagem mássica, foram 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3 e 3,3 %. A Figura 24 apresenta o potencial da célula eletroquímica em função das concentrações de óxido.

Figura 24 – Variação do potencial da célula eletroquímica em função da concentração de óxido de neodímio, para  $I = 150 \text{ A}$  ( $0,4 \text{ A/cm}^2$ ).



(Fonte: O autor)

Dado que o principal contribuinte para o sobrepotencial anódico está relacionado à transferência de massa da espécie eletroativa, neste caso, o íon oxifluoreto  $[\text{NdFO}_5]^{4-}$ , quanto menor for a concentração de óxido, menor será a taxa de transporte de massa desta espécie. À medida que a área de anodo ocupada aumenta a área efetiva disponível para transferência de carga diminui, dificultando a taxa de transporte de massa. A Figura 24 mostra que a falta da espécie eletroativa e, conseqüentemente, a baixa taxa de transferência de massa eleva o potencial para menores valores de  $\theta$ . Neste caso, o processo tende mais facilmente para o efeito anódico.

Para valores de  $\theta$  até 0,6, para concentrações de óxido acima de 1 % o comportamento eletroquímico da célula é similar para as diferentes concentrações de óxidos. Para valores acima de 0,6, a menor área de anodo disponível passa a influenciar na taxa de transferência de massa da espécie

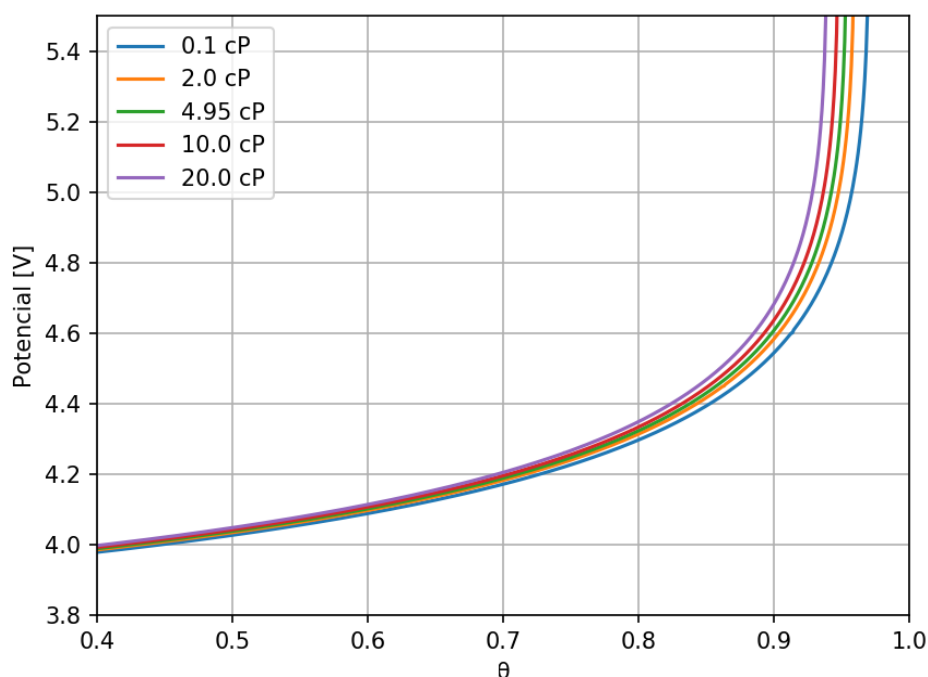
eletroativa e o comportamento da célula passa a ser diferente para as diferentes concentrações de óxido, levando ao efeito anódico mais rapidamente para menores concentrações de óxido, tal como discutido anteriormente.

Já para a concentração de 0,5 %, o potencial da célula será maior, qualquer que seja a área de anodo ocupada pelas bolhas. Novamente, o limite da taxa de transferência de massa devido à baixa concentração de óxido mantém o sobrepotencial anódico alto, o que elevará o potencial de célula independentemente das bolhas formadas no anodo.

#### 4.4.8. Viscosidade

Para avaliar o comportamento da célula, variou-se a viscosidade do eletrólito. Os outros parâmetros foram definidos conforme Tabela 2. As viscosidades avaliadas foram de 0,1, 2, 4,95, 10 e 20 cP. A Figura 25 apresenta os resultados da simulação.

Figura 25 – Variação do potencial da célula eletroquímica em função da viscosidade do eletrólito, para  $I = 150 \text{ A}$  ( $0,4 \text{ A/cm}^2$ ) e concentração de óxido de neodímio de 3 %.



(Fonte: O autor)

A viscosidade influencia o coeficiente de arraste das bolhas no eletrólito. Quanto maior a viscosidade, maior será o coeficiente de arraste. Se maior for o coeficiente de arraste, menor será a velocidade das bolhas no banho, aumentando a concentração de bolhas na região do anodo, principalmente na região da camada limite de transferência, onde sua presença afeta a transferência de massa da espécie eletroativa. Assim, para uma menor taxa de transferência eletroativa, maior será o sobrepotencial anódico. Ainda, se menor a taxa de transferência, mais rapidamente se chega à condição de efeito anódico.

A Figura 25 mostra exatamente isso: para baixas viscosidades, o potencial da célula foi calculado como mais baixo. Para maiores viscosidades o potencial simulado foi maior. Para uma viscosidade de 0,1 cP, o limite para o aumento repentino da célula ocorre para uma área coberta de anodo de 97 %, enquanto que, para viscosidade de 20 cP, este limite cai para 94 %. Contudo, apesar da diferença de 200 vezes entre as viscosidades analisadas, nota-se que a diferença foi pouco expressiva, se comparada à mudança observada para diferentes concentrações de óxido de neodímio. Porém, a experiência prática indica que alterações da viscosidade afetam significativamente a operação eletroquímica (FELDHAUS; TSHCAUNER; FRIEDRICH, 2021). É provável que esta variável afete outros parâmetros que levam a um encobrimento mais rápido do anodo, tal como a nucleação das bolhas. Este tópico será melhor discutido posteriormente neste capítulo.

#### **4.4.9. Composição do eletrólito**

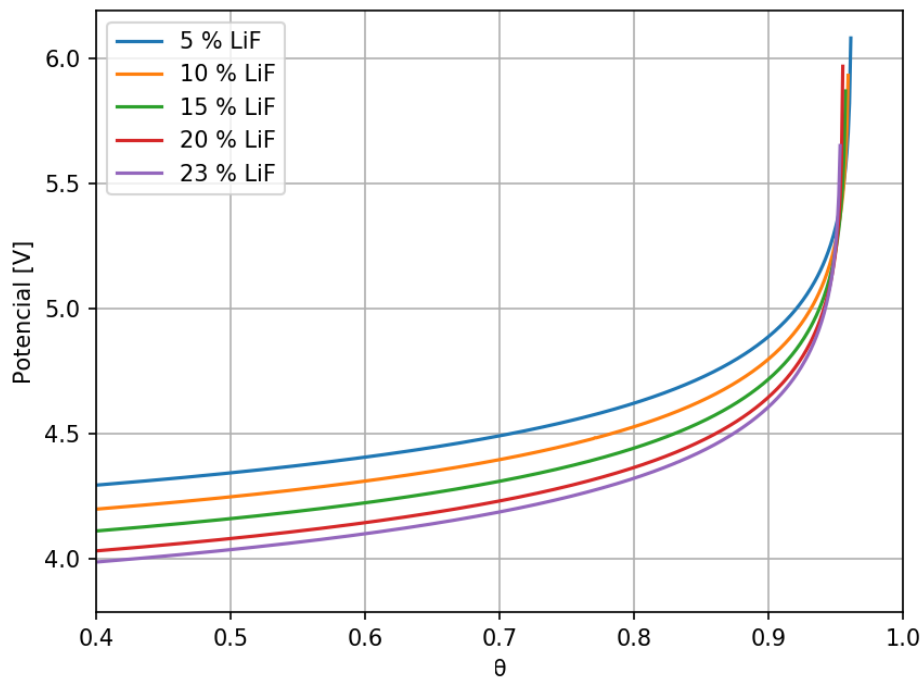
A composição do eletrólito é um fator importante para operação de células eletroquímicas. Variáveis como densidade, viscosidade, condutividade elétrica, solubilidade dos óxidos e a eficiência de corrente (THONSTAD et al., 2011). Aqui, para testar a influência da composição do eletrólito será variada no modelo a composição de LiF. A composição do fluoreto afetará a condutividade elétrica (equação 75), a densidade do eletrólito (equação 77 obtida a partir de Hu et al,

2010) e a tensão superficial (equação 78, obtida a partir dos dados publicados por Zhu et al, 2016). A Figura 26 apresenta os resultados da simulação:

$$\rho_L = 4903,9 - 37.465 * P_{LiF} \quad (77)$$

$$\begin{aligned} \gamma = & 0,4318 + 0,01382P_{Nd_2O_3} - 0,01605P_{LiF} - 2,707x10^{-3}P_{Nd_2O_3}^2 \\ & - 2,551x10^{-4}P_{Nd_2O_3}P_{LiF} + 4,969x10^{-4}P_{LiF}^2 \\ & + 1,576x10^{-4}P_{Nd_2O_3}^3 + 1,362x10^{-5}P_{Nd_2O_3}^2P_{LiF} \\ & + 1,875x10^{-6}P_{Nd_2O_3}P_{LiF}^2 - 5,618x10^{-6}P_{LiF}^3 \end{aligned} \quad (78)$$

Figura 26 – Variação do potencial da célula eletroquímica em função da composição do eletrólito, para  $I = 150 \text{ A}$  ( $0,4 \text{ A/cm}^2$ ) e concentração de óxido de neodímio de 3 %.



(Fonte: O autor)

De acordo com Hu et al. (2010), a condutividade elétrica do eletrólito aumentará com o aumento da concentração de LiF. Com isso, a resistividade do eletrólito cairá e, conseqüentemente, o potencial por queda ôhmica será menor. A diferença de potencial observado na Figura 26 para  $\theta < 0,95$  é devida à condutividade elétrica. A diferença de tensão superficial para as diferentes concentrações de LiF não foi percebida para alteração do potencial da célula química em função das diferentes frações de área de anodo ocupada (não mostrado).

As diferenças percebidas para valores de  $\theta$  em que há a elevação repentina de potencial se devem à alteração da densidade. Para maiores concentrações de LiF, menor é a densidade do eletrólito e maior será o tempo de residência da bolha, conforme equações 65 e 77. Isso afetará a taxa de transferência de massa das espécies eletroativas. Contudo, a diferença observada é pequena e de apenas 1 % da área de anodo ocupada. Isso não deve ser suficiente para que haja diferenças operacionais devido à alteração da densidade.

Os resultados da Figura 26 indicam que alterações da composição do eletrólito não afetam o processo anódico na redução eletroquímica de neodímio ou didímio. Porém, esta conclusão não parece se confirmar, pois há evidências de que a composição de LiF afeta significativamente a operação (FELDHAUS; TSHCAUNER; FRIEDRICH, 2021). Em seu estudo, os autores citados determinaram que o processo será instável para baixas concentrações de LiF devido à baixa solubilidade de óxidos, aumento da viscosidade e diminuição da molhabilidade. De fato, o modelo aqui proposto não considera a alteração de viscosidade devido à alteração do teor de LiF devido à falta de dados confiáveis na literatura. Mas entende-se que, com a redução do teor de LiF, aumentará o ponto de fusão da liga, diminuindo o superaquecimento do eletrólito, levando a uma maior viscosidade para uma mesma temperatura de operação (BERKANI; GAUNE-ESCARD, 2013).

O modelo aqui desenvolvido relaciona o potencial resultante em função da área de anodo disponível  $\theta$  e essa, por sua vez, está representada como uma



variável independente. Para uma avaliação completa do comportamento do processo em função de mudanças dos parâmetros é necessário avaliar como se dá a dinâmica de geração de bolhas, que levará a um determinado valor de  $\theta$ . Este será o objetivo das discussões que se seguirão.

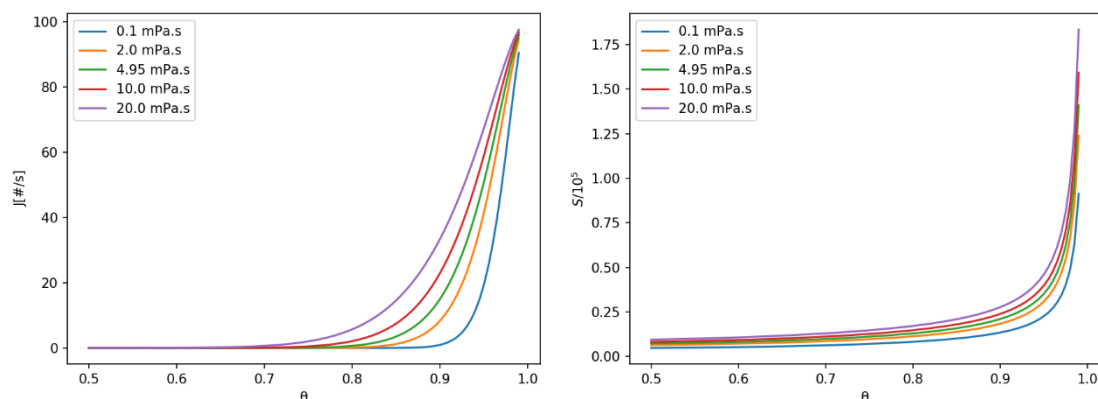
## **4.5. Formação das bolhas**

Nesta seção será discutido como deve ser a formação das bolhas no anodo durante a redução eletroquímica do neodímio ou didímio. A análise será feita a partir das informações discutidas nos itens 3.6 e 4.3. A avaliação será feita via a influência dos diferentes parâmetros de processo na nucleação, tais como viscosidade, densidade de corrente, tensão superficial, concentração de neodímio, composição do eletrólito e molhabilidade.

### **4.5.1. Viscosidade**

A viscosidade irá alterar a dinâmica da formação e o deslocamento das bolhas. Para maiores viscosidades, maior será o coeficiente de arraste, menor será a velocidade da bolha e maior será o tempo de residência. Como já discutido, as bolhas afetam o transporte de massa da espécie eletroativa que, conseqüentemente, afetará a supersaturação da espécie, influenciando na taxa de nucleação. A Figura 27 apresenta a taxa de nucleação e a supersaturação do meio em função de  $\theta$  para diferentes viscosidades, de acordo com a teoria clássica da nucleação.

Figura 27 – Taxa de nucleação e supersaturação em função da viscosidade



(Fonte: O autor)

Para maiores viscosidades, maior será a supersaturação e a taxa de nucleação será maior. Um maior número de núcleos pode levar a bolhas de tamanhos menores. Bolhas de tamanhos menores podem levar a uma maior área de anodo ocupada (Figura 19) e conseqüentemente, um maior potencial da célula e uma maior tendência ao efeito anódico. A hipótese aqui proposta leva em consideração que a viscosidade afeta diretamente a supersaturação; considera-se variação pequena da viscosidade.

Por sua vez, em trabalho que estuda a nucleação de bolhas em líquidos muito viscosos (GARDNER, 2007), com viscosidade na ordem de  $10^6$  Pa.s, a nucleação é dificultada quando a viscosidade aumenta, diminuindo a taxa de núcleos formados. Neste caso, acredita-se que a tendência será o crescimento das bolhas e uma velocidade reduzida de bolhas sobre a superfície do anodo ou nas proximidades, o que levará a uma camada de gases semelhante às camadas observadas sob anodos horizontais das células Hall-Heroult (ZHU-XIAN; CHING-BIN; MING-JI, 2013), o que também levará ao efeito anódico. Não é possível determinar através das informações disponíveis aqui qual mecanismo acontecerá na célula eletroquímica de redução de neodímio ou praseodímio a depender da viscosidade. Entende-se que estes estudos devem ser feitos e

devem levar em conta o efeito da mudança de viscosidade em função da baixa concentração de LiF (FELDHAUS; TSHCAUNER; FRIEDRICH, 2021)<sup>6</sup>, da formação de íons oxifluoretos insolúveis (GUO et al., 2018) entre outras.

A análise apresentada pela teoria clássica é válida quando a barreira energética para nucleação é alta. Isso ocorrerá provavelmente quando houver baixa molhabilidade, tal como possivelmente ocorre na polarização do anodo, de acordo com estudos para o processo Hall-Heroult (THONSTAD et al., 2011; ZHU-XIAN; CHING-BIN; MING-JI, 2013).

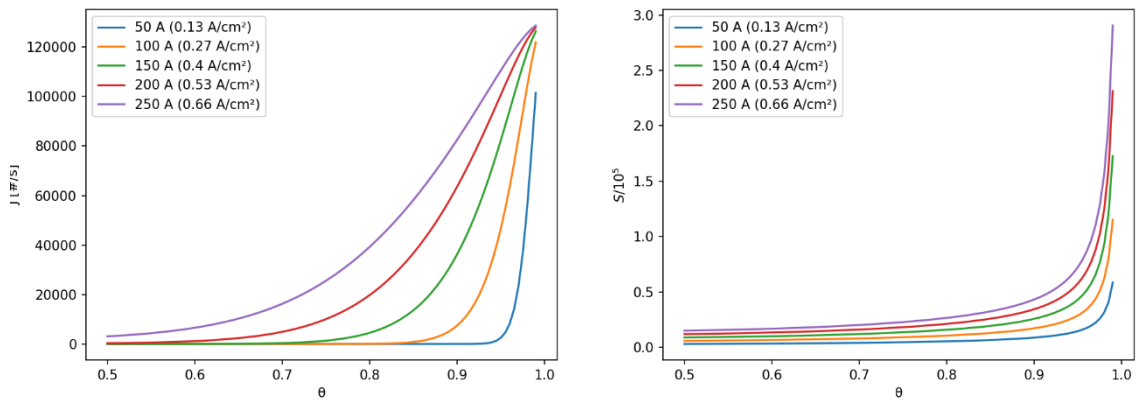
#### **4.5.2. Densidade de corrente**

A alta formação de núcleos devido ao aumento da densidade de corrente é observada na literatura para o processo Hall-Heroult (ZHU-XIAN; CHING-BIN; MING-JI, 2013). Para o processo de redução de neodímio, é provável que ocorra o mesmo. Se a teoria clássica da nucleação for válida para redução eletroquímica, a Figura 28 apresenta a variação da taxa de nucleação em função da densidade de corrente.

---

<sup>6</sup> Baixas concentrações de LiF levam a um maior ponto de fusão e a uma maior dificuldade para dissolução do óxido de neodímio no banho, aumentando a concentração de sólidos e, eventualmente de oxifluoretos insolúveis (GUO et al., 2018).

Figura 28 - Taxa de nucleação e supersaturação em função da densidade de corrente



(Fonte: O autor)

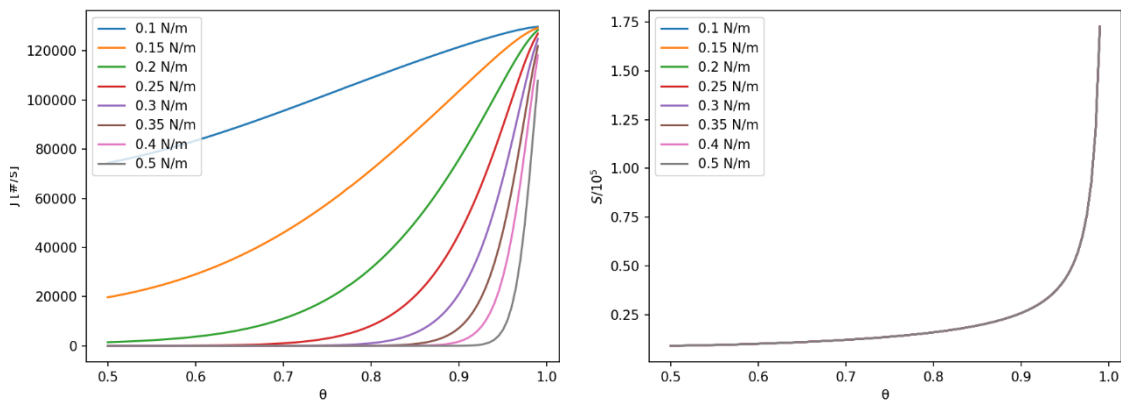
A alta densidade de corrente também leva a um aumento da supersaturação e conseqüentemente a um aumento da taxa de nucleação. Para um número maior de núcleos, espera-se a formação de bolhas menores e, assim, a uma maior fração de anodo coberta por bolhas. Somado a isso, como discutido em 4.4.6, alta da densidade de corrente também limita a taxa de transferência de carga pela espécie eletroativa. Uma fração maior de área de anodo ocupada também limita o transporte de carga. Desta forma, altas densidades de corrente podem afetar o transporte de cargas diretamente, pela geração de bolhas menores, levando a  $\theta$  maiores e limitando a área de transferência.

Altas densidades de correntes são críticas e levam a problemas operacionais, tais como emissões de PFC e ao efeito anódico (VOGEL et al., 2017). A depender do nível, o processo vai diretamente para o efeito anódico. Este ponto, como discutido no item 3.1, é a densidade de corrente crítica (dcc).

### 4.5.3. Tensão superficial

A equação 76, definida com base na teoria clássica da nucleação, define que a nucleação é também função da tensão superficial. De fato, a formação de um núcleo com um determinado raio crítico dependerá da barreira energética de ativação, que é função da tensão superficial. A Figura 29 apresenta a variação da taxa de nucleação para diferentes valores de tensão superficial.

Figura 29 - Taxa de nucleação e supersaturação em função da densidade de corrente



(Fonte: O autor)

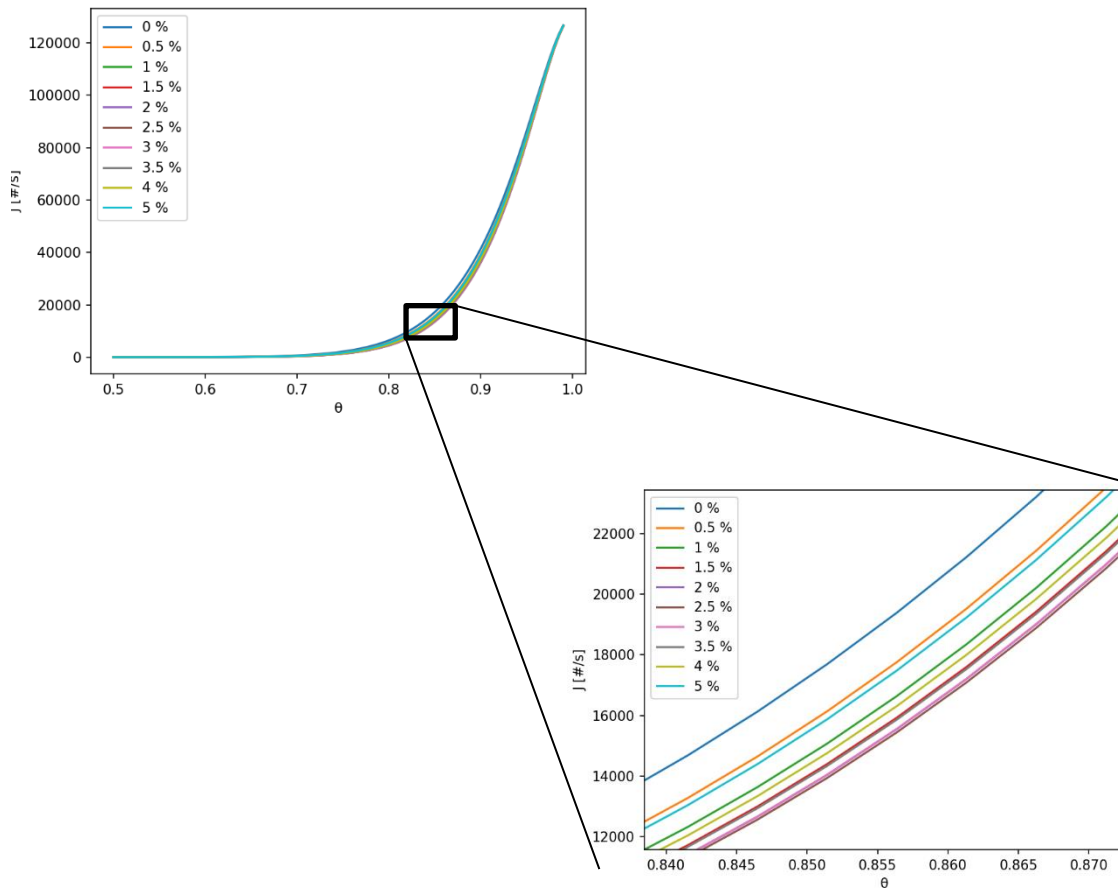
O modelo não prevê alterações da supersaturação em função da tensão superficial. Logo, as diferenças de taxa de nucleação observadas na Figura 29 são unicamente devido ao termo tensão superficial presente na equação 76. Diferentes tensões superficiais devem levar também a diferentes ângulos de contato (molhabilidade). Porém, a análise de sensibilidade aqui feita não leva isso em consideração, ou seja, o ângulo de contato foi suposto constante.

A Figura 29 mostra que, para maiores tensões superficiais, menores serão as taxas de nucleação. De fato, a tensão superficial está ligada à barreira energética de nucleação e, se esta barreira aumentar, mais difícil será a nucleação.

A variação de tensão superficial foi feita apenas para análise de sensibilidade e não se espera tal variação na célula eletroquímica de redução de neodímio e didímio. Variações da tensão superficial serão, provavelmente devido a alterações no eletrólito, tais como diferentes concentrações de óxido de neodímio dissolvido e diferentes composições de eletrólito.

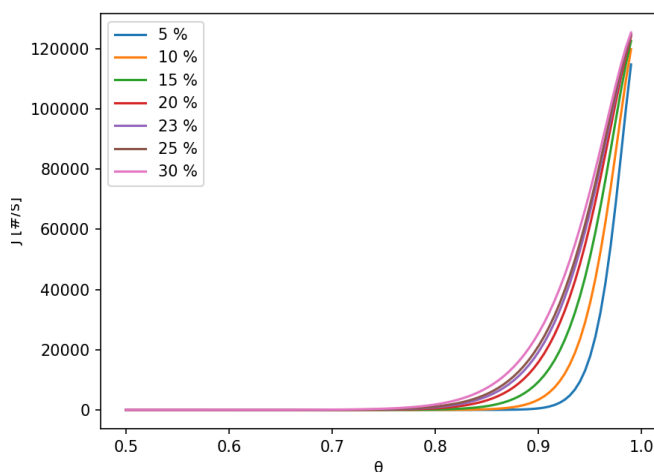
Com base nos dados publicados por Zhu et al (2016) resumidos na equação 78, foi possível plotar as Figura 30 e Figura 31.

Figura 30 – Taxa de nucleação em função da concentração de óxido de neodímio – efeito da tensão superficial de acordo com Zhu et al (2016).



(Fonte: O autor)

Figura 31 – Taxa de nucleação em função da concentração de fluoreto de lítio – efeito da tensão superficial de acordo com Zhu et al (2016).



(Fonte: O autor)

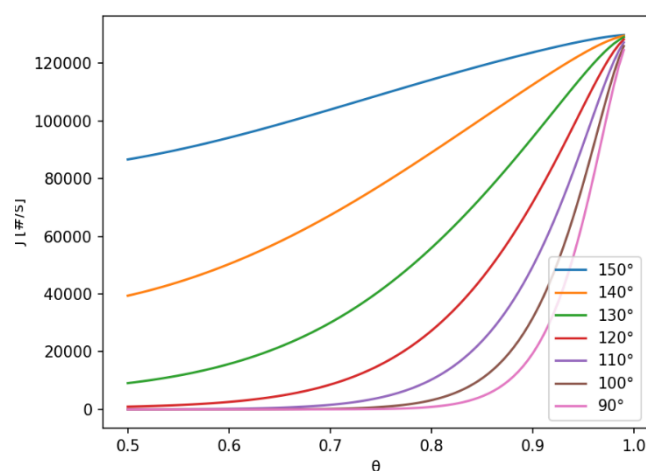
A Figura 30 mostra que, para baixas concentrações, ou sem a presença de óxido de neodímio, a taxa de nucleação tende a ser maior, pois, para estes casos, a tensão superficial tende a ser menor (ZHU et al., 2016). Há uma tendência de queda da taxa de nucleação até 3,5 % de concentração de óxidos. Acima disso, há uma tendência novamente de aumento da taxa de nucleação. Os autores do estudo atribuem isso à adição de óxido de neodímio acima do limite de saturação, o que levará à formação de oxifluoretos insolúveis no banho que, por sua vez, fazem a tensão superficial do banho cair.

A Figura 31 mostra que, quanto maior for a concentração de LiF, maior será a taxa de nucleação. De acordo com o estudo de Zhu et al (2016), a tensão superficial tende a cair com o aumento da concentração de LiF. Contudo, este resultado não pode ser visto isoladamente para concluir sobre o efeito da composição do eletrólito na taxa de nucleação. Baixa concentração de LiF tende a aumentar a viscosidade, tal como discutido por Feldhaus et al (2021) e a alta viscosidade pode levar a uma maior taxa de nucleação, tal como discutido no item 4.5.1.

#### 4.5.4. Molhabilidade

Tal como discutido no item 3.6, a molhabilidade é um fator importante para a nucleação. Baixa molhabilidade do eletrólito tende a contribuir com a evolução das bolhas (VACHAPARAMBIL; EINARSRUD, 2018). Considerando a teoria clássica da nucleação, a Figura 32 mostra como o ângulo de contato afeta a nucleação:

Figura 32 – Taxa de nucleação em função do ângulo de contato



(Fonte: O autor)

Pela Figura 9, quanto maior o ângulo de contato, menor será a molhabilidade. Pela Figura 32, quanto menor a molhabilidade, maior será a taxa de nucleação. Para maiores taxas de nucleação, menor será o tamanho e maior será o número de bolhas, levando a um aumento da fração de anodo ocupada pelas bolhas.



A molhabilidade será afetada por diferentes fatores:

- **Polarização do anodo:** para o processo Hall-Heroult, a polarização do anodo leva a uma perda de molhabilidade (ZHU-XIAN; CHING-BIN; MING-JI, 2013). Dadas as semelhanças dos processos de redução de alumínio e de neodímio, não seria absurdo supor que o mesmo fenômeno ocorra na célula eletroquímica de redução de neodímio e praseodímio. O aumento da polarização aumentaria a taxa de nucleação.
- **Composição do eletrólito:** de acordo com Feldhaus et al (2021), baixas concentrações de LiF também levam a uma menor molhabilidade.
- **Concentração de óxido:** no Apêndice A é apresentada a descrição e os resultados dos ensaios de molhabilidade em função da concentração de óxido dissolvido, realizados durante as pesquisas desta tese. Os resultados mostram que, para maiores concentrações de óxido a molhabilidade será maior.
- **Superfície do anodo:** No item 3.4.3.1, foram discutidos, com base na literatura, os fatores que alteram a molhabilidade. São citados fatores tais como a rugosidade do eletrodo e adsorção de compostos C-F, devido provavelmente ao mecanismo de reação quando ocorre a formação de PFCs. Para superfícies com fluoreto adsorvido, a molhabilidade tende a ser menor.

#### 4.6. Mecanismo do efeito anódico

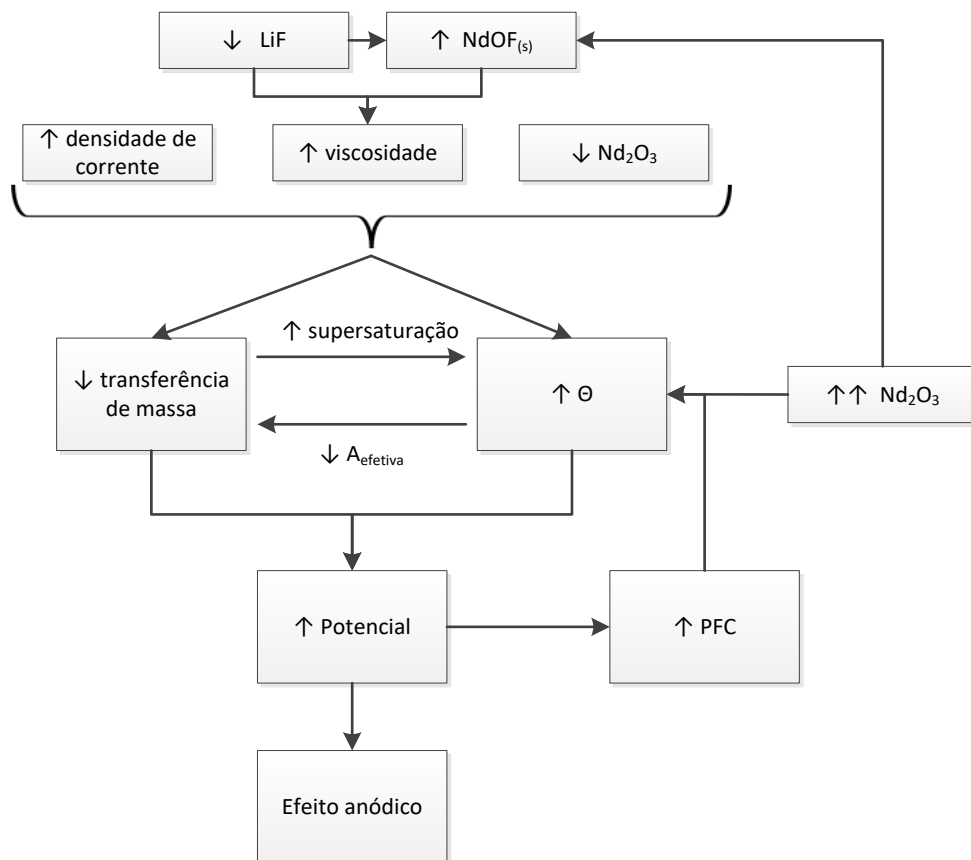
Com base nos efeitos descritos neste capítulo, será proposto um mecanismo para a ocorrência do efeito anódico.

Foi discutido que o efeito anódico é precedido do aumento de potencial da célula. Esse aumento de potencial pode ocorrer pela baixa transferência de massa da espécie eletroativa devido à diminuição da concentração de óxido de neodímio no eletrólito, ou pela alta fração de área de anodo ocupada pelas bolhas, que por sua vez também levará à limitação de transferência de massa.

A alta fração de área de anodo ocupada pelas bolhas pode ser um efeito da baixa concentração de óxido, da baixa concentração de LiF, pela viscosidade do banho, por baixas tensões superficiais e pela diminuição da molhabilidade.

Contudo, com o aumento do potencial, para balancear as cargas o sistema eletroquímico pode passar a consumir fluoreto de neodímio ou fluoreto de didímio, e este processo pode compensar a baixa transferência da espécie eletroativa  $[NdOF_5]^{4-}$ . O trabalho de Vogel e Friedrich (2017) mostra que, quando o potencial chega a  $-2,75$  V, o gás  $CF_4$  passa a ser detectado, evidenciando o consumo do componente do eletrólito. A formação do PFC leva a uma perda da molhabilidade, podendo esta ser completa, resultando na elevação abrupta do potencial. A Figura 33 apresenta um fluxograma que exemplifica o mecanismo do efeito anódico proposto.

Figura 33 – Mecanismo do efeito anódico de uma célula eletroquímica de redução de óxido de neodímio (obs.: ↑↑ acima da saturação).

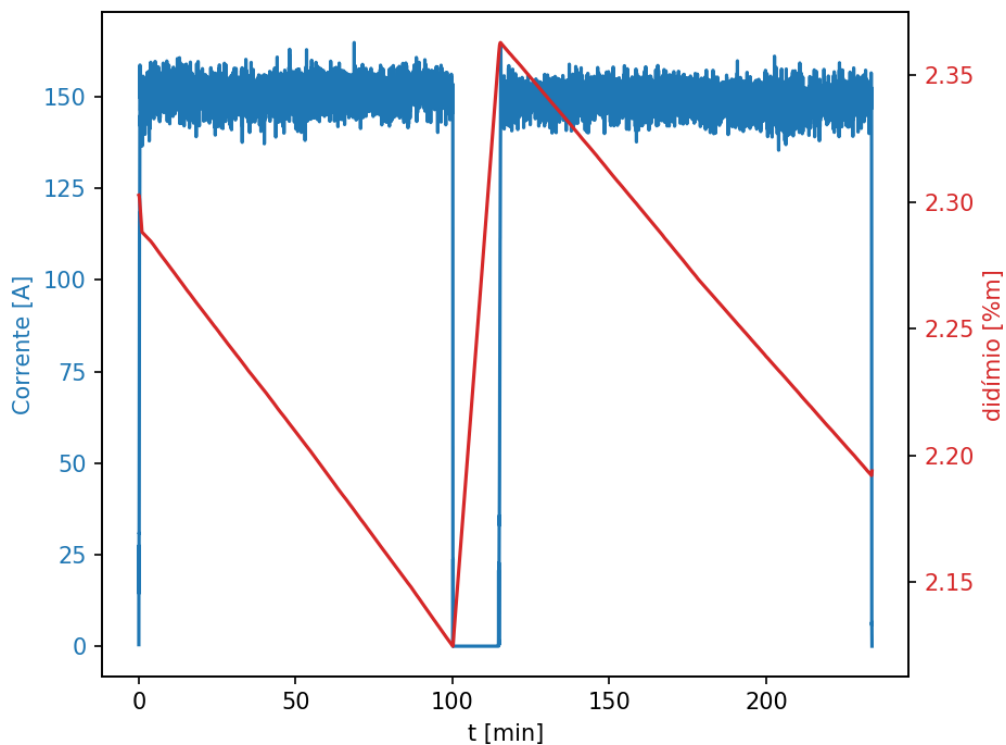


(Fonte: O autor)

#### 4.7. Comparação do modelo com dados experimentais.

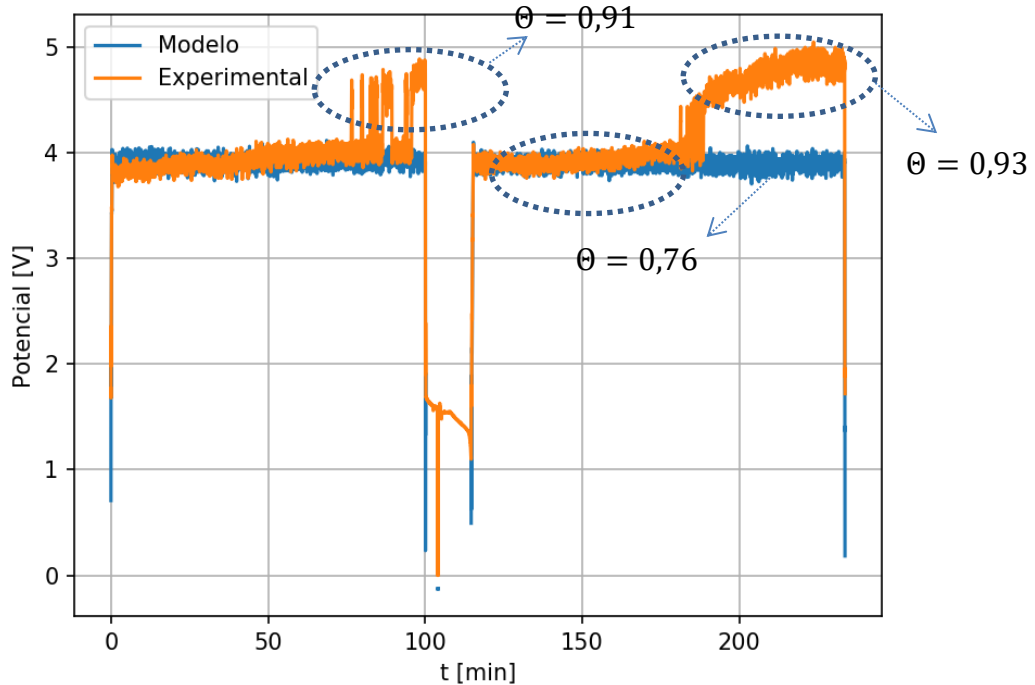
Aqui são apresentados dois ensaios de redução eletroquímica obtidos em estudos realizados no IPT de redução de óxido de didímio, como descrito em (SILVA et al., 2017), sendo os dados disponíveis nas Tabelas 1 e 2, com situações operacionais diferentes. No primeiro ensaio aqui exposto se tem uma situação de estabilidade; o segundo ensaio apresenta instabilidades operacionais com diversos efeitos anódicos ocorrendo ao longo do teste de redução. Nas Figura 34 e 35 são apresentadas as correntes de entrada e a concentração de óxido estimada e os potenciais da célula medidos e os potenciais calculados a partir do modelo aqui proposto (Figura 17) para o ensaio com boa estabilidade operacional.

Figura 34 – Corrente aplicada e concentração mássica de óxido de didímio estimada durante ensaio estável de redução eletroquímica.



(Fonte: O autor)

Figura 35 – Potencial medido durante ensaio estável de redução eletroquímica e potencial da célula calculado a partir dos dados da Figura 34 e  $\theta$  igual a 0,76



. (Fonte: O autor)

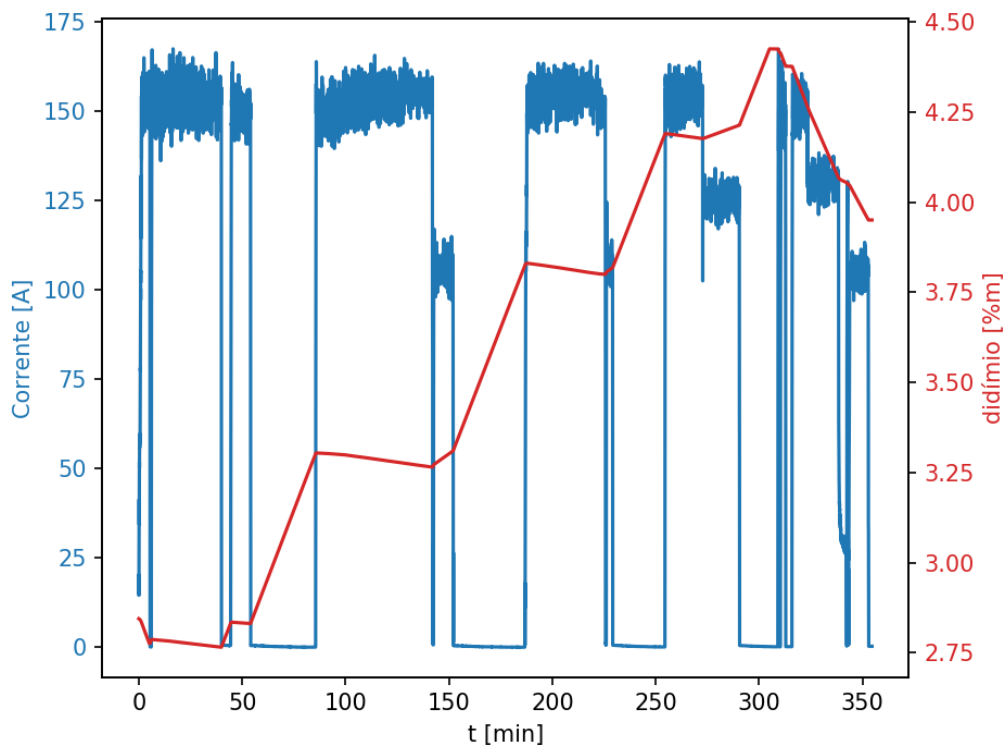
A Figura 35 apresenta uma operação estável ao longo de mais de 200 minutos, com um intervalo central para ajustes operacionais. Durante a etapa de redução, com potencial da célula próximo a 4 V, o modelo se ajustou bem ao obtido durante o ensaio para um valor de  $\theta$  igual a 0,76, ou seja, 76 % de área de anodo ocupada. Ao final de cada seção, próximo à ocorrência de um efeito anódico, o potencial subiu para valores acima de 4,5 V. Nestes casos, para que o modelo possa representar este potencial, a área de anodo ocupada por bolhas deve ser de 91 e 93 %, respectivamente.

Pela Figura 20, estes valores de área de anodo ocupada correspondem a regiões onde são esperadas instabilidades e elevações abruptas do potencial. A partir de estimativas feitas com base no consumo de óxido de didímio devido à corrente e na alimentação deste mesmo componente à célula eletroquímica, a

concentração de óxido era baixa (Figura 34). Esse aumento está relacionado à baixa concentração da espécie eletroativa, haja vista que, após pausa e alimentação, o processo voltou a operar de forma estável.

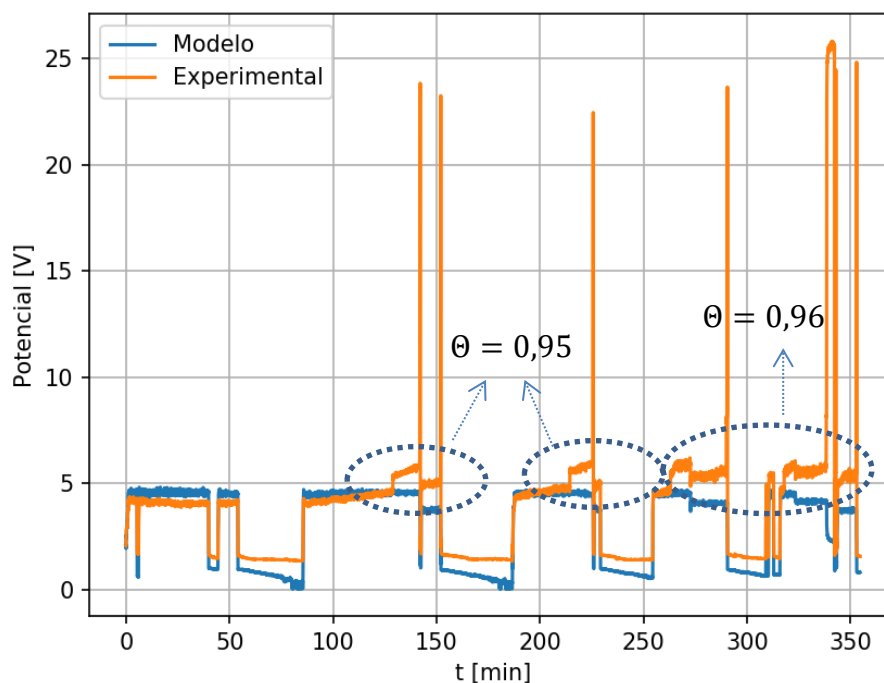
Nas Figuras 36 e 37 são apresentadas as correntes de entrada e a concentração de óxido estimada e os potenciais da célula medidos e os potenciais calculados para o ensaio com baixa estabilidade operacional, ou seja, com diversos eventos de efeito anódico ocorrendo durante o processo.

Figura 36 – Corrente aplicada e concentração mássica de óxido de didímio estimada durante ensaio de baixa estabilidade de redução eletroquímica



(Fonte: O autor)

Figura 37 – Potencial medido durante ensaio de baixa estabilidade de redução eletroquímica e potencial da célula calculado a partir dos dados da Figura 36 e  $\theta$  igual a 0,90.



(Fonte: O autor)

A Figura 36 mostra que não houve um bom controle da taxa de alimentação. Após 200 minutos de operação, a concentração de óxido estimada nesta operação foi acima da concentração de saturação. Nestes casos, é provável a formação de oxifluoretos insolúveis, tal como descrito por Guo et al (2018). Para estes casos, a viscosidade do banho pode aumentar, levando a um aumento do potencial de operação pela baixa transferência de carga e pela alta nucleação de bolhas. De fato, mesmo com a redução de corrente após 270 minutos, o potencial da célula continuou alto e acima de 5 V (Figura 37).

Para os instantes anteriores a 250 minutos, o modelo foi capaz de representar bem os resultados experimentais para uma área de anodo ocupada de 90 %, o que representa, de acordo com a Figura 20, uma região de instabilidade. Para os altos potenciais que sucedem um efeito anódico, tal como

nos instantes 150 min, 225 min, 290 e próximo de 350 min de operação, o modelo passa a responder tal como os resultados experimentais para área de anodo ocupada acima de 95 %.

As comparações feitas com os ensaios experimentais mostram que o modelo aqui proposto parece ser adequado para representação de uma célula eletroquímica de redução de neodímio ou didímio e pode ser utilizado para compreensão dos fenômenos no anodo. Porém, o modelo é dependente da determinação da fração de área de anodo ocupada por bolhas  $\theta$  e seu valor dependerá dos fatores discutidos anteriormente e exemplificados no mecanismo proposto na Figura 33.

#### **4.8. Conclusões**

Foi apresentado um modelo matemático para predição do potencial de uma célula eletroquímica para redução de óxido de neodímio e praseodímio com anodos posicionados verticalmente. Alguns parâmetros afetam o processo anódico e suas variações levam a um aumento do potencial da célula ou mesmo ao efeito anódico. O aumento do potencial da célula está associado a dinâmica das bolhas e a transferência de carga no anodo.

Baixas concentrações de óxido de neodímio e praseodímio afetam a taxa de transferência de massa da espécie eletroativa em direção ao anodo, o que leva ao aumento do potencial da célula pela limitação de transferência de carga. Altas densidades de corrente também afetam a taxa de transferência de carga, levando a aumento de potencial da célula.

Foi discutido o possível efeito da nucleação das bolhas para a estabilidade operacional. A taxa de nucleação levará a diferentes tamanhos de bolhas que, por sua vez, terão sua dinâmica alterada. Altas taxas de nucleação levam a tamanhos de bolhas menores e maiores áreas de anodo ocupada. Considerando que a nucleação de bolhas pode ser representada pela teoria clássica de nucleação, alta densidade de corrente, baixa concentração de óxidos, alta

viscosidade, baixa molhabilidade do eletrólito com o anodo e baixa concentração de fluoreto de lítio levam a maiores taxas de nucleação, menores tamanhos de bolhas e maior fração de área de anodo ocupada.

Por fim, foi proposto um mecanismo de ocorrência do efeito anódico com base no efeito dos diferentes parâmetros de processo na evolução das bolhas produzidas no anodo.



## 5. Fração de área de anodo ocupada por bolhas

Foi discutido no capítulo anterior como a dinâmica de formação e evolução das bolhas podem afetar o processo anódico. Foi discutido também a influência que alguns parâmetros de processo podem ter na nucleação das bolhas e como isso poderia afetar o tamanho e, conseqüentemente, a fluidodinâmica de evolução das bolhas.

Contudo, o modelo desenvolvido não é capaz de prever quantitativamente a área de anodo ocupada por bolhas em função de parâmetros tais como densidade de corrente, tensão superficial, superfície do anodo, molhabilidade, viscosidade e fluidodinâmica. De fato, não há modelo fenomenológico disponível na literatura. Encontram-se publicadas apenas correlações empíricas, mas que são limitadas apenas à densidade de corrente (VOGT, 2012).

Este trabalho não pretende apresentar um modelo fenomenológico para predição da área de anodo ocupada. Mas neste capítulo apresentará um estudo sobre área de anodo ocupada em função de alguns dos parâmetros do processo. Estes parâmetros são: concentração de óxido de neodímio, densidade de corrente e geometria do anodo. Primeiramente, será descrita a série de ensaios de cronopotenciometria realizados para levantamento de dados de potencial em função da adição de óxido de neodímio, da densidade de corrente e da altura de anodo imersa. Em seguida, a partir do modelo apresentado no capítulo 4, será feita avaliação da área de anodo ocupada para as diferentes situações dos ensaios de cronopotenciometria. Finalmente, será avaliado o uso de técnica de aprendizado de máquinas para predição de área de anodo ocupada por bolhas.

## 5.1. Cronopotenciometria

Cronopotenciometria é uma técnica eletroquímica que consiste em aplicar uma corrente constante no eletrodo de trabalho para que a espécie eletroativa seja reduzida a uma taxa constante (BAUR, 2007). Durante a aplicação da corrente, o potencial do eletrodo será uma resposta em função dos potenciais característicos da reação e da concentração da espécie eletroativa.

Para realizar os ensaios de cronopotenciometria, utilizou-se a mesma estrutura experimental apresentada na seção 4.1. Em resumo, o sistema era composto por:

- 1 Potenciostato modelo Verstat 3 (Princeton Applied Research);
- 1 Forno de aquecimento do tipo poço, com resistências de carvão de silício;
- 1 retorta de Inconel 600 com tampa, silo de alimentação e camisa refrigerados a água;
- 1 cadinho de grafita de alta densidade Carbono Americana CA300 com 210 mm de diâmetro
- 1 catodo de molibdênio com diâmetro de 3 mm;
- 1 anodo de grafita com diâmetro de 10 mm;
- 1 fio de platina atuando como eletrodo Quasi-referência.
- 1 bomba de vácuo Pfeifer, modelo D48.
- 1 registrador de dados Yokogawa modelo MV1024.

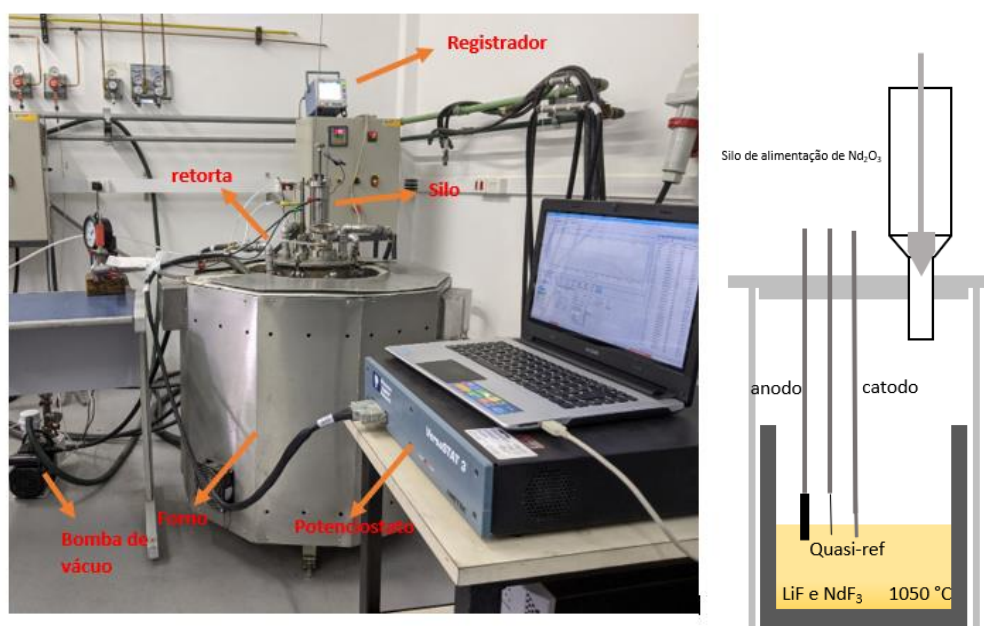
Tal como no teste de voltametria cíclica, o eletrodo de trabalho foi o catodo e o anodo atuou como contra-eletrodo. Os testes foram feitos a temperatura de 1050 °C. Antes de cada ensaio, foi realizado o ciclo para remoção de umidade dos sais da mesma forma como descrito na seção 4.1.

O registrador de dados foi instalado para registrar o potencial entre o contra-eletrodo e o eletrodo de referência. Os dados de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência foram registrados pelo software Versastudio 2.60.6. O potencial da célula foi calculado a partir dos potenciais do eletrodo de trabalho e do contra-eletrodo com relação ao eletrodo de referência.

A partir do silo de alimentação apresentado na Figura 38, óxido de neodímio (HEFA Baotou 99,5 %) foi alimentado em diferentes porções em diferentes instantes do ensaio. O silo de alimentação era composto por um êmbolo com haste de aço inox 304 e uma entrada para gases de ¼” (Figura 38). Para que a alimentação ocorresse instantaneamente, a pressão no silo era levemente aumentada a partir de gás argônio comum e, em seguida, o êmbolo era levantado, abrindo a passagem para a queda do óxido no eletrólito fundido.

As concentrações alimentadas foram de 0,5 %, 1 %, 1,5 %, 2 %, 2,5 % e 3 % em massa. Cada alimentação era feita em duas porções de 0,25 %, para evitar problemas de dissolução.

Figura 38 – Montagem experimental para os ensaios de cronopotenciometria



(Fonte: O autor)

A cada concentração indicada acima, foram realizados testes de cronopotenciometria. Os testes consistiram em 7 degraus de correntes, sendo estes degraus 0,5 A, 0,75 A, 1 A, 1,25 A, 1,5 A, 1,75 A e 2 A. A corrente permanecia constante por no mínimo 60 s para estabilização e registro dos dados de potencial.

Para todas as concentrações, a altura de anodo imersa foi de 10 mm. Para as concentrações de 2 % e 3 % de óxido de neodímio, foi testada também a altura imersa de 5 mm. Para 3 % foi testada também uma altura de anodo imersa de 2,5 mm.

Os dados obtidos foram tratados para remoção de *outliers*. Os dados considerados foram aqueles dentro do intervalo de confiança  $\mu_m \pm 3\sigma$ , onde  $\mu_m$  é o valor médio calculado para cada dado e  $\sigma$  é o desvio padrão. Foram tratados individualmente cada conjunto de dado gerado para todas as correntes aplicadas.

## 5.2. Estimação da área de anodo ocupada pelas bolhas

Na seção 4.2.4 foi apresentada a equação (67) para cálculo do potencial da célula eletroquímica. Esta equação calcula o potencial em função do potencial de circuito aberto, da queda ôhmica e do sobrepotencial anódico devido à concentração de óxido e difusão dos gases. Os sobrepotenciais anódicos são uma função da fração de anodo ocupada pelos gases  $\theta$ .

A diferença entre o potencial da célula registrado no ensaio e o potencial calculado pela metodologia descrita na Figura 17 pode ser representado por  $f(\theta)$ :

$$E_{cel} - E_{ensaio} = f(\theta) \quad 79$$

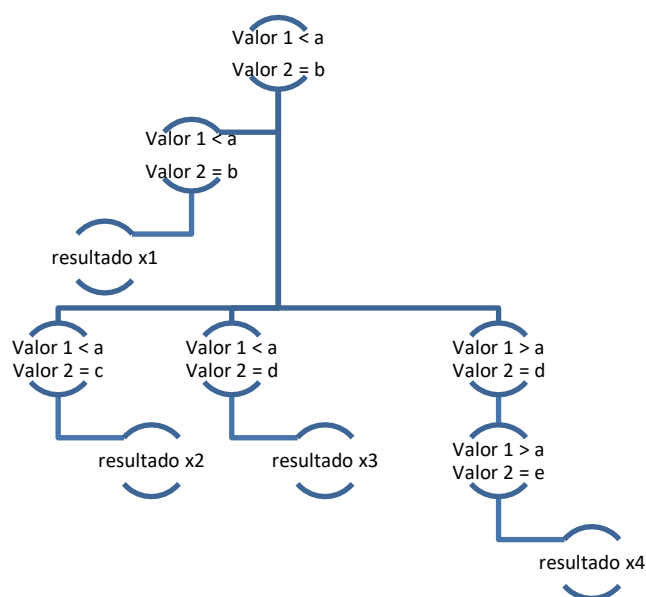
Assim, a partir do método da bissecção, resolveu-se a equação 79 obtendo o valor de  $\theta$  para cada dado registrado nos ensaios.

### 5.3. Predição de $\theta$ a partir de metodologia de aprendizado supervisionado.

Foi explorada nas sessões anteriores a importância da área de anodo ocupada por bolhas. Determinar a fração de bolhas em função dos parâmetros do processo seria útil para avaliação operacional da célula eletroquímica. Na literatura, é possível encontrar equações empíricas para predição da fração de anodo ocupada em função da densidade de corrente (VOGT, 2012). Porém, o próprio autor menciona a limitação das expressões devido à falta de representação de outros parâmetros, tais como superfície do anodo, molhabilidade do eletrólito, entre outros.

Nesta seção, será testada uma metodologia de aprendizado supervisionado para determinação de  $\theta$ . A metodologia testada foi regressão por árvore de decisão que consiste em método não-paramétrico (HASTIE; TIBSHIRANI; FRIEDMAN, 2009). A técnica consiste em, a partir dos dados de entrada, criar simples regras de decisão, que poderão ser aplicadas para predições futuras. A Figura 39 exemplifica esta metodologia.

Figura 39 – Exemplo de regressão obtido a partir da metodologia de árvore de decisão



. (Fonte: O autor)

Foram utilizados como variáveis de saída os dados de  $\theta$  obtidos pela atividade descrita na seção 5.2. As variáveis de entrada consideradas foram densidade de corrente, concentração de óxido e altura do anodo imerso. Para aprendizado do modelo, utilizaram-se 25 % dos dados disponíveis. Os outros 75 % foram utilizados para comparação. Utilizou-se o algoritmo disponível pela ferramenta Scikit-learn 1.0.1 para Python.

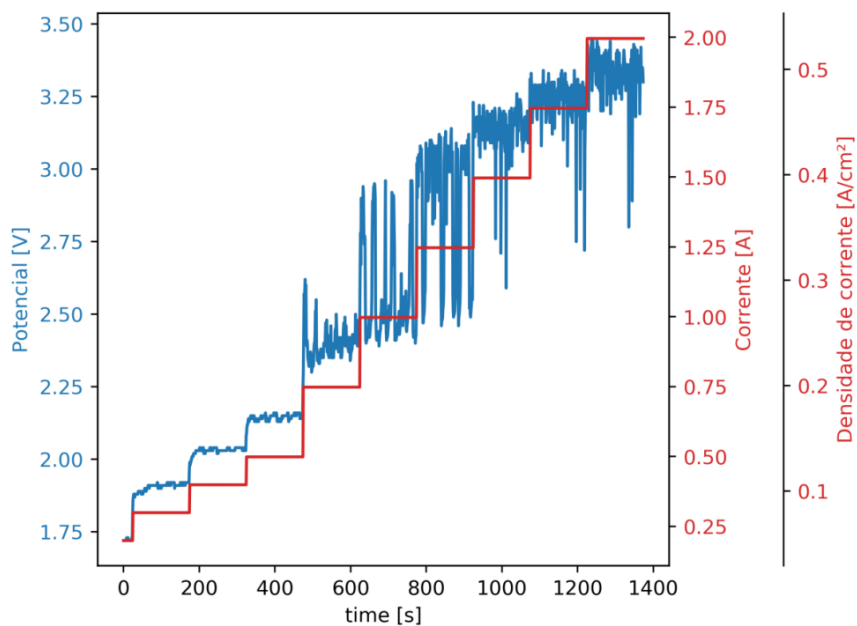
## **5.4. Resultados**

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes ao estudo de fração de área de anodo ocupada por bolhas. Primeiramente, serão apresentados os resultados dos estudos de cronopotenciometria. Em seguida, serão apresentados e discutidos os valores de fração de área de anodo determinados para os ensaios de cronopotenciometria, a partir do modelo matemático desenvolvido no capítulo 4. Por último, serão apresentados e discutidos os resultados dos testes de predição de fração de área de anodo ocupada pelas bolhas pela metodologia árvore de decisão.

### **5.4.1. Cronopotenciometria**

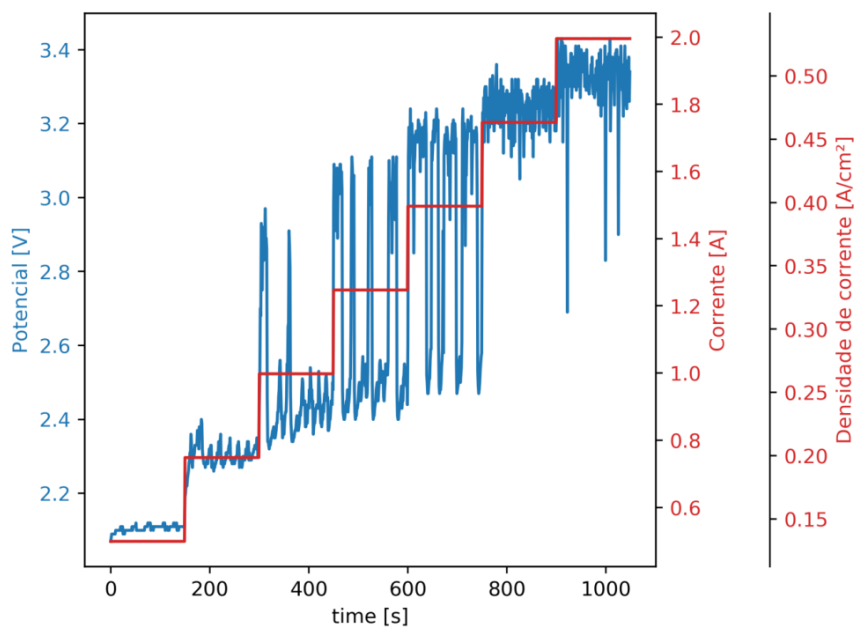
A partir dos ensaios de cronopotenciometria, descritos na seção 5.1, são apresentados aqui os resultados de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Os resultados estão apresentados nas Figuras 40 a 47.

Figura 40 – Potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria: 1 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm



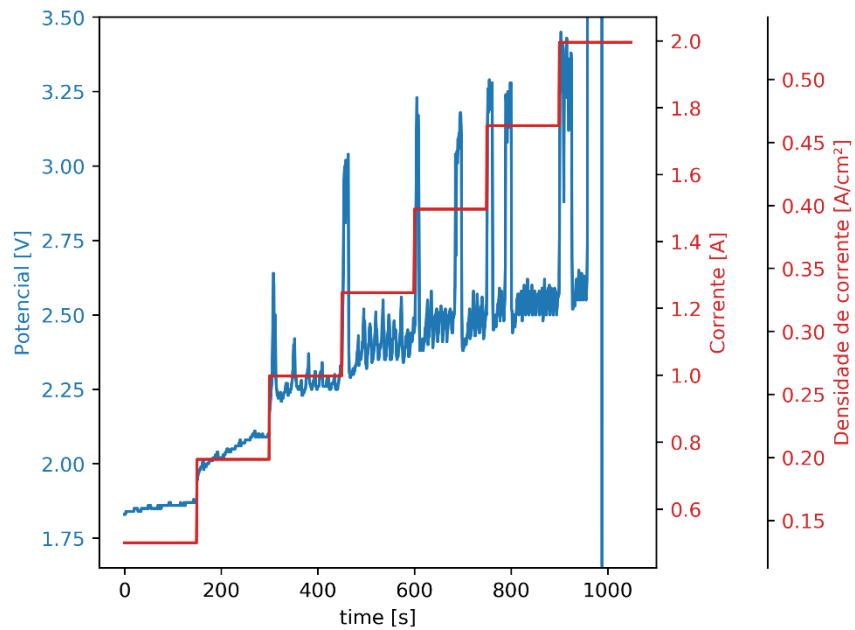
(Fonte: O autor)

Figura 41 – Potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria: 1,5 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm



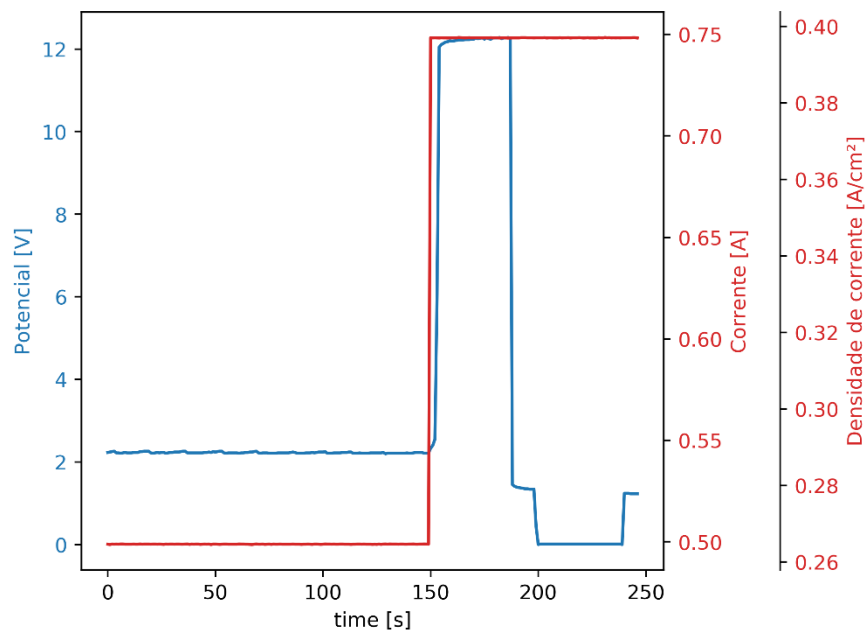
. (Fonte: O autor)

Figura 42 – Potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria: 2 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm.



(Fonte: O autor)

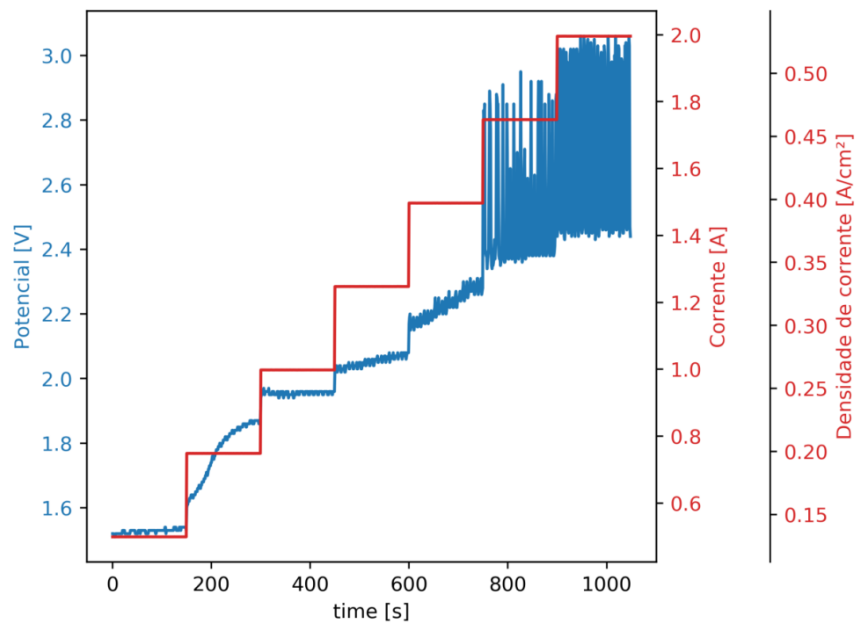
Figura 43 – Potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria: 2 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 0,5 cm



. (Fonte: O autor)

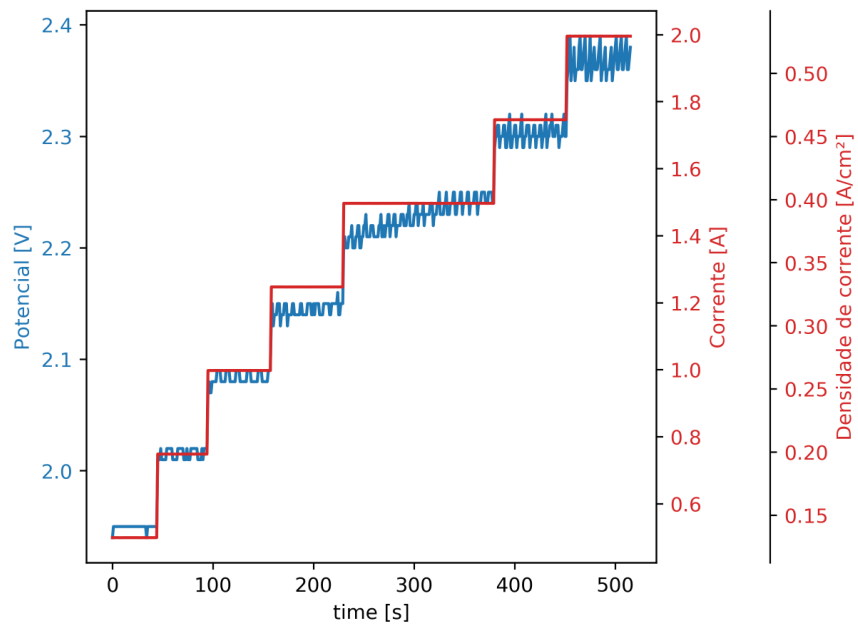


Figura 44 – Potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria: 2,5 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm.



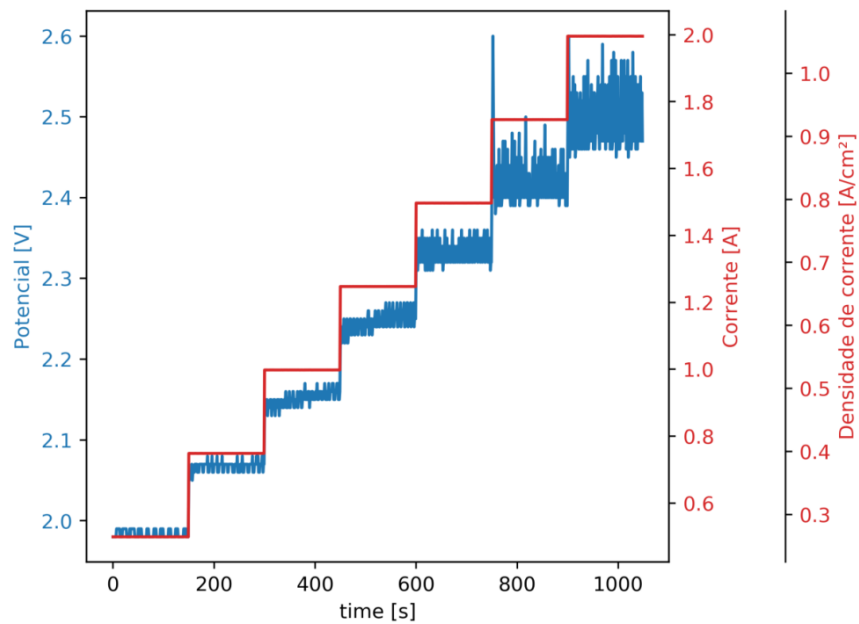
(Fonte: O autor)

Figura 45 – Potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria: 3 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm.



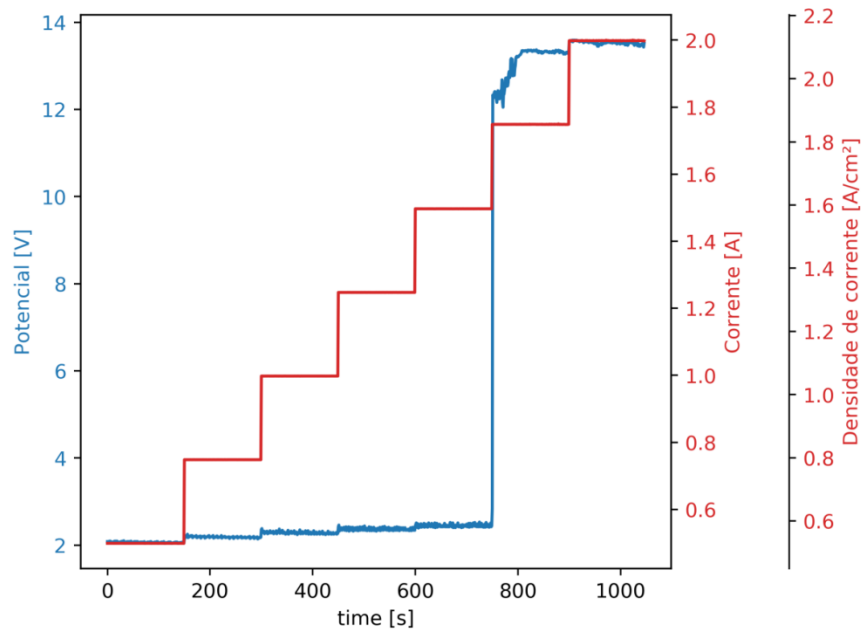
(Fonte: O autor)

Figura 46 – Potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria: 3 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 0,5 cm.



(Fonte: O autor)

Figura 47 – Potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria: 3 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 0,25 cm.



(Fonte: O autor)

A Figura 40 apresenta o potencial da célula medido durante o ensaio de cronopotenciometria com dissolução de 1 % de óxido de neodímio e 1 cm de altura de anodo imerso. Nota-se que para corrente de 0,5 A, ou densidade de corrente de aproximadamente 0,13 A/cm<sup>2</sup>, a redução ocorre sem muita variação do potencial da célula. Quando a corrente aumenta para 0,75 A (0,2 A/cm<sup>2</sup>), o potencial aumenta e variações do potencial ao longo do tempo passam a ser mais intensas. As variações ficam mais intensas à medida que a corrente aplicada é aumentada. Para corrente de 2 A (0,53 A/cm<sup>2</sup>), o potencial da célula chegou a valores superiores a 3,25 V. Estas variações estão relacionadas apenas ao contra-eletródo, ou seja, ao ramo anódico. O potencial entre o eletródo de trabalho e o eletródo de platina (quasi-referência) permaneceu praticamente constante para todos os ensaios.

Quando a concentração de óxido de neodímio foi aumentada para 1,5 % (Figura 41), as variações a 0,75 A (0,2 A/cm<sup>2</sup>) diminuíram se comparadas às medidas quando a concentração de óxido era de 1 %. Elas voltam a ficar com a intensidade antes observada a partir de 1 A (0,27 A/cm<sup>2</sup>). Tal como observado na Figura 40, as variações ficam mais intensas à medida que a corrente é aumentada. Para corrente de 1,75 A (0,46 A/cm<sup>2</sup>) e 2 A (0,53 A/cm<sup>2</sup>), a amplitude do potencial diminui, mas a frequência das oscilações passa a ser maior. A tendência de diminuição da oscilação também é observada para quando a concentração de óxido aumenta para 2 % (Figura 42). A 1 A (0,26 A/cm<sup>2</sup>), oscilações e alguns picos de potencial são observadas, mas com frequência menor do que a observada quando a concentração de óxido de neodímio era de 1,5 %.

A Figura 43 apresenta os resultados para uma altura de anodo imerso no eletrólito igual à metade (0,5 cm) da adotada nos testes anteriores e para concentração de óxido de neodímio de 2 %. A 0,75 A (0,40 A/cm<sup>2</sup>), o potencial aumentou significativamente, resultando em um efeito anódico. A densidade de corrente aplicada é a mesma testada para corrente de 1,5 A da Figura 42, em que foram observadas fortes oscilações e picos de corrente. Porém, no primeiro caso, não ocorreu a interrupção do processo devido ao efeito anódico.

As Figuras 44 e 45 representam ensaios com adição de 2,5 % e 3 % de óxido de neodímio, respectivamente, mas novamente com altura de anodo imerso de 1 cm. Tal como observado anteriormente, a tendência de diminuição da oscilação com o aumento da corrente e da concentração de óxido se mantém. Para 2,5 %, as oscilações ficam intensas apenas quando a corrente aplicada foi de 1,75 A (0,46 A/cm<sup>2</sup>). Já para 3 % de óxido adicionado, não foram observadas variações significativas para todas as correntes aplicadas. Além do mais, o maior potencial da célula registrado esteve abaixo de 2,4 V.

Para 3 % de óxido adicionado, as oscilações ficam mais intensas quando a altura de anodo imerso é reduzida para 0,5 cm (Figura 46) e para 0,25 cm (Figura 47), quando a densidade de corrente dobra e quadruplica para uma mesma corrente aplicada, respectivamente. Apesar de as variações não serem tão intensas quanto nas condições anteriores, observa-se que a 1,75 A elas se intensificam para altura de anodo imersa de 0,5 cm (0,93 A/cm<sup>2</sup>) e, a 0,25 cm (1,86 A/cm<sup>2</sup>), observa-se a ocorrência do efeito anódico.

Quando se compara a mesma densidade de corrente para alturas diferentes de anodo imerso, tais como 2 A para 1 cm, 1 A para 0,5 cm e 0,5 A para 0,25 cm, observa-se que a oscilação diminui quanto menor a altura de anodo imerso, indicando que a posição ou a geometria do anodo influenciam na estabilidade da operação.

Os resultados dos ensaios de cronopotenciometria evidenciam a influência da concentração da espécie eletroativa no eletrólito e da densidade de corrente para a operação e estabilidade da célula eletroquímica. Essa influência condiz com o que foi observado pelo modelo matemático desenvolvido e apresentado no capítulo 4 desta tese. A concentração de óxido limita a transferência de carga, afetando o sobrepotencial anódico. A alta densidade de corrente também afeta a taxa de transferência da espécie eletroativa, que pode ser limitada pela área disponível.

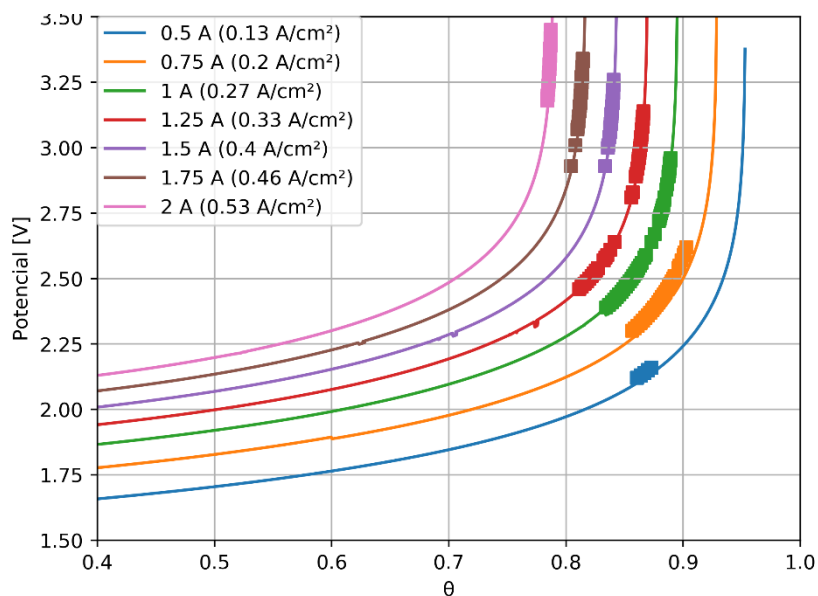
As oscilações observadas no anodo podem ser atribuídas ao comportamento fluidodinâmico das bolhas geradas. Maiores densidades de corrente aumentam a quantidade de gases no anodo, como se espera, e a

dinâmica de evolução reflete nas oscilações. Porém, chama a atenção que a concentração do óxido altera também a dinâmica das bolhas ou como esta dinâmica afeta o sobrepotencial anódico. A avaliação da área de anodo ocupada por bolhas a ser apresentada a seguir contribuirá para a discussão do efeito da concentração dos óxidos nas oscilações de potencial observadas experimentalmente.

### 5.4.2. Estimação de área de anodo ocupada por bolhas

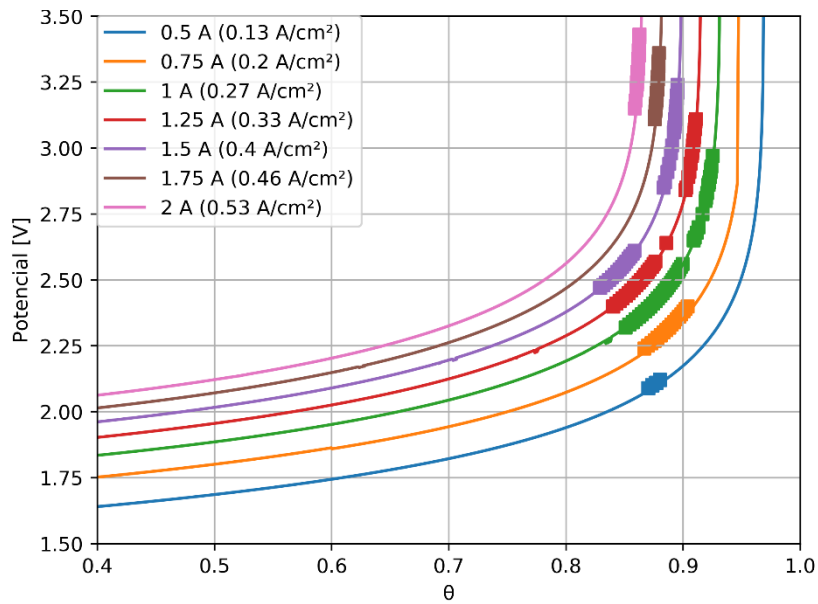
A partir dos dados obtidos experimentalmente e apresentados na seção 5.4.1, foi calculada a área de anodo ocupada por bolhas com base no modelo apresentado no capítulo 4, tal como descrito na seção 5.2. As Figuras 48 a 55 apresentam estes resultados. Nas figuras, as linhas contínuas representam o comportamento esperado em função de  $\theta$ , de acordo com modelo e pontos calculados a partir dos dados experimentais.

Figura 48 – Fração de área de anodo ocupada por bolhas determinada para os ensaios de cronopotenciometria: 1 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm.



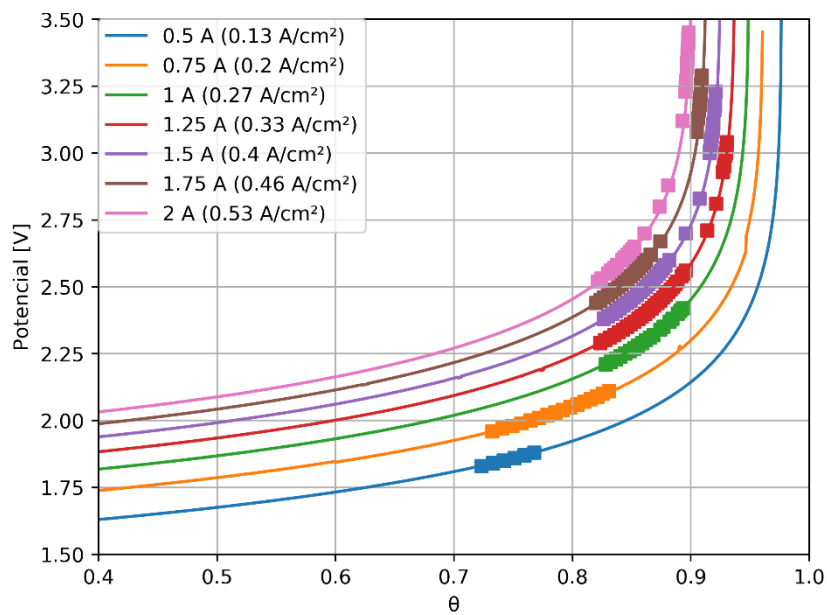
(Fonte: O autor)

Figura 49 – Fração de área de anodo ocupada por bolhas determinada para os ensaios de cronopotenciometria: 1,5 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm



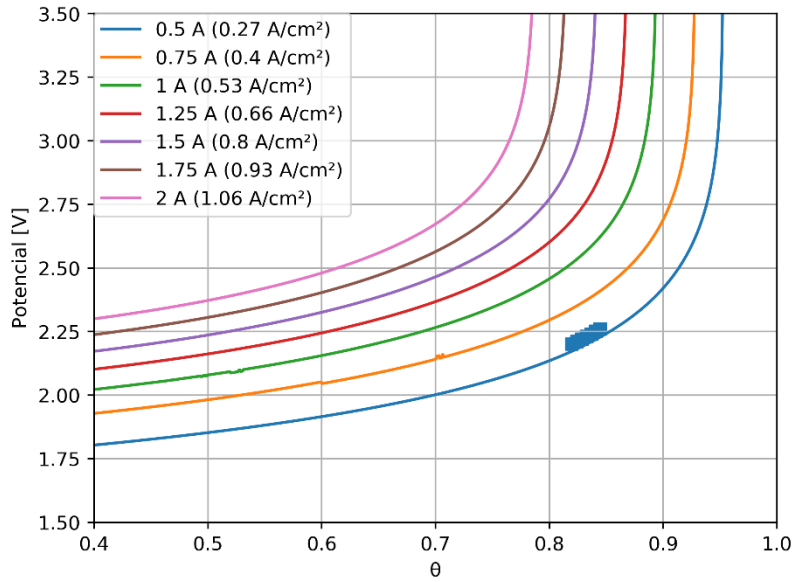
(Fonte: O autor)

Figura 50 – Fração de área de anodo ocupada por bolhas determinada para os ensaios de cronopotenciometria: 2 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm



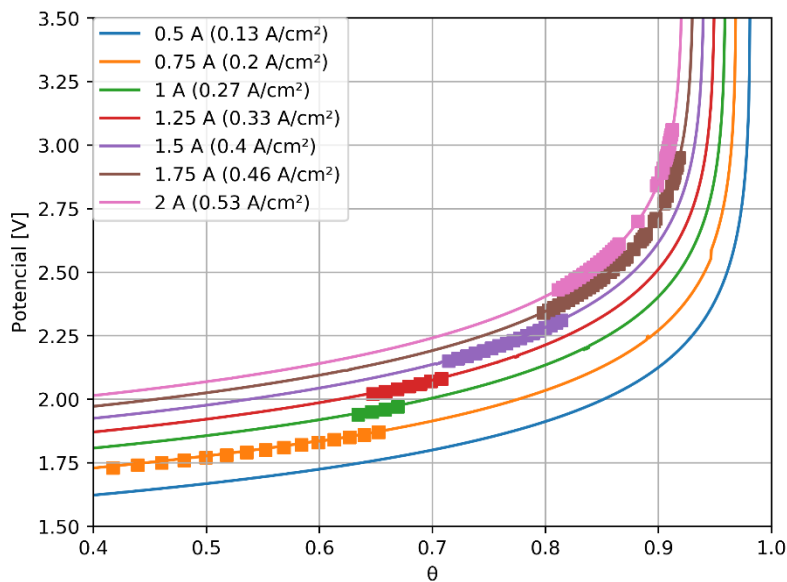
(Fonte: O autor)

Figura 51 – Fração de área de anodo ocupada por bolhas determinada para os ensaios de cronopotenciometria: 2 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 0,5 cm



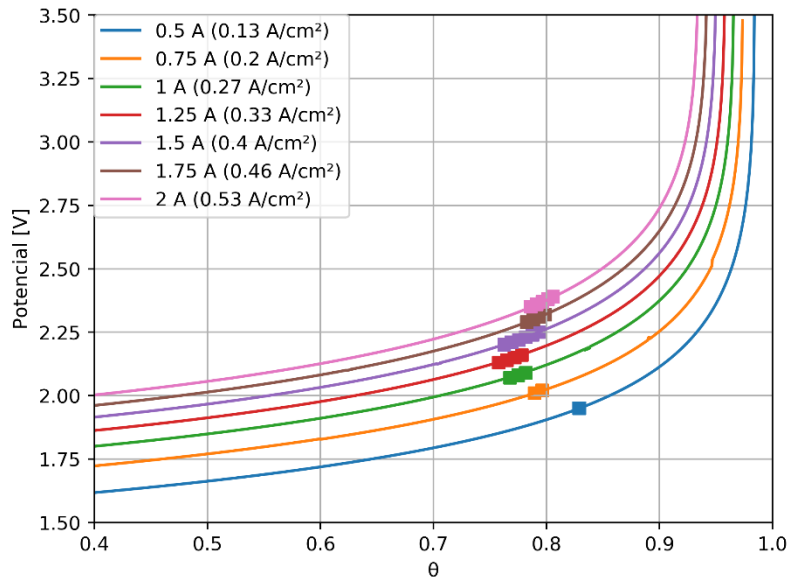
(Fonte: O autor)

Figura 52 – Fração de área de anodo ocupada por bolhas determinada para os ensaios de cronopotenciometria: 2,5 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm



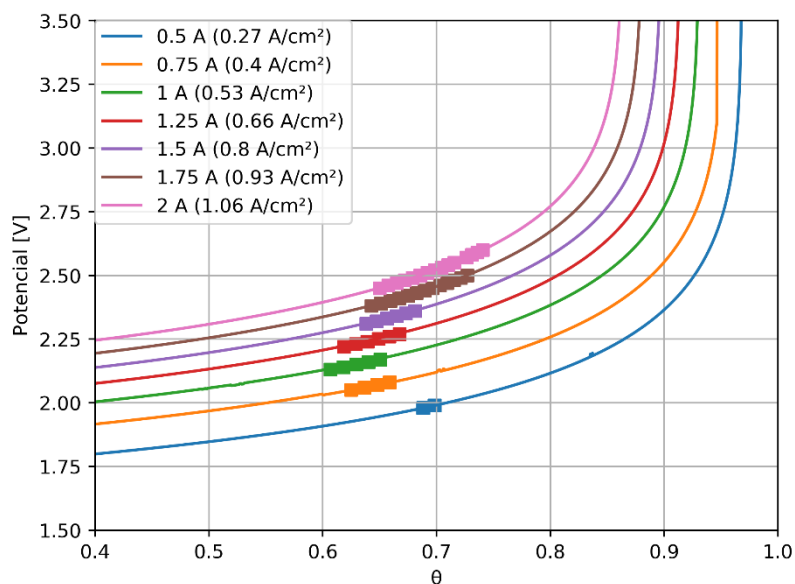
(Fonte: O autor)

Figura 53 – Fração de área de anodo ocupada por bolhas determinada para os ensaios de cronopotenciometria: 3 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm



(Fonte: O autor)

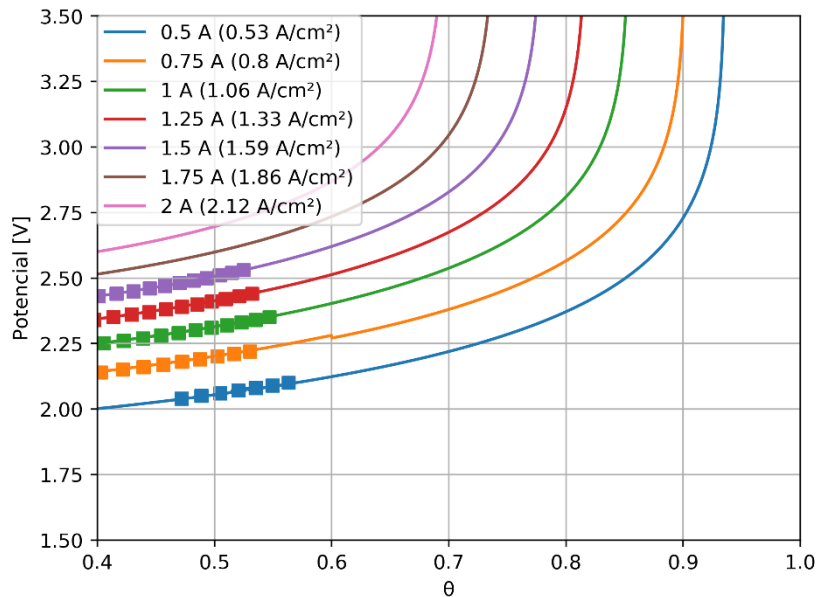
Figura 54 – Fração de área de anodo ocupada por bolhas determinada para os ensaios de cronopotenciometria: 3 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 0,5 cm



(Fonte: O autor)



Figura 55 – Fração de área de anodo ocupada por bolhas determinada para os ensaios de cronopotenciometria: 3 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 0,25 cm



(Fonte: O autor)

No capítulo 4, foi discutido que o modelo apresentado define que a evolução do potencial no ramo anódico em função de  $\theta$  é aproximadamente linear para valores baixos de  $\theta$  e passa a ser exponencial para altos valores de  $\theta$ . Foi discutido também que limitações de transferência de massa por baixa concentração de óxido ou por alta densidade de corrente levam a uma antecipação do efeito anódico. A Figura 48 apresenta a fração de área de anodo ocupada por bolhas, calculada a partir dos dados apresentados na Figura 40. Observa-se que, para corrente de 0,5 A (0,13 A/cm<sup>2</sup>), os valores de  $\theta$  calculados foram entorno de 0,87, correspondendo a uma região intermediária da curva de potencial, onde ocorre a transição de comportamento linear para exponencial. Para 2 A (0,53 A/cm<sup>2</sup>), os valores de  $\theta$  foram de aproximadamente 0,79 e estão localizados em uma região de subida repentina. Os valores de  $\theta$  para correntes intermediárias variaram entre os valores de 0,79 e 0,87.

Quando há evolução de bolhas, ou mesmo durante a aplicação de corrente, é natural que haja oscilações dos valores ao redor de uma determinada média. Porém, estas oscilações podem se comportar diferentemente a depender da posição em relação à curva de evolução de potencial. Para o caso de 2 A ( $0,13 \text{ A/cm}^2$ ) de corrente aplicada, na posição apresentada na Figura 48, qualquer variação ao redor da média resulta em altas variações do potencial no ramo anódico. As variações são menores à medida que a posição de  $\theta$  recua na curva de potencial. Assim, este deve ser o motivo do aumento da oscilação observado nos resultados experimentais em função do aumento da densidade de corrente. A operação no ramo anódico se encontra numa região limite de transferência da espécie eletroativa, o que, para qualquer oscilação pela evolução das bolhas, resultará em altas oscilações do potencial no ramo anódico.

A Figura 48 apresenta uma redução da fração de área de anodo ocupada por bolhas com o aumento da densidade de corrente. Este padrão não foi observado nos outros ensaios. Por exemplo, na Figura 49 observa-se que o valor de  $\theta$  se mantém entre 0,85 e 0,88 para todas as densidades de corrente. Porém, com o aumento de densidade de corrente, aumenta a taxa de transferência de carga e o limite será atingido para menores valores de  $\theta$ , tal como discutido na seção 4.4.6. Com isso, para mesmos valores de  $\theta$  haverá menores variações em posições diferentes da curva de potencial, sendo o sistema mais suscetível a oscilações quanto mais próximo do limite, tal como é observado na Figura 41.

Com o aumento da concentração de óxido, é possível ver nas Figuras 50, 52 e 53 que, com o aumento do limite do potencial com relação a  $\theta$ , os valores de  $\theta$  determinados estão em uma região cada vez mais afastada do limite de potencial. As variações de  $\theta$  em torno de uma média tendem a levar a menores oscilações do potencial tal como é observado experimentalmente. A comparação do modelo com os resultados experimentais reforça a representatividade das equações de sobrepotencial anódico para a fenomenologia do processo anódico.

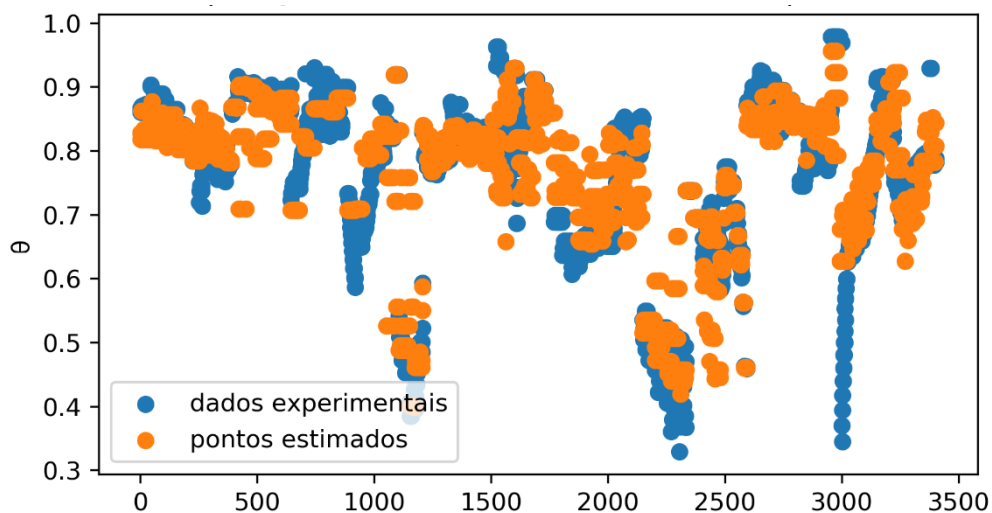
A diminuição da altura de anodo imerso visto nas Figuras 51, 54 e 55 levou a uma menor fração de área de anodo ocupada para uma mesma densidade de

corrente. Por exemplo, para a densidade de corrente de  $0,53 \text{ A/cm}^2$ , na Figura 53 a fração de área de anodo ocupada foi calculada em torno de 0,8. Para esta mesma densidade de corrente, com a metade da altura de anodo imerso, é possível ver na Figura 54 que a área de anodo ocupada foi calculada em torno de 0,65. Considerando que a formação das bolhas será similar para uma mesma densidade de corrente e concentração de óxidos, a diferença deve ser devido à diminuição do tempo de residência da bolha na região do anodo, tal como representado pela equação 62. Com menor tempo de residência, menor será a quantidade de bolhas ao redor do anodo e menor será a fração de área ocupada. Esse comportamento mostra a importância da geometria do anodo para a fluidodinâmica e para a operação eletroquímica.

#### **5.4.3. Predição de $\theta$ a partir de metodologia de aprendizado supervisionado.**

A Figura 56 apresenta a comparação do conjunto de 75 % dos dados experimentais que foram utilizados para validação do modelo e os valores reconhecidos pelo modelo de árvore de decisão. Os valores de entrada são a densidade de corrente, concentração de óxido e altura de anodo imerso.

Figura 56 – Comparação entre dados de  $\theta$  obtidos dos ensaios de cronopotenciometria e os dados estimados a partir de modelo reconhecido pela metodologia Árvore de Decisão.

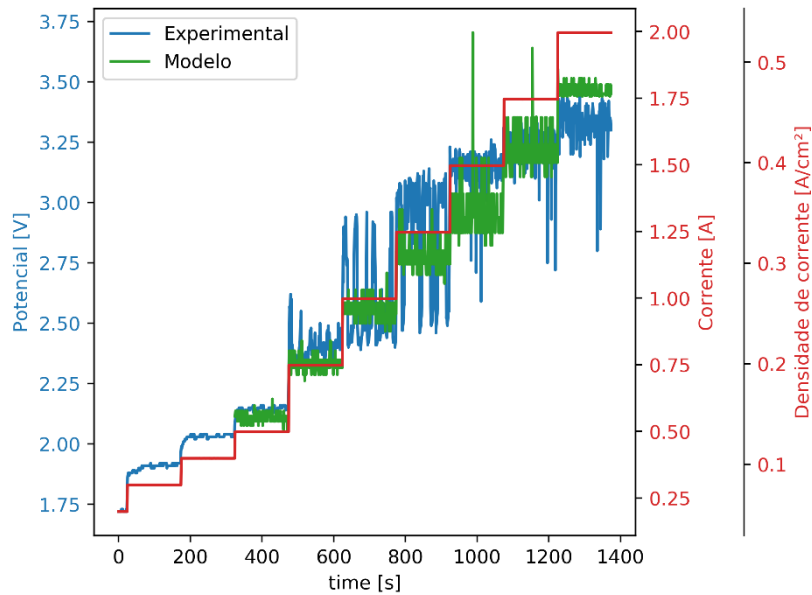


(Fonte: O autor)

A Figura 56 mostra que a metodologia testada tem boa aproximação dos pontos estimados pela metodologia Árvore de Decisão. De fato, a acurácia calculada via metodologia  $R^2$ , foi de 0,74.

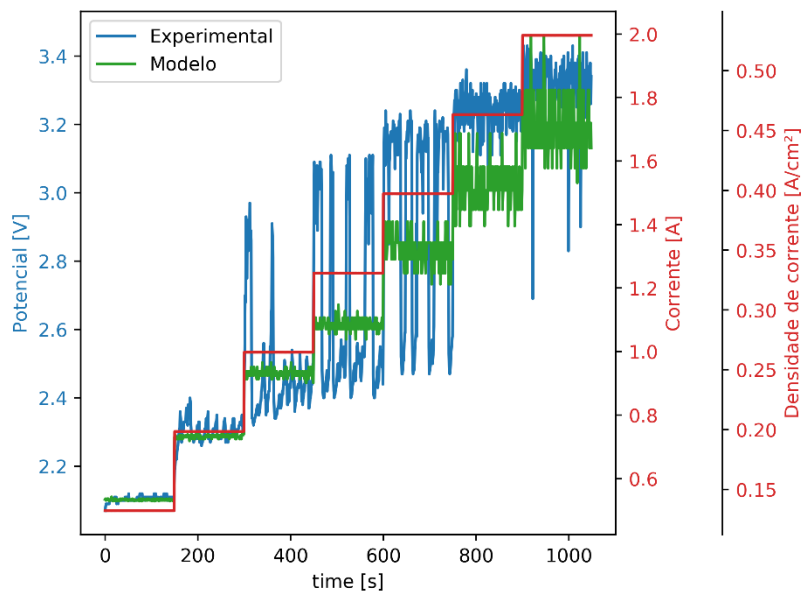
Os resultados indicam que a metodologia de reconhecimento de máquinas pode ser utilizada para predição dos parâmetros de processo de uma célula eletroquímica de redução de óxido de neodímio ou didímio. Este exemplo foi explorado para os testes de cronopotenciometria, como podem ser vistos nas Figuras 57 a 64. Para a predição,  $\theta$  foi determinado pelo modelo reconhecido pelo método de Árvore de Decisão a partir de dados de densidade de corrente, concentração de óxido e altura de anodo imerso. Os valores de  $\theta$  foram utilizados para alimentar o modelo descrito na Figura 17.

Figura 57 – Comparação de potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria e modelo por recolhimento via Árvore de Decisão: 1 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm.



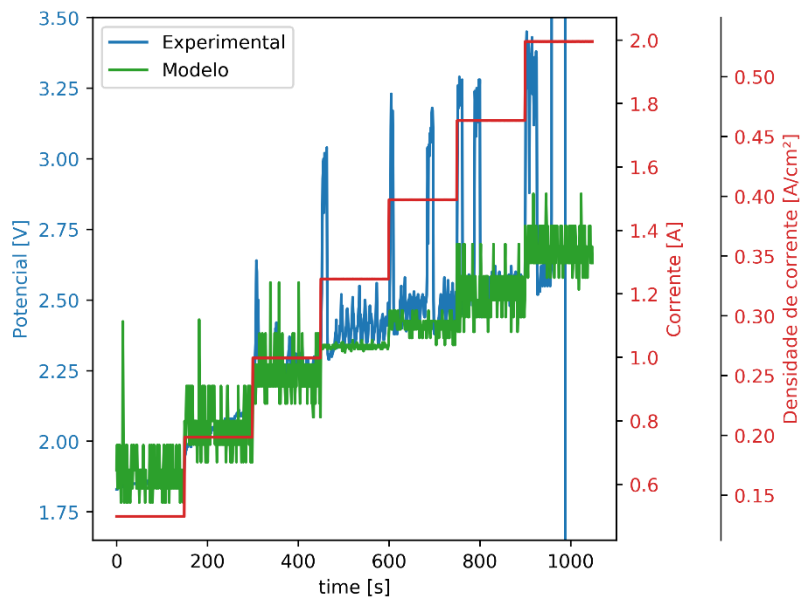
(Fonte: O autor)

Figura 58 – Comparação de potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria e modelo por recolhimento via Árvore de Decisão: 1,5 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm.



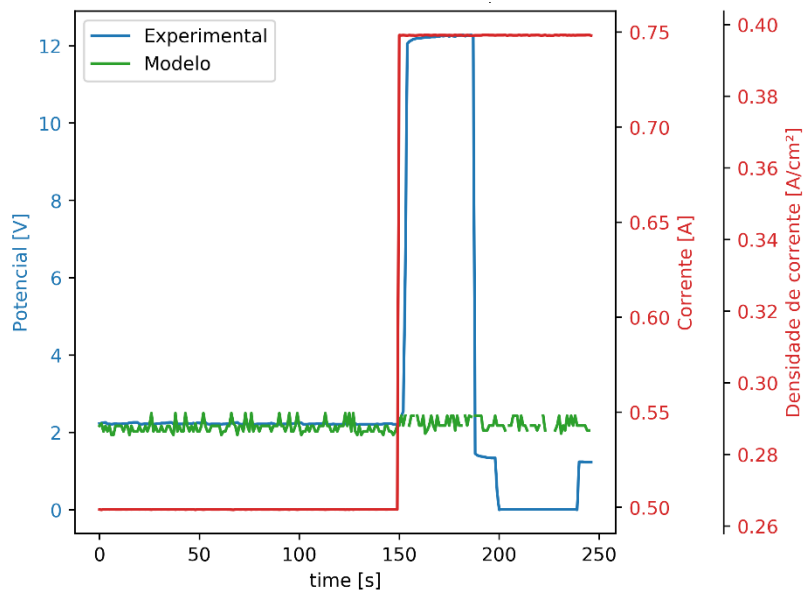
(Fonte: O autor)

Figura 59 – Comparação de potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria e modelo por recolhimento via Árvore de Decisão: 2 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm.



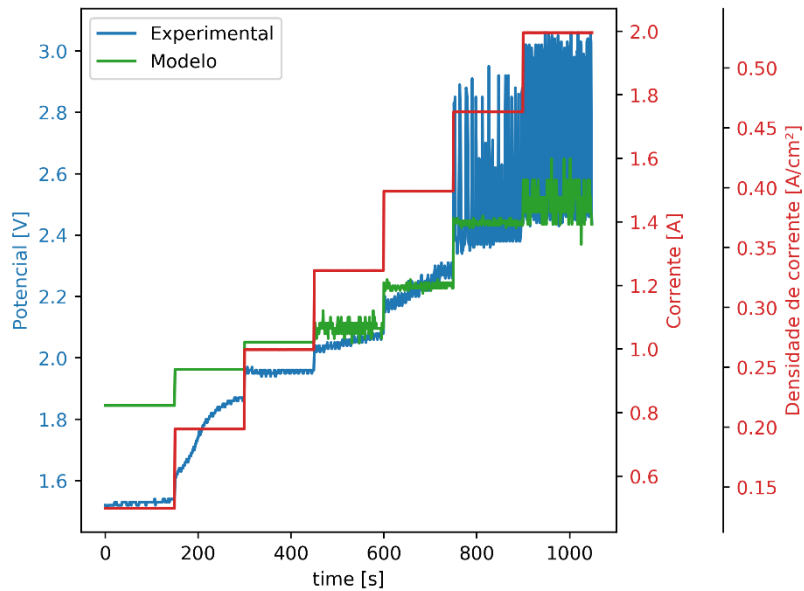
(Fonte: O autor)

Figura 60 – Comparação de potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria e modelo por recolhimento via Árvore de Decisão: 2 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 0,5 cm



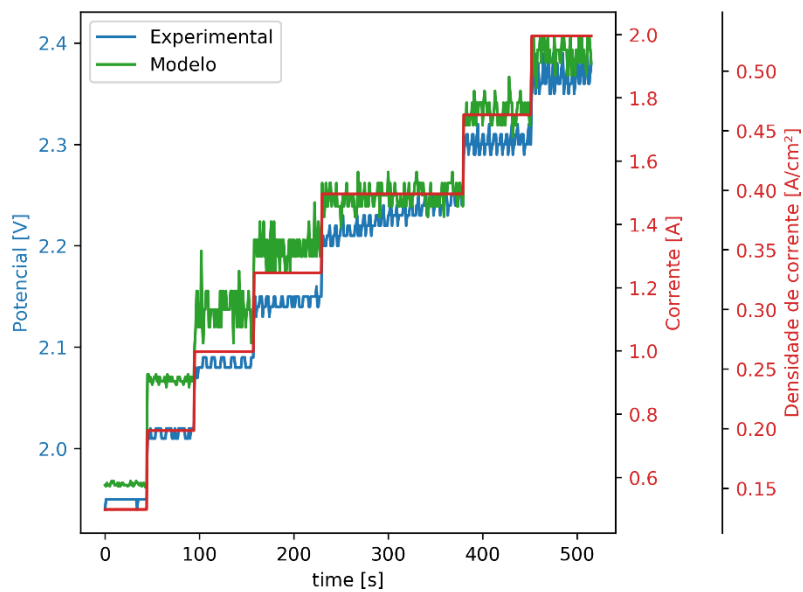
(Fonte: O autor)

. Figura 61 – Comparação de potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria e modelo por recolhimento via Árvore de Decisão: 2,5 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm.



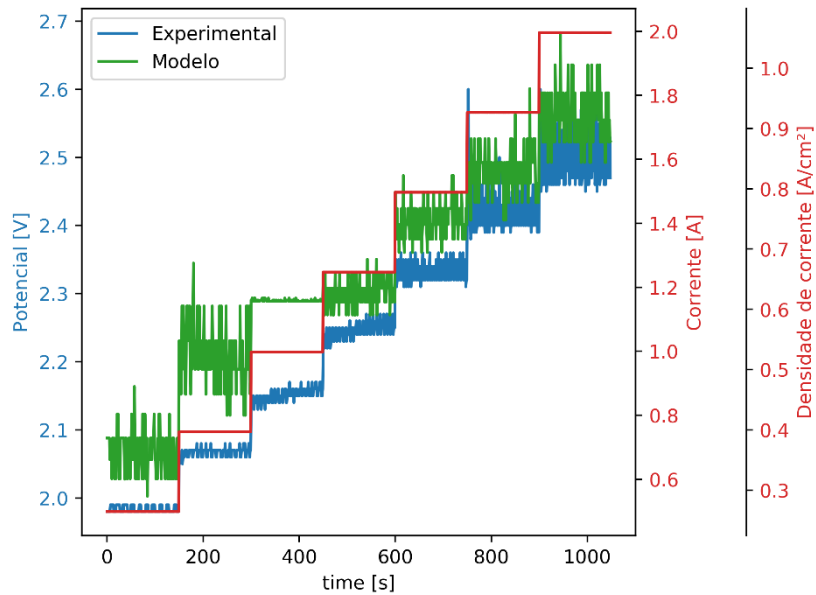
(Fonte: O autor)

Figura 62 – Comparação de potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria e modelo por recolhimento via Árvore de Decisão: 3 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 1 cm.



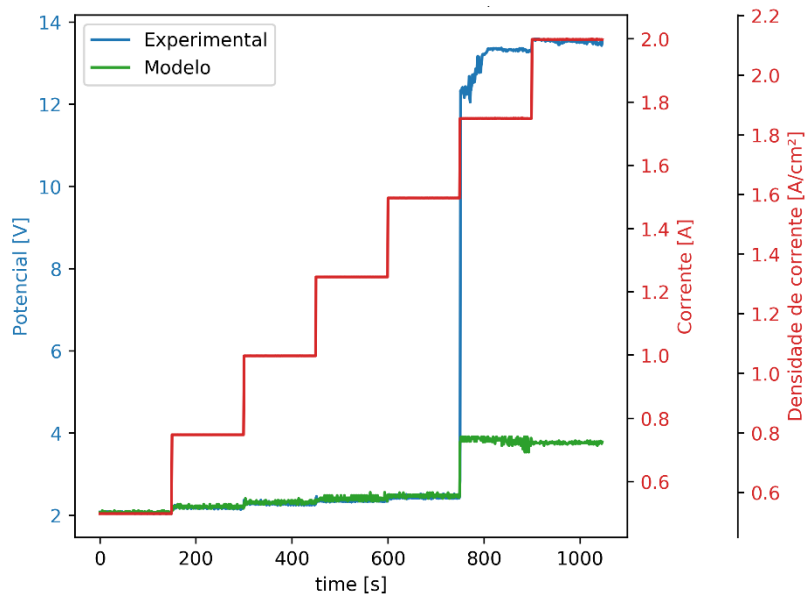
(Fonte: O autor)

Figura 63 – Comparação de potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria e modelo por recolhimento via Árvore de Decisão: 3 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 0,5 cm.



(Fonte: O autor)

Figura 64 – Comparação de potencial da célula durante ensaio de cronopotenciometria e modelo por recolhimento via Árvore de Decisão: 3 % de óxido de neodímio e altura de anodo imerso de 0,25 cm.



(Fonte: O autor)



A comparação feita entre os resultados experimentais e o modelo a partir de valores de  $\theta$  reconhecidos e apresentados nas Figuras 57 e 58 mostram que os valores preditos acompanham a evolução de potencial em função da corrente aplicada, mas ficaram abaixo dos valores medidos. Para baixas correntes, as oscilações previstas são menos intensas do que as oscilações registradas, mas para correntes mais altas, o nível das oscilações é similar.

Para concentrações de óxido de 2 % e 2,5 % (Figuras 59 e 61), o modelo se ajustou bem aos resultados registrados, para baixas correntes a oscilação foi maior, já para altas correntes as oscilações foram similares. Para concentração de 3 % com 1 cm e 3 cm de anodo imerso, os potenciais previstos ficaram levemente acima dos registrados.

Destaca-se na Figura 60 e 64 que, quando há o efeito anódico, o modelo não foi capaz de reconhecer este evento. Isso acontece, pois os dados alimentados para treinamento são os mesmos valores calculados e apresentados na seção 5.4.2. Quando houve o efeito anódico, não foi possível calcular  $\theta$  pelo método da intersecção. Isso explica a falta de pontos em algumas curvas das Figuras 51 e 55. Logo, o modelo não é capaz de simular a condição de efeito anódico, pois não foi treinado para esta condição e o comportamento muda significativamente sob efeito anódico. Esse fato não invalida esta técnica para a aplicação em redução eletroquímica de neodímio ou didímio, apenas indica a necessidade de atribuir valores para  $\theta$  na ocorrência do efeito anódico. Uma opção é atribuir o valor de 1 e, desta forma, treinar devidamente o modelo. Esta opção não foi testada no desenvolvimento deste trabalho.

As diferenças observadas não são significativas e mostram que é possível a adoção da técnica de árvore de decisão para treinamento e predição da fração de área do anodo em função da concentração de óxidos, densidade de corrente e geometria do anodo. Outras técnicas de aprendizado de máquina podem, eventualmente, ter resultados positivos e talvez superiores aos apresentados aqui. Aqui não foi feito um trabalho de ampla avaliação das técnicas existentes em busca de um ótimo, já que o objetivo era mostrar essa possibilidade.

## 5.5. Conclusões

A partir dos resultados dos estudos cronopotenciométricos, foi possível avaliar como a concentração dos óxidos de neodímio ou didímio, a densidade de corrente e a disposição geométrica do anodo afetam o processo anódico. Baixas concentrações de óxido aumentam as oscilações de potencial. O aumento das oscilações também é observado para maiores densidades de corrente e quanto menor for a área de anodo imerso no eletrólito.

As oscilações intensas ocorrem quando a fração de área de anodo ocupada por bolhas é alta o suficiente para limitar a transferência de carga da espécie eletroativa. Em regiões com maiores valores de  $\theta$ , a variação de potencial no ramo anódico é exponencial e uma pequena alteração de  $\theta$  resulta em significativa variação de potencial. Baixas concentrações de óxidos e altas densidades de corrente diminuem o limite de operação devido à evolução de bolhas. Já a altura de anodo imerso no banho altera o tempo de residência das bolhas na região do anodo, alterando a fração de área de anodo ocupada por bolhas.

Finalmente, foi possível determinar que a técnica de aprendizado supervisionado conhecida como Árvore de Decisão pode ser utilizada para predição da fração de área de anodo ocupada por bolhas a partir de informações como densidade de corrente, concentração de óxidos e geometria do anodo.

## **6. Predição de emissão de perfluorcarbono**

No item 3.4 foi discutido sobre a emissão de perfluorcarbonos (PFC) durante a redução eletroquímica de neodímio ou didímio. Para condições de baixa concentração de óxido das terras raras e/ou alta densidades de corrente, a emissão de PFC é observada. Dentre as publicações discutidas no item 3.4, destaca-se aqui neste capítulo os dois trabalhos publicados por Vogel e colaboradores (VOGEL et al., 2017; VOGEL; FRIEDRICH, 2017). Em seus trabalhos, os autores levantaram experimentalmente e discutiram sobre as condições adequadas para a emissão de PFC.

Neste capítulo, o modelo matemático desenvolvido e apresentado no capítulo 4 será adaptado para predição da emissão de PFC, mais especificamente  $\text{CF}_4$ . A predição terá como base as condições de emissão observadas por Vogel et al. (2017) em seu primeiro trabalho e os resultados do modelo serão comparados com os dados publicados por Vogel e Friedrich (2017) em seu segundo trabalho.

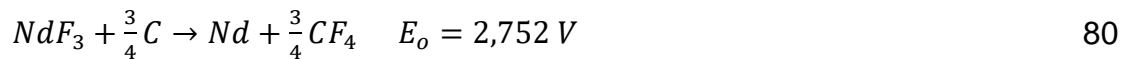
A possibilidade de prever o momento da ocorrência da emissão será útil para evitar que a operação de uma célula eletroquímica ocorra em tais condições, minimizando as emissões de gases de efeito estufa.

### **6.1. Condições para emissão de $\text{CF}_4$**

As condições de emissão de PFC foram medidas por Vogel et al (2017). Neste trabalho, os autores realizaram ensaios de voltametria linear no ramo anódico, ou seja, variaram o potencial linearmente com o tempo a partir de potenciostato e obtiveram a densidade de corrente como resposta. Os testes foram realizados em um cadinho de grafite com diâmetro interno de 65 mm e altura de 80 mm. Os autores utilizaram um catodo de tungstênio de 4 mm de diâmetro e um anodo de grafite de 6 mm de diâmetro. Ambos os eletrodos foram submersos entre 20 e 30 mm no eletrólito fundido. Um eletrodo de grafite foi utilizado como quasi-referência.

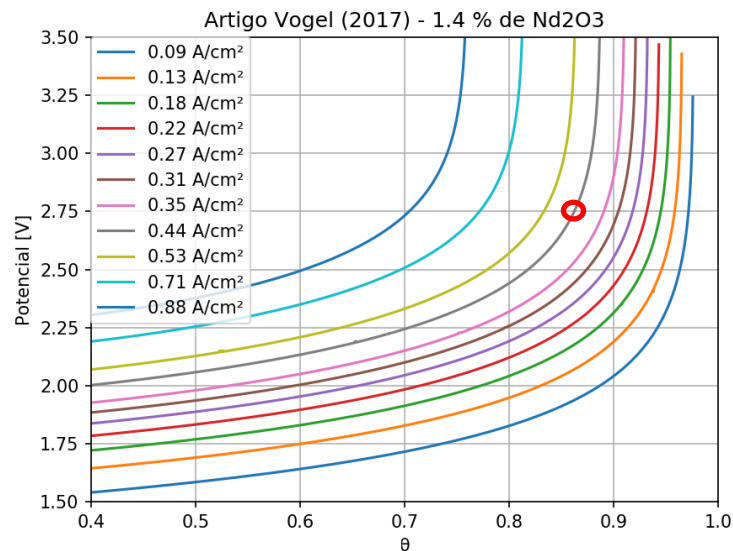
Os gases de reação, arrastados por uma vazão constante de argônio, foram analisados continuamente a partir de equipamento de medição FT-IR. Os resultados de medição estão reproduzidos na Figura 6 (item 3.4.1).

Na ocasião, os autores determinaram que a formação de  $CF_4$  começa quando o potencial chega a aproximadamente 2,8 V, valor próximo ao encontrado via simulação termodinâmica realizada em software FACTSAGE 6.1 a partir da equação 80. Neste ponto, da Figura 6 obtém-se que a densidade de corrente do ensaio estava próxima de 0,45 A/cm<sup>2</sup>.



Assim, o modelo aqui desenvolvido foi utilizado para entender a condição do processamento no ramo anódico do ensaio publicado por Vogel et al (2017). Para isso, utilizou-se o algoritmo descrito na Figura 17 variando-se a densidade de corrente. A Figura 65 apresenta o resultado obtido pela simulação a partir do modelo aqui desenvolvido.

Figura 65 – Potencial em função da área de anodo ocupada por bolhas e da densidade de corrente para a célula eletroquímica de Vogel et al (2017).



(Fonte: O autor)

Dada as condições operacionais descritas pelos autores, o resultado do modelo sugere que a operação da célula esteve com cerca de 85% da área de anodo ocupada por bolhas. Nesta condição, como já discutido no capítulo 4, a Figura 65 sugere que o processo está na iminência da ocorrência de efeito anódico, o que também é descrito pelos autores do estudo. Além disso, pequenas variações de área de anodo tendem a altas variações do potencial, tal como discutido no capítulo 5, o que indica baixa estabilidade operacional. É provável que regiões de baixa estabilidade estejam associadas à emissão de PFC, já que o potencial pode variar significativamente chegando ao potencial necessário para a sua formação. A Figura 65 mostra que, a depender da densidade de corrente, a célula atingirá o potencial de 2,75 V em diferentes valores de  $\theta$ . Em todos os casos são regiões de baixa estabilidade. Tal como discutido no capítulo 4,  $\theta$  também variará em função da concentração de óxidos.

Dadas estas considerações, o modelo apresentado no capítulo 4 foi adaptado para prever as condições de emissão de  $CF_4$ . As principais considerações são:

- Para um determinado valor de concentração de óxido de neodímio ou didímio e densidade de corrente, a emissão de  $CF_4$  se dará a partir de um potencial de 2,75 V.
- Como contribuição para o potencial para a formação de  $CF_4$ , considera-se apenas o potencial de circuito aberto  $E$  e os sobrepotenciais anódicos  $\eta_c$  e  $\eta_{diff}$ ;
- O potencial por queda ôhmica não compõe condição necessária para o potencial para a formação de  $CF_4$ , apesar de compor o potencial total da célula eletroquímica;
- Para uma determinada concentração de óxido e densidade de corrente, há um valor de  $\theta$  associado ao potencial de 2,75 V.

Assim, o modelo foi adaptado para varrer diferentes valores de  $C_{Nd_2O_3}$  e  $j$  e encontrar o valor de  $\theta$  que satisfaça a condição da equação 81.

$$E + \eta_c + \eta_{diff} \geq 2,75 \text{ V}$$

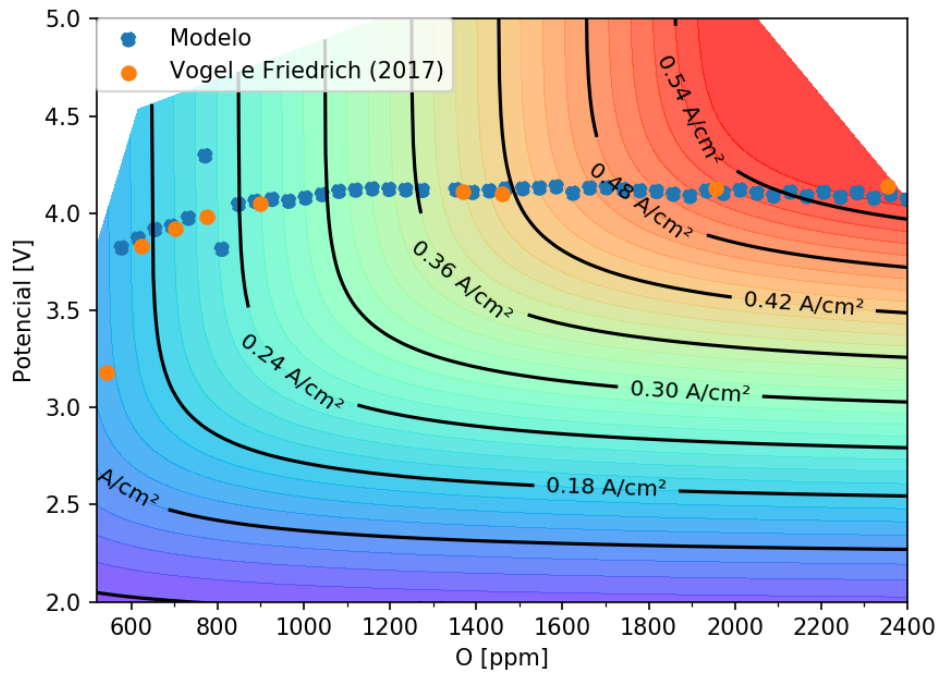
81

## **6.2. Comparação dos resultados do modelo com o trabalho publicado por Vogel e Friedrich (2017).**

Em seu segundo trabalho, os autores apresentaram resultados obtidos via célula eletroquímica para produção de neodímio metálico. A célula testada era composta por um cadinho de grafite de 100 mm de diâmetro interno, onde foram fundidos 2 kg de mistura de sais e óxidos ( $\text{NdF}_3$ ,  $\text{LiF}$  e  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ). Os eletrodos eram compostos por uma barra de tungstênio de 8 mm de diâmetro (catodo) localizada no centro de um cilindro de grafite de 75 mm de diâmetro interno. Os ensaios ocorreram a temperaturas de 1050 °C com passagem constante de gás argônio, analisado por equipamento FT-IR a jusante da célula eletroquímica.

A partir dos resultados experimentais obtidos via voltametria, os autores construíram um mapa de densidade de corrente em relação ao potencial da célula, concentração de óxido e a primeira emissão detectada de  $\text{CF}_4$ . Este mapa foi reproduzido na seção 3.4.1 (Figura 7). O modelo aqui adaptado foi utilizado para reproduzir o mapa de densidade de corrente e a primeira emissão detectada. Para calcular a emissão, foi utilizado o valor de  $\theta$  obtido conforme exposto no item 6.1. Para a construção do mapa, manteve-se o valor de  $\theta$  constante e igual a 0,85. A Figura 66 apresenta o resultado obtido pelo modelo. Para a construção deste modelo, varreram-se as concentrações de óxidos relativas a 550 a 2400 ppm de O, e densidades de corrente variando de 0,034 A/cm<sup>2</sup> a 0,562 A/cm<sup>2</sup>.

Figura 66 – Mapa de densidade de corrente em relação ao potencial da célula e a concentração de oxigênio obtidos via simulação. Os pontos representam a tensão para a primeira emissão de  $\text{CF}_4$  – Comparação entre os resultados simulados e obtidos experimentalmente por Vogel e Friedrich (2017).



(Fonte: O autor)

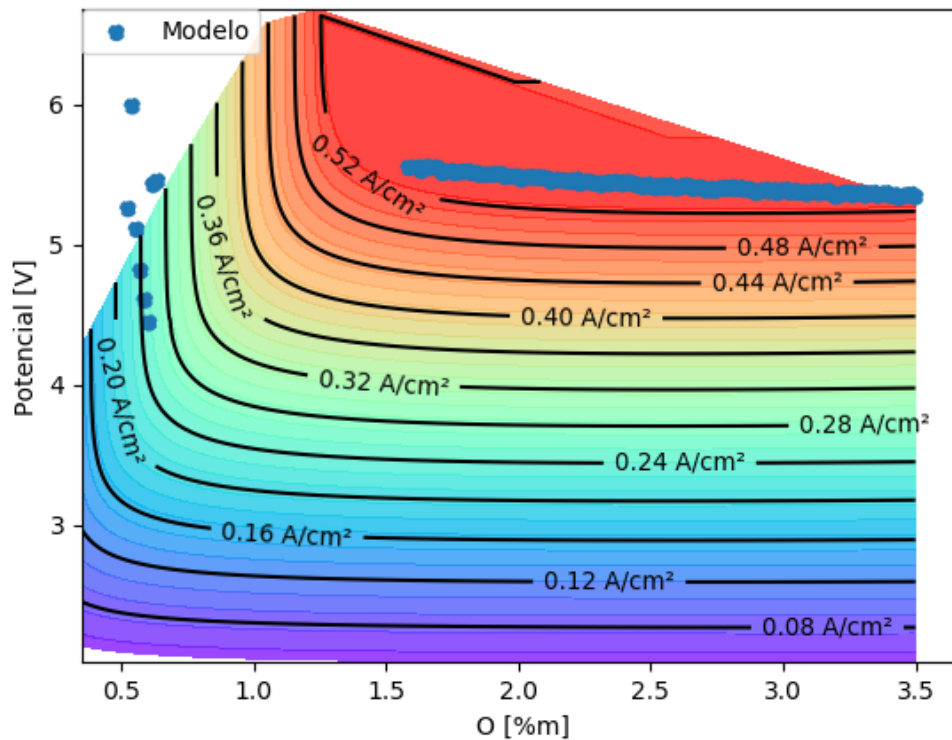
Os resultados mostram que o modelo aqui proposto foi capaz de prever as condições em que ocorrem as emissões gasosas de  $\text{CF}_4$  para concentrações de oxigênio acima de 600 ppm. O modelo não se mostrou eficaz para cálculo de concentrações abaixo deste valor. É provável que, pela menor janela disponível a baixas concentrações, o modelo não tenha sido capaz de encontrar o valor de  $\theta$  que satisfaça a equação 81. O modelo também teve dificuldade para encontrar os valores em torno de 800 ppm de O. Todos os outros pontos calculados se aproximaram satisfatoriamente dos medidos por Vogel e Friedrich (2017).

O mapa de densidade de corrente também pode ser comparado ao obtido pelos autores (Figura 7). Nota-se que o mapa de cores obtido, de forma geral, apresenta alguma semelhança ao obtido experimentalmente. As diferenças da forma dos contornos podem se explicadas pelo fato de, para o cálculo do mapa, ter-se definido um valor constante e igual a 0,85 para  $\theta$ , o que é improvável acontecer para todas as condições operacionais, principalmente para concentrações mais baixas de óxidos e baixas densidades de corrente. É possível que, com uma metodologia mais adequada para predição de  $\theta$ , tal como a explorada no item 5.3 e 5.4.3, fosse possível calcular o mapa de densidade de corrente com maior acurácia. Ainda assim, os resultados aqui obtidos são satisfatórios.

Assim, o modelo poderá ser utilizado para predição da melhores condições operacionais para que se evite a formação de PFC. Por exemplo, a célula do IPT descrita em Silva et al. (2017) foi simulada através desta metodologia, e o resultado pode ser visto na Figura 67.



Figura 67 – Mapa de densidade de corrente em relação ao potencial da célula e a concentração de oxigênio obtidos via simulação. Os pontos representam a tensão para a primeira emissão de  $\text{CF}_4$  – valores calculados para a célula descrita em Silva et al. (2017).



(Fonte: O autor)

Neste caso, o potencial da célula em que provavelmente ocorrerá a emissão de PFC será a partir de 5,5 V. Neste caso, para se evitar a formação destes gases, deve-se operar a célula a densidades de corrente abaixo de  $0,5 \text{ A/cm}^2$  para concentrações de óxido acima de 1 %. Para concentrações abaixo de 1 %, a janela operacional de potencial diminui, facilitando a formação de PFC.

As emissões de PFC devem ocorrer quando a operação está próxima da ocorrência de um efeito anódico. Considerando o estudo das variáveis operacionais apresentadas nos capítulos anteriores, pode-se dizer que as

emissões serão mais prováveis para altas densidades de correntes, baixas concentrações de óxido ou concentrações acima da saturação, baixa molhabilidade e alta viscosidade do eletrólito no anodo devido à baixa concentração de LiF no eletrólito.

### **6.3. Conclusões**

A partir do modelo desenvolvido nesta tese e utilizado para estudar dados disponíveis na literatura, foi possível determinar que as emissões de PFC ocorrem quando a área de anodo ocupada por bolhas é tal que o sobrepotencial anódico está na iminência de um efeito anódico, ou quando o sistema estiver operando com altas variações de potencial ou baixa estabilidade.

A partir destas informações, foi possível adaptar o modelo apresentado no capítulo 4 para prever as condições operacionais em que provavelmente ocorrerá a emissão de PFC. Os dados preditos por simulação corresponderam aos dados publicados na literatura. Finalmente, o modelo também foi capaz de estimar o mapa de densidade de corrente, porém com menor aproximação se comparada à predição de emissão de CF<sub>4</sub>.

## 7. Considerações finais e sugestões para trabalhos futuros

Esta tese apresentou um modelo e metodologia para cálculo de potencial de célula eletroquímica para redução de neodímio e/ ou didímio (neodímio + praseodímio), com foco na formação das bolhas. Primeiramente, com os resultados do modelo foi possível observar a influência de variáveis de processo como concentração de óxido de neodímio ou praseodímio, composição do eletrólito, densidade de corrente, molhabilidade, viscosidade e tensão superficial. Estas variáveis afetam a janela operacional, a estabilidade do processo e as emissões de PFC, gases nocivos para o aquecimento global.

A partir deste estudo foi proposto mecanismo para ocorrência de efeito anódico. Foi proposto também que é possível usar métodos de aprendizado de máquinas para estimar a área de anodo ocupada por bolhas. Por fim, o modelo se mostrou eficiente para predição do instante da ocorrência do efeito anódico.

Apesar do método por aprendizado de máquinas se mostrar eficiente, ele não responde algumas dúvidas. Por exemplo: como outras variáveis de processo podem afetar a formação de bolhas? como o tipo e a superfície de anodo afetam a formação dos sítios ativos? De fato, existe um campo aberto na literatura para o estudo da formação dessas bolhas.

A determinação da taxa de nucleação e crescimento das bolhas em função de todas estas variáveis tornaria possível um modelo de estimação de  $\theta$  por balanço populacional, por exemplo. O domínio da formação das bolhas, aliado a técnicas de fluidodinâmica computacional, permitiria o projeto de células eletroquímicas mais eficientes e menos poluidoras. Estas técnicas poderiam ser aplicadas não somente à redução eletroquímica de neodímio ou didímio, mas também a outras células eletroquímicas, tais como de produção de alumínio primário entre outras.

Por fim, o modelo aqui apresentado estima, de forma qualitativa, quando haverá emissão de PFC a depender das condições operacionais, porém o

modelo não é capaz de quantificar as emissões. Entende-se que o estudo detalhado do transporte das espécies químicas no anodo em função da dinâmica das bolhas seja capaz de quantificar a formação de  $\text{CF}_4$ . Sugere-se que este estudo seja feito via metodologias que contemplem simulações por fluidodinâmica computacional.

## 8. Referências

ALAM, M. et al. Investigation of anodic gas film behavior in Hall–Heroult cell using low temperature electrolyte. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 44, n. 5, p. 1155–1165, Oct. 2013.

ALLANORE, A.; YIN, L.; SADOWAY, D. R. A new anode material for oxygen evolution in molten oxide electrolysis. **Nature**, v. 497, n. 7449, p. 353–356, May 2013.

ANGULO, A. et al. Influence of bubbles on the energy conversion efficiency of electrochemical reactors. **Joule**, v. 4, n. 3, p. 555–579, Mar. 2020.

ÅSHEIM, H. et al. Anode effect initiation during aluminium electrolysis in a two compartment laboratory cell. In: **Light Metals 2016**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., p. 551–556, 2016.

BALARAM, V. Rare earth elements: a review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**, v. 10, n. 4, p. 1285–1303, July. 2019.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods : fundamentals and applications**. 2nd. ed. New York: Wiley, 2001.

BAUR, J. E. Diffusion coefficients. In: ZOSKI, C. G. (Ed.). **Handbook of electrochemistry**. New Mexico: Elsevier, 2007. p. 829–848.

BERKANI, M.; GAUNE-ESCARD, M. Study of binary systems NdF<sub>3</sub>- MF (M = Li, Na, K): experimental, modeling and thermodynamic computation. **MATEC Web of Conferences**, v. 3, p. 1033, July. 2013.

BROWN, O. R.; IKEDA, B. M.; WILMOTT, M. J. Anodic films on fluorine anodes: the nature of fluorine overvoltage. **Electrochimica Acta**, v. 32, n. 8, p. 1163–1171, 1987.

BRUGNARA, M. **Contact angle**. Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/plugins/contact-angle.html>>. Acesso em: 25 jan. 2022.

CAI, B. et al. Estimating perfluorocarbon emission factors for industrial rare earth metal electrolysis. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 136, p. 315–323, Sept. 2018.

COOKSEY, M. A.; TAYLOR, M. P.; CHEN, J. J. J. Resistance due to gas bubbles in aluminum reduction cells. **The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society**, v. 60, n. 2, p. 51–57, Feb. 2008.

CVETKOVIĆ, V. S. et al. Investigation on the electrochemical behaviour and deposition mechanism of Neodymium in  $\text{NdF}_3\text{--LiF--Nd}_2\text{O}_3$  melt on Mo Electrode. **Metals** **2020**, v. 10, n. 5, p. 576, Apr. 2020.

CVETKOVIĆ, V. S. et al. Electrochemical study of Nd and Pr co-deposition onto Mo and W from molten oxyfluorides. **Metals** **2021**, v. 11, n. 9, p. 1494, Sept. 2021.

DE LIMA, I. B.; LEAL FILHO, W. **Rare earths industry**. Amsterdã, Elsevier, 2015.

DE NEVERS, N. **Physical and chemical equilibrium for chemical engineers**. New Jersey: Wiley, 2002.

DORREEN, M. M. R. et al. Co-evolution of Carbon Oxides and fluorides during the electrowinning of Aluminium with molten  $\text{NaF--AlF}_3\text{--CaF}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  electrolytes. In: Light Metals, **Anais...**San Diego, CA, USA, 2017. p. 533-539

DYSINGER, D. K.; MURPHY, J. E. **Electrowinning of neodymium from a molten oxide-fluoride electrolyte**. United States Department of the Interior, Bureau of Mines, relatório técnico, 1994. .

EIDSVAAG, I. A. **The Influence of polarization on the wetting of anodes in the Hall-Héroult process**. 2016. Norwegian University of Science and Technology, 2016.

EINARSRUD, K. E.; JOHANSEN, S. T. Modelling of bubble behaviour in aluminium reduction cells. **Progress in Computational Fluid Dynamics**, v. 12, n. 2–3, p. 119 - 130, June 2012.

FELDHAUS, D.; TSHCAUNER, M.; FRIEDRICH, B. Influence of LiF on the synthesis of the neodymium & praseodymium molten salt electrolysis. In: Proceedings of EMC 2021, **Anais...Proceedings of EMC 2021** (online), 2021.

GARDNER, J. E. Heterogeneous bubble nucleation in highly viscous silicate melts during instantaneous decompression from high pressure. **Chemical Geology**, v. 236, n. 1–2, p. 1–12, Jan. 2007.

GRJOTHEIM, K. (Kai); KVANDE, H. **Introduction to aluminium electrolysis : understanding the Hall-Héroult process**. 2nd. ed. Düsseldorf: Aluminium-Verlag, 1993.

GUO, X. et al. Quantitative study on dissolution behavior of Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in fluoride melts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 5, p. 1380–1388, Feb. 2018.

HAAS, T. et al. A Comparison between two cell designs for electrochemical Neodymium reduction using numerical simulation. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 48, n. 4, p. 2187–2194, Aug. 2017. DOI: 10.1007/s11663-017-0982-0

HAMEL, C.; CHAMELOT, P.; TAXIL, P. Neodymium(III) cathodic processes in molten fluorides. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 25, p. 4467–4476, Oct. 2004.

HASTIE, T.; TIBSHIRANI, R.; FRIEDMAN, J. **The Elements of statistical learning**. New York, NY: Springer New York, 2009.

HAVERKAMP, R. G. An XPS study of the fluorination of carbon anodes in molten NaF–AlF<sub>3</sub>–CaF<sub>2</sub>. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 3, p. 1262–1267, Feb. 2012.

HU, X. et al. Density and ionic structure of NdF<sub>3</sub>-LiF melts. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 4, p. 587–590, Aug. 2010.

IAI, I. A. I. **World Aluminium — Primary aluminium production**. Disponível em: <<https://international-aluminium.org/>>.

**INCT PATRIA - Processamento e aplicações de ímãs de terras-raras para indústria de alta tecnologia — Português (Brasil).** Disponível em: <<https://www.gov.br/mcti/pt-br/rede-mcti/cetem/aceso-a-informacao/acoes-e-programas/projetos-financiados-por-agencias-e-ou-recursos-publicos/em-curso/inct-patria-processamento-e-aplicacoes-de-imas-de-terras-raras-para-industria-de-alta-tecnologia>>. Acesso em: 9 fev. 2022.

IPCC. Future Climate Changes, Risks and Impacts. In: **Climate Change 2014: synthesis report. contribution of working groups i, ii and iii to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change.** [s.l.] Gian-Kasper Plattner, 2014. p. 60–62.

ISHII, M.; ZUBER, N. Drag coefficient and relative velocity in bubbly, droplet or particulate flows. **AIChE Journal**, v. 25, n. 5, p. 843–855, Sept. 1979.

JONES, S. F.; EVANS, G. M.; GALVIN, K. P. Bubble nucleation from gas cavities — a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 80, n. 1, p. 27–50, Feb. 1999.

KELLER, R.; ROLSETH, S.; THONSTAD, J. Mass transport considerations for the development of oxygen-evolving anodes in aluminum electrolysis. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 12, p. 1809–1817, 1997.

KONTOGEOORGIS, G. M.; KIIL, S. **Introduction to applied colloid and surface chemistry.** Chichester: John Wiley & Sons, 2016.

KRISHNAMURTHY, N.; GUPTA, C. K. **Extractive metallurgy of rare earths, second edition.** 2nd ed., New York: CRC Press, 2015.

LANTELME, F.; GROULT, H. **Molten salts chemistry: from lab to applications.** Burlington: Elsevier, 2013.

LAZARUS, A. **Environmental Effects Report for Didymium Pilot Plant.** Lynas. relatório técnico, 2013. .

LIU, K. R. et al. Study of anodic overvoltage in neodymium electrolysis. **Acta Metallurgical Sinica**, v. 16, n. 6, p. 355–359, Oct. 2003.



LIU, S. et al. Anode processes for Nd electrowinning from LiF-NdF<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melt. **Electrochimica Acta**, v. 147, p. 82–86, 20 Nov. 2014.

LOVERING, D. G. **Molten salt technology**. London: Plenum Press, 1982.

LUBETKIN, S.; BLACKWELL, M. The nucleation of bubbles in supersaturated solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 126, n. 2, p. 610–615, Dec. 1988.

LUBETKIN, S. Why is it much easier to nucleate gas bubbles than theory predicts? **Langmuir**, v. 19, n. 7, p. 2575, Apr. 2003.

LUCAS, J. et al. **Rare earths: science, technology, production and use**. Amsterdam, Elsevier, 2014.

MOHANDAS, K. S. Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: a review. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 122, n. 4, p. 195–212, Dec. 2013.

MORÉ, J.; GARBOW, B.; HILLSTROM, K. **User guide for Minpack-1**. Argonne National Laboratory. relatório técnico, 1980. .

MORENO SOTO, A. **Bubbles on surfaces : diffusive growth and electrolysis**. 2019. Ph.D Thesis. University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2019. Disponível em: <<https://research.utwente.nl/en/publications/bubbles-on-surfaces-diffusive-growth-amp-electrolysis>>. Acesso em: 11 nov. 2021.

MORRICE, E.; HENRIE, T. A. **Electrowinning high-purity neodymium, praseodymium, and didymium metals from their oxides**. US Department of Energy. relatório técnico, 1967. .

NEWMAN, J. S.; THOMAS-ALYEA, K. E. **Electrochemical systems**. 3rd. ed. New Jersey: J. Wiley, 2012.

OSARINMWIAN, C. Bubble-driven anodic gas in molten salt electrolytes. **Applied Physics A**, v. 123, n. 3, p. 150, Feb. 2017.

ROSENQVIST, T. **Principles of extractive metallurgy**. Trondheim: Tapir Academic Press, 2004.

SCRIVEN, L. E. On the dynamics of phase growth. **Chemical Engineering Science**, v. 10, n. 1–2, p. 1–13, Apr. 1959.

SHIBATA, S. Supersaturation of oxygen in acidic solution in the vicinity of an oxygen-evolving platinum anode. **Electrochimica Acta**, v. 23, n. 7, p. 619–623, July. 1978.

SHOWA DENKO (Japan). Hideo Tamamura, H. **Process for preparation of neodymium or neodymium alloy**. US4966661A, 30 Oct 1990, 23 Dec. 2007

SILVA, A. L. N. da et al. Obtenção de didímio metálico a partir dos óxidos de terras raras produzidos em Araxá, Brasil. In: 72º Congresso Anual da ABM, **Anais...** Editora Edgard Blucher, Ltda., São Paulo, out. 2017.

STEFANIDAKI, E.; HASIOTIS, C.; KONTOYANNIS, C. Electrodeposition of neodymium from LiF-NdF<sub>3</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melts. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 17, p. 2665–2670, May. 2001.

SUN, M.; LI, B.; LI, L. Multiscale simulation of bubble behavior in aluminum reduction cell using a combined discrete-bubble-model–volume-of-fluid–magnetohydrodynamical method. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 8, p. 3407–3419, Feb. 2019.

TAKEDA, O. et al. Electrowinning of lithium from LiOH in molten chloride. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 161, n. 14, p. 820–823, Oct. 2014.

TAQIEDDIN, A. et al. Review-Physicochemical hydrodynamics of gas bubbles in two phase electrochemical systems. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 164, n. 13, p. 448–459, Oct. 2017.

THONSTAD, J. et al. **Aluminium Electrolysis / Fundamentals of the Hall-Héroult Process**. 3rd. ed. Düsseldorf: Beuth Verlag GmbH, 2011.

THONSTAD, J.; NORDMO, F.; VEE, K. On the anode effect in cryolite-alumina melts-I. **Electrochimica Acta**, v. 18, n. 1, p. 27–32, Jan. 1973.

THONSTAD, J.; UTIGARD, T. A.; VOGT, H. On the anode effect in aluminum electrolysis. In: BEARNE, G.; DUPUIS, M.; TARCY, G. (Ed.). **Essential readings in Light Metals**. Cham: Springer, 2013. 2p. 131–138.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica : princípios e aplicações**. São Paulo: EDUSP, 2005.

TOMIYAMA, A. et al. Drag coefficients of single bubbles under normal and micro gravity conditions. **JSME International Journal Series B Fluids and Thermal Engineering**, v. 41, n. 2, p. 472–479, May 1998.

UNITED STATES DEPARTMENT OF ENERGY. **Critical materials rare earths supply chain: a situational white paper**. relatório técnico, 2020. Disponível em <<https://www.energy.gov/sites/prod/files/2020/04/f73/Critical%20Materials%20Supply%20Chain%20White%20Paper%20April%202020.pdf>>. Acesso em 9 fev. 2022.

UNITED STATES. GEOLOGICAL SURVEY,. Mineral commodity summaries 2022. **Mineral Commodity Summaries**, Relatório Técnico 2022. Disponível em: <<http://pubs.er.usgs.gov/publication/mcs2022>>. Acesso em: 9 fev. 2022.

VACHAPARAMBIL, K. J.; EINARSRUD, K. E. Explanation of bubble nucleation mechanisms: a gradient theory approach. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 10, p. E504–E512, July. 2018.

VOGEL, H. et al. Reducing greenhouse gas emission from the neodymium oxide electrolysis. Part I: analysis of the anodic gas formation. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 3, n. 1, p. 99–107, Mar. 2017.

VOGEL, H.; FRIEDRICH, B. Development and research trends of the neodymium electrolysis – A literature review. 2015. Disponível em: <[http://www.metallurgie.rwth-aachen.de/new/images/pages/publikationen/emc\\_2015\\_vogel\\_id\\_2892.pdf](http://www.metallurgie.rwth-aachen.de/new/images/pages/publikationen/emc_2015_vogel_id_2892.pdf)>. Acesso em: 20 jul. 2017.

VOGEL, H.; FRIEDRICH, B. Reducing greenhouse gas emission from the neodymium oxide electrolysis. Part II: basics of a process control avoiding PFC emission. **International Journal of Nonferrous Metallurgy**, v. 06, n. 03, p. 27–46, July. 2017.

VOGEL, H.; FRIEDRICH, B. An estimation of PFC emission by rare earth electrolysis. In: Light Metals 2018: Minerals, Metals and Materials Series, TMS Annual meeting & Exhibition, **Anais...**Springer International Publishing, Phoenix, AR, USA, 2018. p. 1507-1517

VOGT, H. The anode effect as a fluid dynamic problem. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 29, n. 2, p. 137–145, Feb. 1999a.

VOGT, H. Effect of alumina concentration on the incipience of the anode effect in aluminum electrolysis. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 29, n. 7, p. 779–788, July. 1999b.

VOGT, H. The actual current density of gas-evolving electrodes—Notes on the bubble coverage. **Electrochimica Acta**, v. 78, p. 183–187, Sept. 2012.

VOGT, H. The quantities affecting the bubble coverage of gas-evolving electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 235, p. 495–499, May 2017.

VOGT, H.; STEPHAN, K. Local microprocesses at gas-evolving electrodes and their influence on mass transfer. **Electrochimica Acta**, v. 155, p. 348–356, Feb. 2015.

VOGT, H.; THONSTAD, J. The voltage of alumina reduction cells prior to the anode effect. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32, n. 3, p. 241–249, Mar. 2002a.

VOGT, H.; THONSTAD, J. The complex mechanisms inducing anode effects in aluminium electrolysis. (P. R, Ed.) In: Light Metals 2002: Proceedings of Sessions, TMS Annual Meeting (Warrendale, Pennsylvania), Seattle, WA. **Anais...** Seattle, WA: 2002b. p. 459-501.

WARD, C. A.; BALAKRISHNAN, A.; HOOPER, F. C. On the thermodynamics of nucleation in weak gas-liquid solutions. **Journal of Fluids Engineering, Transactions of the ASME**, v. 92, n. 4, p. 695–701, Dec. 1970.

WONG, D. S. et al. PFC Emissions from detected versus nondetected anode effects in the aluminum industry. **The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society**, v. 67, n. 2, p. 342–353, Feb. 2015.

ZHANG, L.; WANG, X.; GONG, B. Perfluorocarbon emissions from electrolytic reduction of rare earth metals in fluoride/oxide system. **Atmospheric Pollution Research**, v. 9, n. 1, p. 61–65, Jan. 2018.

ZHU-XIAN, Q.; CHING-BIN, W.; MING-JI, C. Studies on anode effect in aluminium electrolysis. In: BEARNE, G.; DUPUIS, M.; TARCY, G. (Ed.). **Essential Readings in Light Metals**. Cham: Springer, 2013. 2p. 119–126.

ZHU, X. et al. Surface tension of light rare earth fluoride molten salts electrolyte system. **Thermochimica Acta**, v. 636, p. 42–47, July. 2016.

# APÊNDICE A – ENSAIOS PARA AVALIAR A MOLHABILIDADE DO ELETRÓLITO EM ÓXIDO DE DIDÍMIO

## A.1 Ensaio de Gota Sésil

Esse ensaio teve como objetivo medir o ângulo de contato entre o eletrólito e o material que compõe o anodo (grafite). A diferença entre os ângulos de contato pode indicar diferenças de molhabilidade dependendo da atmosfera ou do nível de adsorção de fluoretos na superfície do substrado (seção 3.4).

Para realizar os ensaios, foram utilizados os seguintes materiais:

1 tubo de alumina com 78 mm de diâmetro e 900 mm de comprimento;

1 forno do tipo poço com retorta de Inconel;

1 forno tubular de aquecimento por resistência (Lindberg STF54434C);

1 substrato de grafita de alta densidade;

1 filmadora SONY (modelo HDR-XR260);

As amostras de mistura de fluoretos de sais foram preparadas anteriormente misturando-se fluoreto de neodímio e fluoreto de lítio nas proporções de 85 e 15 % em massa respectivamente. Foram preparadas 4 amostras de acordo com a Tabela 3. A primeira sem adição de óxido de neodímio, as demais com adição de óxido de neodímio para o equivalente a 1, 2 e 3,3 % em massa.

Tabela 3 – Mistura prepara para as amostras de sais

	Amostra 1 (g)	Amostra 2 (g)	Amostra 3 (g)	Amostra 4 (g)
LiF	4.5	4.5	4.4	4.4
NdF3	25.5	25.2	25	24.7
Nd2O3	0	0.3	0.6	1
Total	30	30	30	30

Para a remoção da umidade, todas as amostras foram aquecidas até 500 °C por uma taxa de 20 °C/min, onde permaneceram por 12 h sob vácuo, para depois, sob atmosfera de argônio, serem fundidas a 900 °C. Esta operação foi realizada em cadinho de grafita dentro de uma retorta de Inconel instalada em forno do tipo poço aquecido por resistência de SiC. Depois da fusão, as amostras foram resfriadas naturalmente. As amostras foram utilizadas para os ensaios de gota sésil.

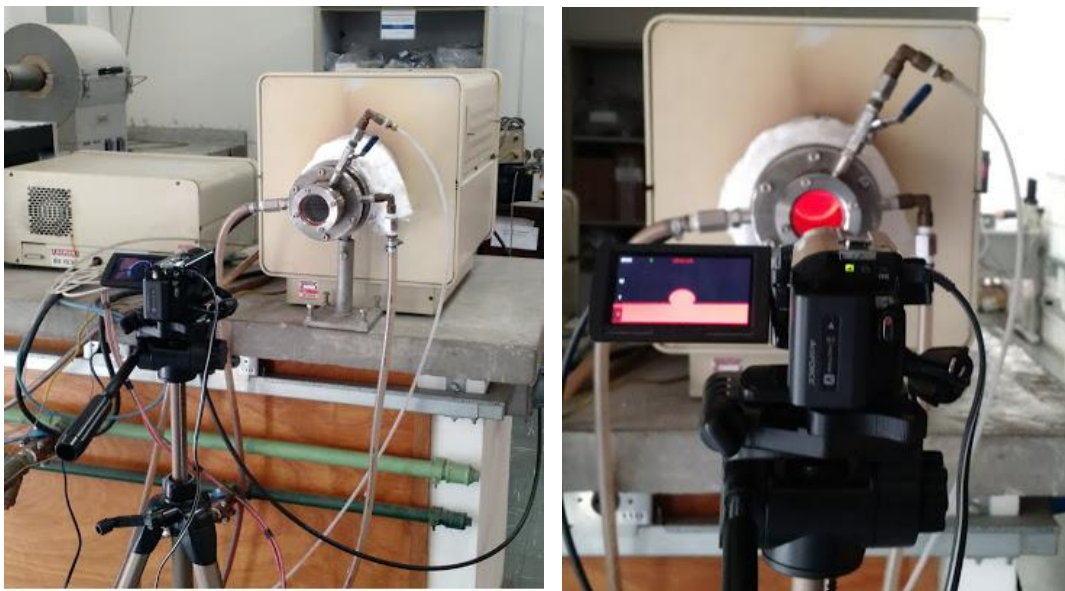
Para realizar os ensaios de gota sésil, dentro do tubo de alumina, uma amostra de aproximadamente 0,2 g de mistura de fluoretos de sais foi posta sobre uma base de grafite de alta densidade, o mesmo material utilizado como anodo (Carbono Americana CA300). O forno foi aquecido a 1050 °C a uma taxa de 4 °C/min e permaneceu a essa temperatura até o término do ensaio. A montagem pode ser vista na Figura 69 e Figura 69.

Figura 68 – Amostras de sais sobre substrato de carbono



(Fonte: o autor)

Figura 69 – Montagem experimental para ensaios de Gota Sésil



(Fonte: o autor)

Durante o aquecimento, até a temperatura de 900 °C, o gás passante pelo tubo era argônio a uma taxa de 100 mL/min. Após essa temperatura, o gás foi

146



trocado para CO<sub>2</sub> fluindo à mesma vazão volumétrica. Depois de 30 minutos de o forno ter atingido a temperatura de 1050 °C, com a câmera, foi coletada uma imagem da gota de sal fundido sobre o substrato. Em seguida, o gás foi trocado por CF<sub>4</sub> passante à mesma vazão volumétrica. Antes da coleta de imagem, aguardou-se por 30 minutos até a completa substituição da atmosfera dentro do tubo. O mesmo procedimento foi aplicado para as quatro amostras preparadas. Este ensaio foi realizado em duplicata.

As imagens coletadas foram tratadas para medição do ângulo de contato entre a gota e o substrato a partir do aplicativo “*contact angle*” do software de código livre ImageJ (BRUGNARA, 2006). A coleta do ângulo de contato via software foi feita 5 vezes para cada imagem, para minimizar erros devido a seleção manual de pontos na superfície.

## **A.2 Ensaio de Gota Sésil com substrato processado via eletrólise**

No item 3.4.3.1 foi discutida os achados de alguns autores, tais como Nakajima e Watanabe (1987 apud THONSTAD et al. 2001, p. 202) e Haverkamp (2012), em que compostos carbonofluorados adsorvidos na superfície do anodo podem diminuir a molhabilidade dos sais no anodo. Nesta seção, será avaliada se há alteração da molhabilidade em relação ao substrato após processamento via eletrólise em condições próximas ao efeito anódico.

Para isso, construiu-se um anodo composto por duas placas de grafite CA300 (CarbonoAmericana) dispostas ao redor do catodo de molibdênio, conforme é apresentado na Figura 70.

Figura 70 – Placas de grafite CA300 utilizadas como anodo para operação da célula em condições de efeito anódico.



(Fonte: O autor)

As placas foram submetidas a uma operação constante, por aproximadamente duas horas e sob potencial acima de 6 V, que condiz com operação instável e com alta ocorrência de efeito anódico. O objetivo foi promover a formação de fluoretos e a formação de uma camada de carbonofluorados sobre a superfície do anodo.

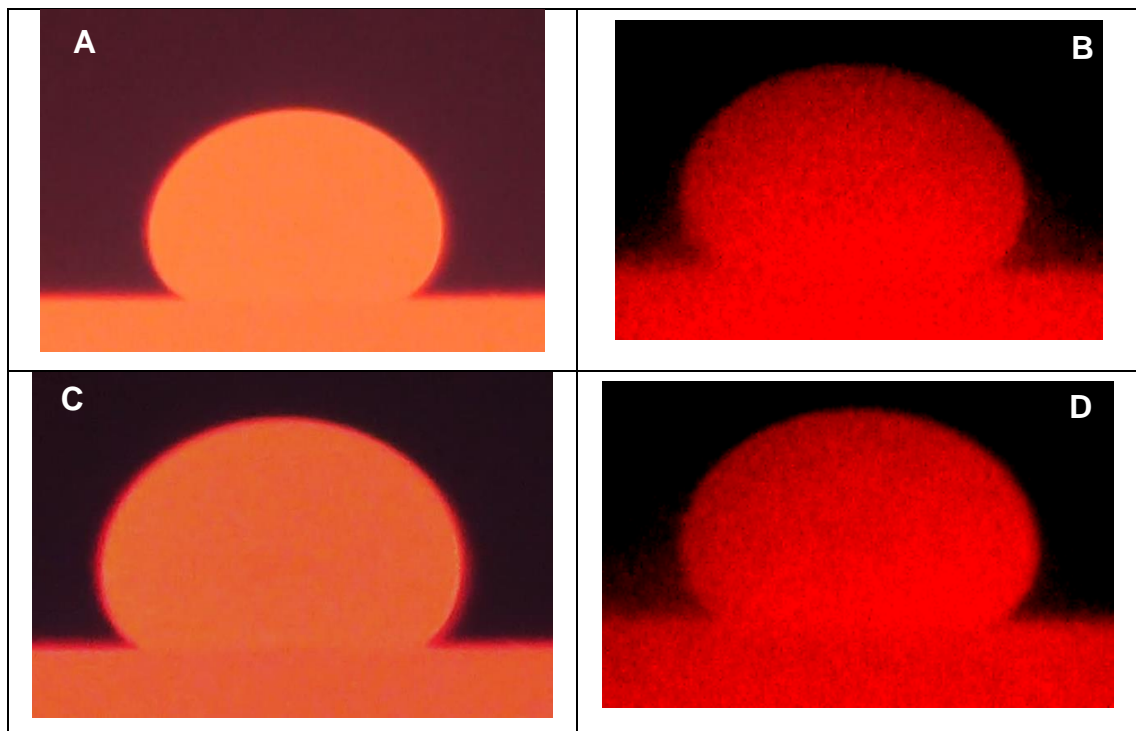
Após o ensaio, as placas foram utilizadas como substrato para os ensaios de gota séssil, que ocorreram de acordo com a metodologia descrita no tópico anterior.

## A.3 Resultados

### A.3.1 Ensaio de Gota Sésil

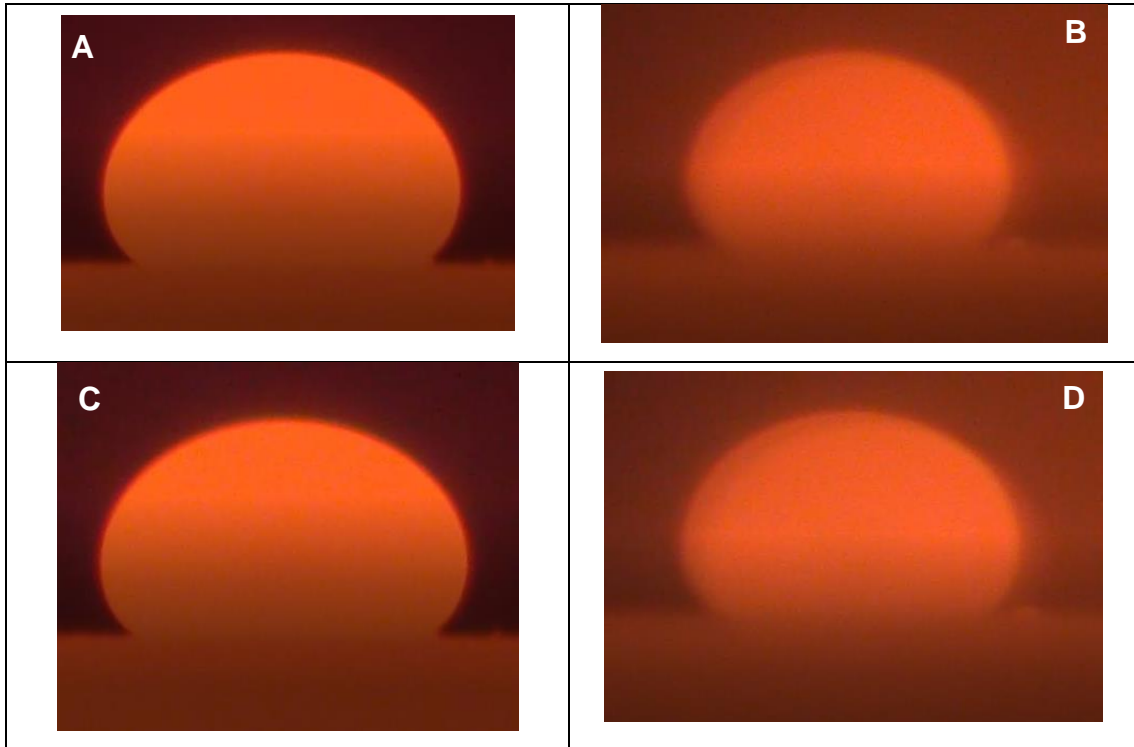
As Figuras 71 a 74 apresentam as imagens obtidas durante os ensaios de gota sésil.

Figura 71 – Imagens obtidas no ensaio de gota sésil para amostra 1, sem adição do  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (a) Ensaio 1 e atmosfera de  $\text{CO}_2$ , (b) Ensaio 2 e atmosfera de  $\text{CO}_2$ , (c) Ensaio 1 e atmosfera de  $\text{CF}_4$  e (d), Ensaio 2 e atmosfera de  $\text{CF}_4$ .



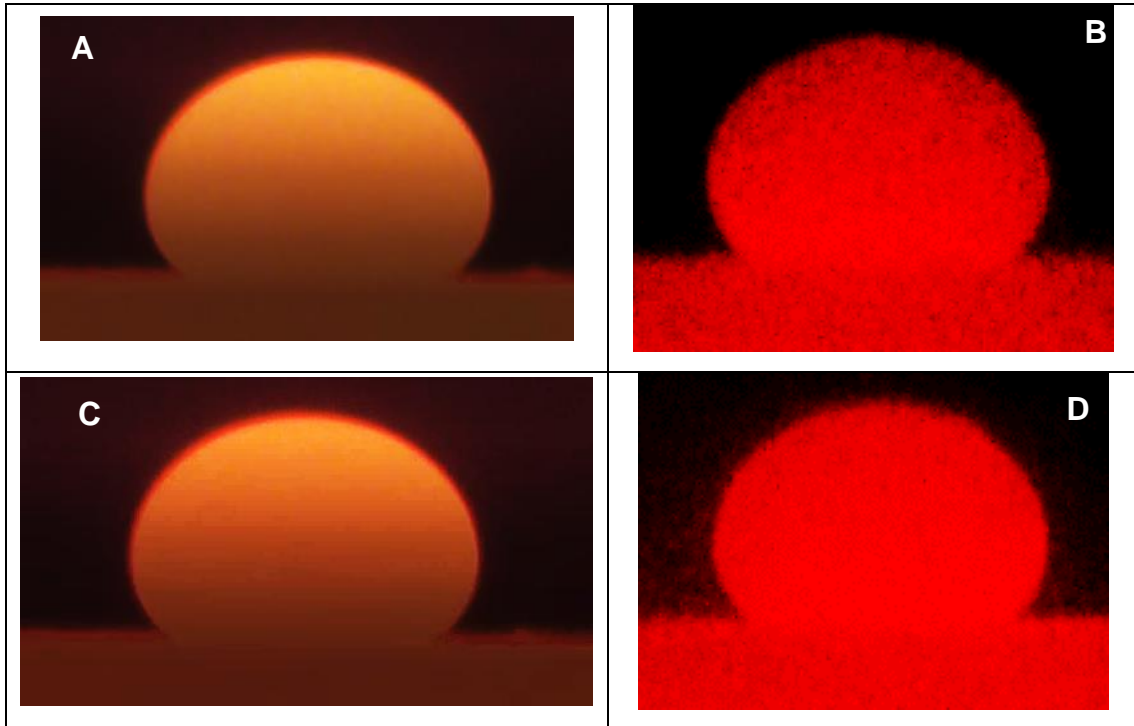
(Fonte: O autor)

Figura 72 – Imagens obtidas no ensaio de gota séssil para amostra 1, com adição de 1 %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  em massa (a) Ensaio 1 e atmosfera de  $\text{CO}_2$ , (b) Ensaio 2 e atmosfera de  $\text{CO}_2$ , (c) Ensaio 1 e atmosfera de  $\text{CF}_4$  e (d), Ensaio 2 e atmosfera de  $\text{CF}_4$ .



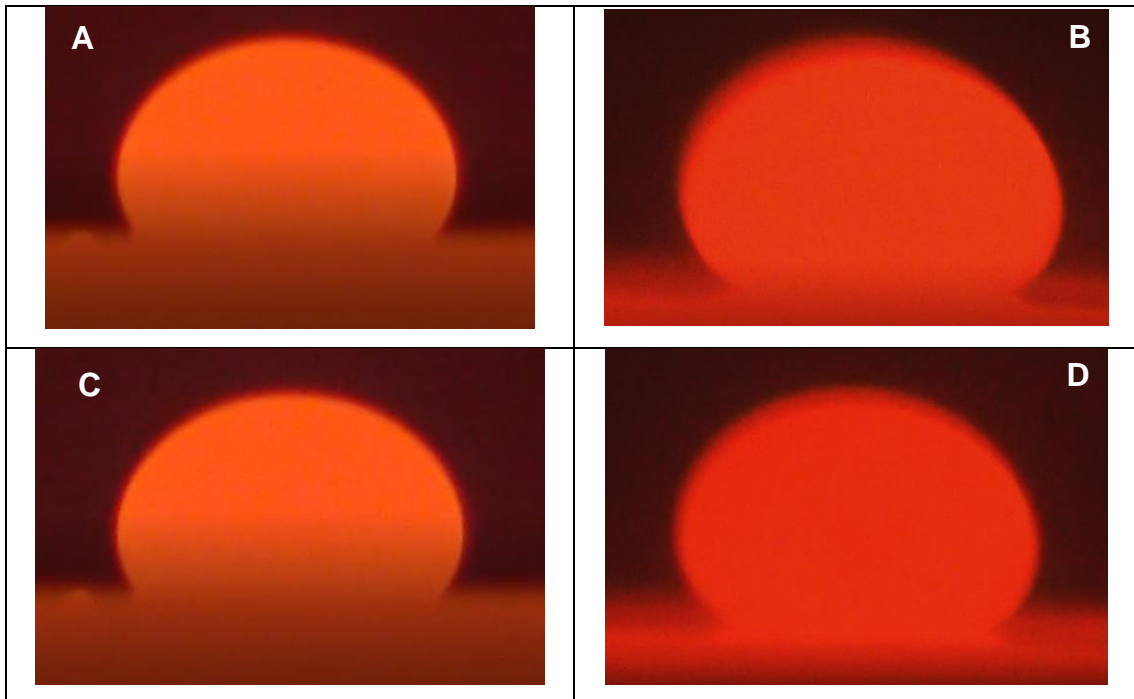
(Fonte: O autor)

Figura 73 – Imagens obtidas no ensaio de gota séssil para amostra 1, com adi o de 2 %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  em massa (a) Ensaio 1 e atmosfera de  $\text{CO}_2$ , (b) Ensaio 2 e atmosfera de  $\text{CO}_2$ , (c) Ensaio 1 e atmosfera de  $\text{CF}_4$  e (d), Ensaio 2 e atmosfera de  $\text{CF}_4$ .



(Fonte: O autor)

Figura 74 – Imagens obtidas no ensaio de gota séssil para amostra 1, com adi o de 3,3 %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  em massa (a) Ensaio 1 e atmosfera de  $\text{CO}_2$ , (b) Ensaio 2 e atmosfera de  $\text{CO}_2$ , (c) Ensaio 1 e atmosfera de  $\text{CF}_4$  e (d), Ensaio 2 e atmosfera de  $\text{CF}_4$ .



(Fonte: O autor)

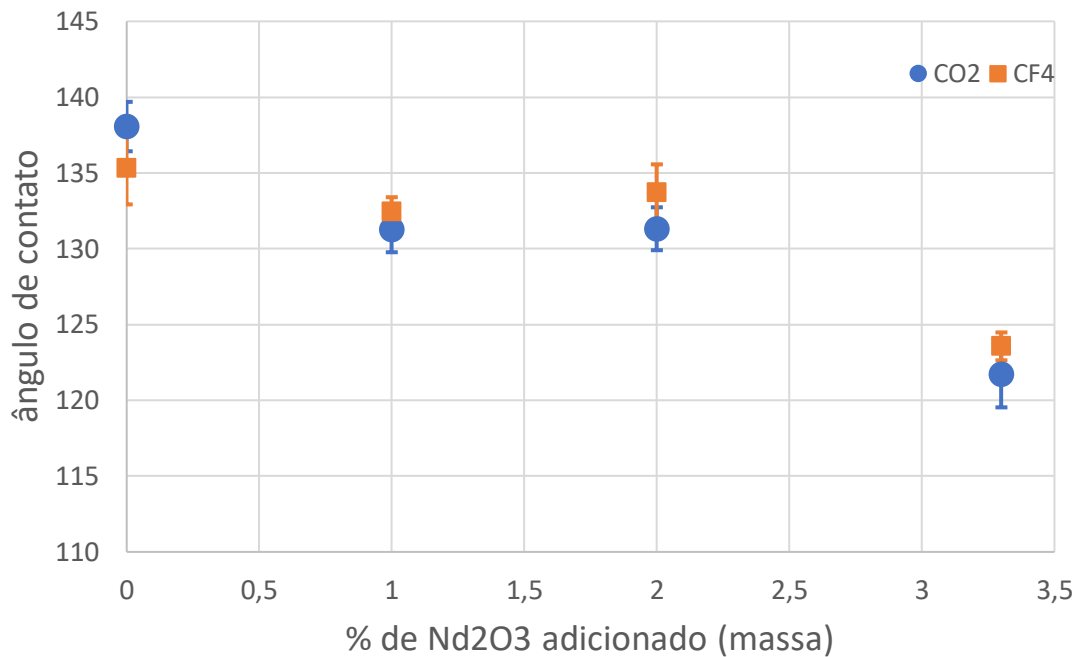
Nota-se que há uma diferença significativa da imagem entre os ensaios 1 e 2, sendo as imagens com baixa resolu o correspondendo as imagens do segundo ensaio. Isso se deve   degrada o do visor de vidro utilizado ao longo dos ensaios. A atmosfera rica em fluoretos, devido   mistura de sais e   passagem do gás  $\text{CF}_4$ ,   corrosiva a silicatos, o que leva a um significativo aumento da opacidade e   uma diminui o da qualidade das imagens coletadas. As Figuras 70b, 70d, 72b e 72d foram tratadas quanto a nitidez e brilho no software ImageJ para melhorar o contraste. Assim, foi possível a coleta de ângulos a partir do mesmo software.

A Tabela 4 apresenta os ângulos de coletados a partir das Figuras 71 a 74. A Figura 75 apresenta os valores médios obtidos a partir dos dados da Tabela 4.

Tabela 4 – Ângulos obtidos a partir das imagens dos ensaios de gota séssil para atmosfera de CO<sub>2</sub> e atmosfera de CF<sub>4</sub>.

Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (massa)	CO <sub>2</sub>				CF <sub>4</sub>			
	0%	1%	2%	3,3%	0%	1%	2%	3,3%
Ensaio 1	136,1	132,3	132,6	122,4	134	133,6	133,8	125,0
	137,1	130,1	131,8	124	135,5	132,1	136,4	124,0
	136,4	132,2	133,7	123,5	132,3	131,4	136,4	123,6
	137,6	131,5	131,3	124,6	132,6	131,2	134,6	121,2
	138,4	133	131,2	123,2	132,6	132,1	134,8	124,3
Ensaio 2	141,6	129,8	132,7	120,6	136,4	132,2	131,8	123,4
	138,2	128,1	131,4	121,6	136,4	134,5	133,3	123,6
	140,2	131,4	128,9	120,8	140,4	133,0	133,7	123,4
	136,8	133	129,6	119,6	136	132,4	131,7	123,4
	138,2	131	130	117	136,8	132,0	130,4	123,7
Média	138,1	131,2	131,3	121,7	135,3	132,5	133,7	123,6
DesvP	1,6	1,5	1,4	2,2	2,4	0,9	1,9	0,9

Figura 75– ângulo de contato em função da concentração de óxido de neodímio adicionada



(Fonte: O autor)

Como discutido no item 3.4, quanto menor o ângulo de contato, maior será a molhabilidade. O ângulo de contato diminuiu entre as amostras com adição, em massa, ao equivalente à 0 % e 1 % de óxido de neodímio. Porém, esta queda não foi observada entre as adições de 1 % e 2 %. A queda entre estas duas massas adicionadas era esperada, visto que, pelo trabalho de Zhu et al. (2016), a tensão superficial de óxido de neodímio é alterada entre estas duas concentrações. Talvez isso signifique alguma falha na preparação das amostras, levando a necessidade de preparação de novos ensaios, o que não foi possível fazer aqui.

O ângulo volta a cair para a amostra com 3,3 % de óxido adicionado. O valor para esta última amostra é menor do que todos os ângulos obtidos para concentrações de óxidos menores. Assim, é possível afirmar que há uma tendência de queda do ângulo de contato para maiores concentrações de óxido



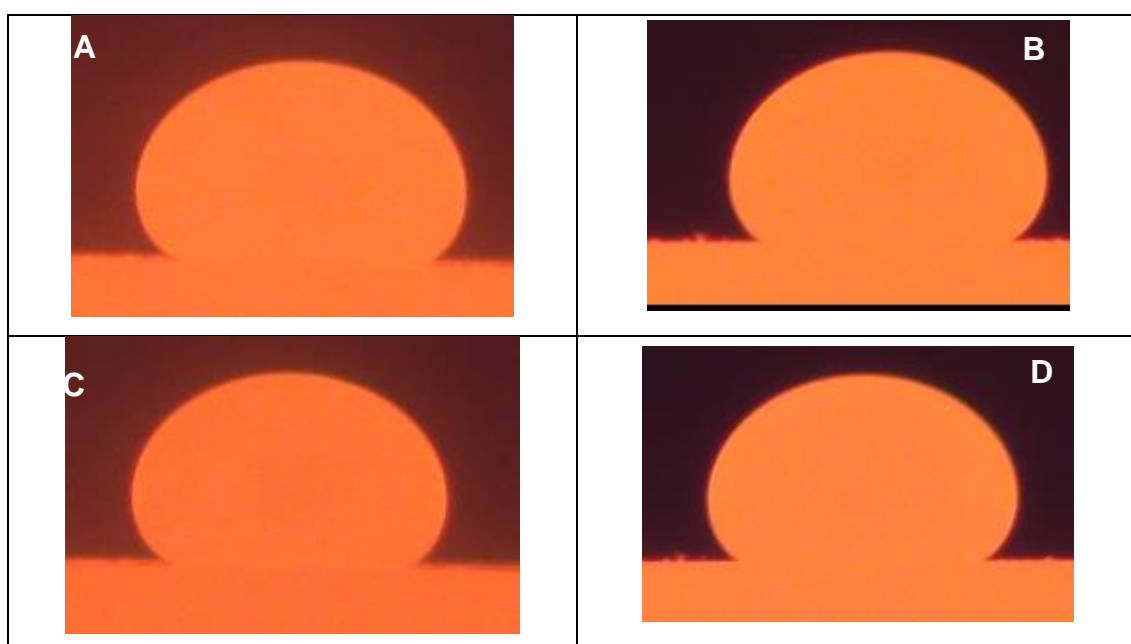
de neodímio adicionado, ou seja, de forma geral, o aumento de óxido de neodímio favorece a molhabilidade dos sais ao anodo de grafita.

A Figura 75 apresenta também um comparativo entre os ensaios realizados com atmosfera de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CF}_4$ . Pela figura, observa-se que os valores médios do ângulo de contato, com excessão ao ponto em 0 % de óxido de neodímio adicionado, são maiores para quando a mostra está sob atmosfera de  $\text{CF}_4$ . Porém, os valores dos desvios obtidos para cada concentração de óxido não permitem fazer distinção entre os resultados para as duas atmosferas. Sendo assim, os resultados não permitem afirmar que a molhabilidade dos sais no anodo será maior para uma atmosfera de  $\text{CO}_2$ .

### A.3.2 Ensaio de Gota Sésil com substrato processado via eletrólise

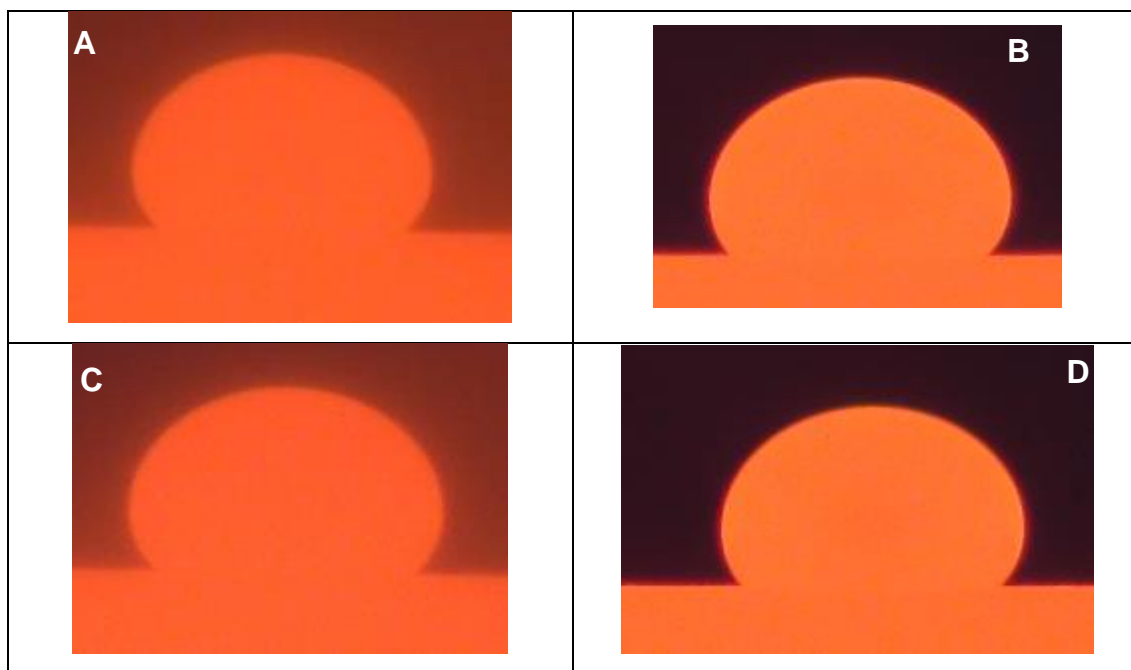
As Figuras 76 a 79 apresentam as imagens obtidas durante os ensaios de gota sésil.

Figura 76 – Imagens obtidas no ensaio de gota sésil com substrato pré-processado para amostra 1, sem adição do  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (a) Ensaio 1 e atmosfera de  $\text{CO}_2$ , (b) Ensaio 2 e atmosfera de  $\text{CO}_2$ , (c) Ensaio 1 e atmosfera de  $\text{CF}_4$  e (d), Ensaio 2 e atmosfera de  $\text{CF}_4$ .



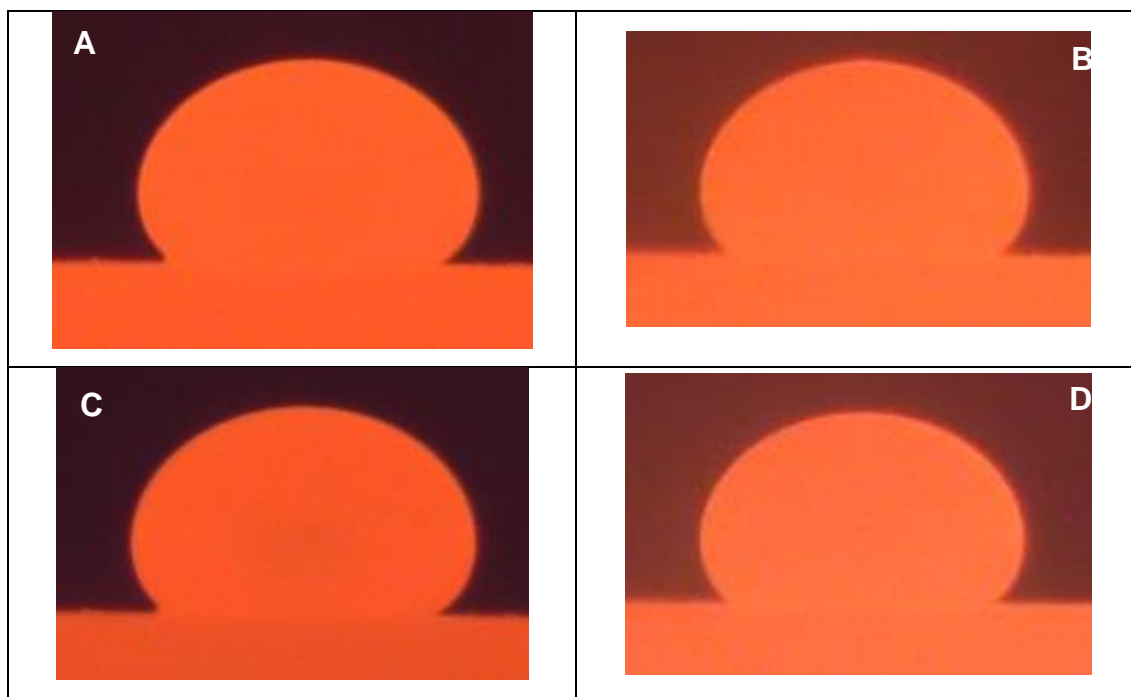
(Fonte: O autor)

Figura 77 – Imagens obtidas no ensaio de gota séssil com substrato pré-processado para amostra 1, com adição de 1 %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  em massa (a) Ensaio 1 e atmosfera de  $\text{CO}_2$ , (b) Ensaio 2 e atmosfera de  $\text{CO}_2$ , (c) Ensaio 1 e atmosfera de  $\text{CF}_4$  e (d), Ensaio 2 e atmosfera de  $\text{CF}_4$ .



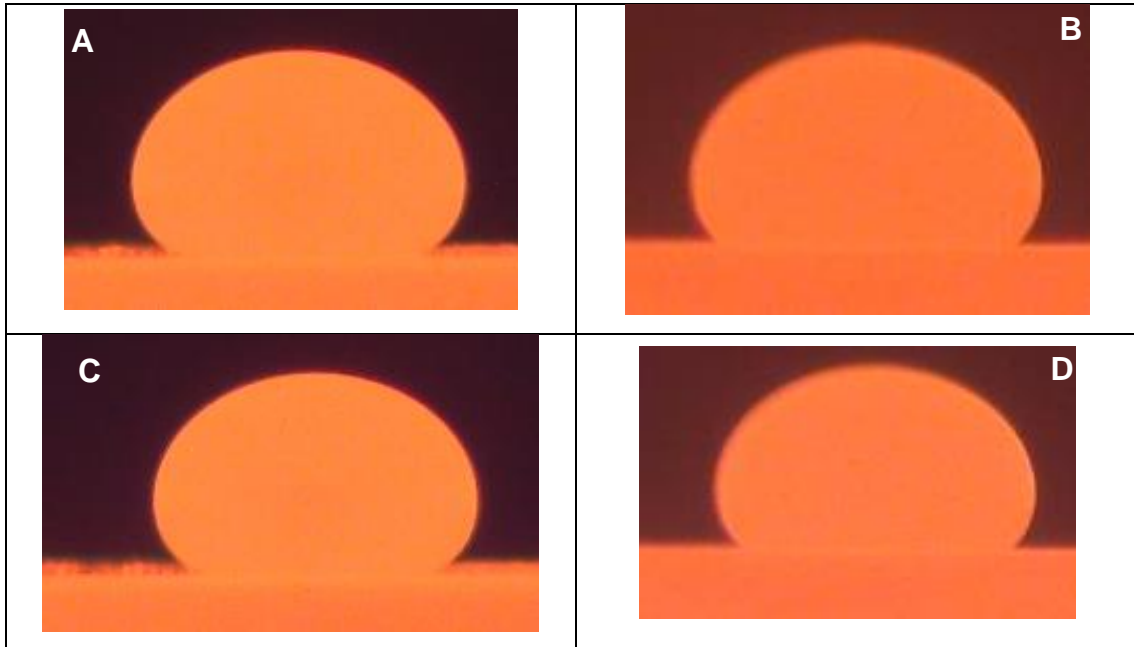
(Fonte: O autor)

Figura 78 – Imagens obtidas no ensaio de gota séssil com substrato pré-processado para amostra 1, com adição de 2 %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  em massa (a) Ensaio 1 e atmosfera de  $\text{CO}_2$ , (b) Ensaio 2 e atmosfera de  $\text{CO}_2$ , (c) Ensaio 1 e atmosfera de  $\text{CF}_4$  e (d), Ensaio 2 e atmosfera de  $\text{CF}_4$ .



(Fonte: O autor)

Figura 79 – Imagens obtidas no ensaio de gota séssil com substrato pré-processado para amostra 1, com adição de 3,3 %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  em massa (a) Ensaio 1 e atmosfera de  $\text{CO}_2$ , (b) Ensaio 2 e atmosfera de  $\text{CO}_2$ , (c) Ensaio 1 e atmosfera de  $\text{CF}_4$  e (d), Ensaio 2 e atmosfera de  $\text{CF}_4$ .



(Fonte: O autor)

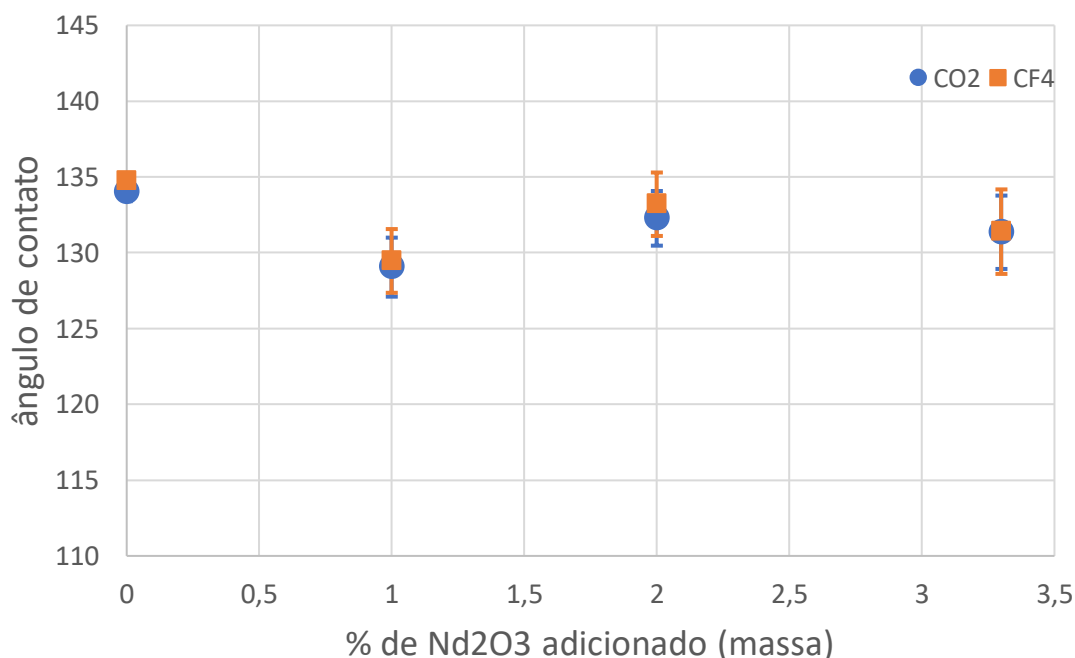
Da mesma forma como exposto no item A.3.1, as fotos apresentam diferença na qualidade da imagem devido ao estado do vidro visor. Contudo, a qualidade foi suficiente para o tratamento dos dados para obtenção dos ângulos de contato via software ImageJ.

A Tabela 5 apresenta os ângulos de coletados a partir das Figuras 76 a 79. A Figura 80 apresenta os valores médios obtidos a partir dos dados da Tabela 5.

Tabela 5 – Ângulos obtidos a partir das imagens dos ensaios de gota sésil com substrato pré-processado para atmosfera de CO<sub>2</sub> e atmosfera de CF<sub>4</sub>.

Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (massa)	CO <sub>2</sub>				CF <sub>4</sub>			
	0%	1%	2%	3,3%	0%	1%	2%	3,3%
Ensaio 1	134,5	129,8	133,8	133,9	134,4	131,2	136,1	134,2
	133,4	132,8	134,2	133,8	135,7	131,3	134,5	134,8
	133,6	131,5	134,5	133,8	135,5	132,7	135,1	133,7
	133	129,7	134	133	135,1	131,2	134,5	134,3
	133,4	129,8	133,6	134,2	134	131	135,6	133,8
Ensaio 2	134,4	127,9	129,6	129,2	134,8	128,4	131,8	128,4
	134,6	127,2	130,7	128,6	134,4	127,2	130,3	128,5
	133,8	128,3	130,9	128,5	134,6	126,8	130,2	128,6
	134,8	127,2	131,1	129,4	134,7	127,6	131,7	129,0
	134,8	126,3	130,3	129,1	134	127,2	132,2	128,6
Média	134,0	129,1	132,3	131,4	134,7	129,5	133,2	131,4
DesvP	0,6	1,9	1,8	2,4	0,5	2,1	2,1	2,8

Figura 80– ângulo de contato em função da concentração de óxido de neodímio adicionada



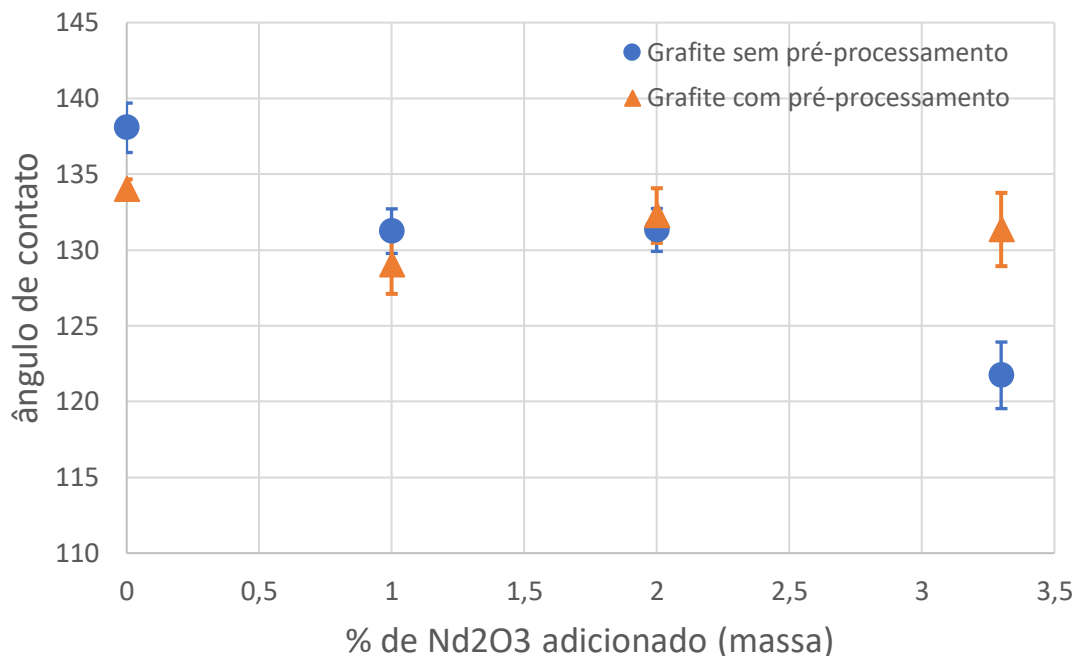
(Fonte: O autor)

A Figura 80 mostra que o ângulo é pouco maior para a amostra sem adição de óxido de neodímio, ou seja, a molhabilidade é menor. Porém a diferença para as outras amostras é menos significativa se compara aos resultados obtidos sem o pré-processamento do substrato de grafite.

Considerando o desvio dos resultados para a amostra com adição de óxido equivalente a 2 % em massa, talvez não se possa dizer que há diferença. Da mesma forma, as amostras para adição de óxido de neodímio, em massa, de 1 %, 2 % e 3,3 % são próximas. Os desvios obtidos da medição do ângulo de contato não permitem diferenciar os resultados obtidos. Assim, para o substrato pré-processado em condições de efeito anódico, a concentração de óxido de neodímio não parece fazer diferença na molhabilidade. Não foi possível, também, encontrar diferença de molhabilidade entre o sal e o substrato para atmosferas de CO<sub>2</sub> e CF<sub>4</sub>.

A Figura 81 traz uma comparação entre os resultados obtidos para ensaios de gota séssil com substrato sem pré-processamento e com pré-processamento. Os resultados contemplam os ensaios realizados com atmosfera de CO<sub>2</sub>.

Figura 81– Comparação de ângulo de contato em função da concentração de óxido de neodímio adicionada para substrato sem pré-processamento e com pré-processamento.



(Fonte: O autor)

A Figura 81 mostra que, para a amostra sem adição de óxido de neodímio, a molhabilidade será levemente menor para o substrato sem pré-processamento. Para as amostras com adição de 1 e 2 % de óxido de neodímio em massa, não se observa diferença na molhabilidade. A diferença de molhabilidade será significativa para adição de 3,3 % em massa de óxido de neodímio. Neste caso, a amostra ensaiada com substrato pré-processado em condições de efeito anódico apresentou menor molhabilidade se comparada a amostra ensaiada com substrato sem pré-processamento. Esta diferença corrobora com os achados de Haverkamp (2012) para o processo Hall-Heroult, em que uma camada adsorvida de compostos carbonofluorados diminuem a molhabilidade. Supõe-se que o mesmo efeito esteja acontecendo para amostra com adição de óxido de neodímio de 3,3 % em massa.

Contudo, esperava-se encontrar esta mesma diferença para as outras composições de óxido de neodímio dissolvidas. Uma hipótese para estes



resultados seria a diferença da tensão superficial dos sais em função da concentração de óxido ser significativa para que se observe uma alteração da molhabilidade apenas próximo a saturação. Contudo, os resultados obtidos no trabalho aqui apresentado não permitem tal conclusão. Faz-se necessário um estudo mais profundo para corroborar esta hipótese os resultados aqui apresentados.

#### **A.4 Conclusões**

A partir dos resultados, é possível dizer que a molhabilidade aumenta para sais com maiores concentrações de óxido de neodímio no eletrólito e se não houver compostos carbonofluorados adsorvidos sobre a superfície do anodo. Se o anodo passar por condições operacionais de efeito anódico, a molhabilidade não dependerá mais da concentração de óxido de neodímio no eletrólito.

Por fim, a molhabilidade será menor se o anodo passar por condições operacionais de efeito anódico e a concentração de óxido for de 3,3 %.