

O CONTROLE DOS ÍONS DE O²⁻ POR MEIO DE UM ELETRODO INDICADOR DE ZrO₂ - 9 mol % Y₂O₃, EM PROCESSOS ELETROMETALÚRGICOS.

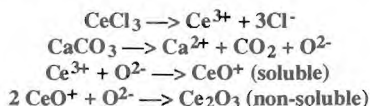
Gisele R. Felix e Elisabete J. Pessine
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
COORDENADORIA DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS-MMM
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
C.P. 11049-PINHEIROS, CEP 05422-970
SÃO PAULO, SP

Abstract

A systematic study of the solubility of rare-earth oxides in alkali chloride binary systems in the 700 °C - 850 °C temperature range has been undertaken. The reversible electromotive force (EMF) resulting from the insertion of a stabilized ZrO₂ - 9 mole % Y₂O₃ solid electrolyte in the CaCO₃ / CeCl₃ molten salt system has been measured as the instantaneous oxide solubility, according to the following reversible galvanic cell



The potentiometric curves given by the EMF as a function of the partial pressure of oxygen suggest a mechanism based on oxide dissolution into the molten mixture. This mechanism may be represented by the following equations :



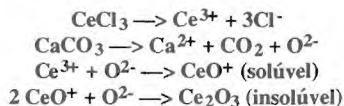
The dissociation equilibrium constants of this mechanism are in good agreement with the ones determined by the isotopic dilution method.

Resumo

O estudo sistemático da solubilidade de óxidos de terras-raras em sistemas binários de cloretos alcalinos foi realizado entre 700°C e 850°C. Para a medida instantânea da solubilidade foi medida a força eletromotriz reversível (FEM) entre o eletrólito sólido de ZrO₂ estabilizada com 9 % mol de Y₂O₃ e o sistema fundido CaCO₃ / CeCl₃, com a seguinte célula galvânica reversível:



As curvas potenciométricas obtidas do tipo E (mV) em função das pressões parciais de oxigênio, pO²⁻ sugerem as seguintes equações para representar um mecanismo possível para a dissolução do óxido na mistura fundida:



Os valores obtidos para as constantes de equilíbrio de dissociação para este mecanismo são concordantes com os valores encontrados empregando-se o método indireto da diluição isotópica.

Palavras-chave: solubilidade de óxidos, sais fundidos, eletrodos de zircônia estabilizada.

INTRODUÇÃO

Os metais de terras-raras são muito utilizados como elementos de liga na fabricação de componentes resistentes para altas temperaturas, na preparação de ímãs especiais e também para melhorar a resistência à corrosão de inúmeras ligas. A obtenção de metais puros ou ligas das terras-raras a partir da eletrodeposição de haletos fundidos, tem um custo mais elevado, quando comparado ao processo da fusão direta de seus elementos virgens. O fator que mais contribui para este resultado, é que em geral o processo envolve uma etapa de dissolução do óxido de terras-raras na mistura fundida. Assim, quando se pretende preparar metais ou ligas a partir da eletrólise de seu respectivo óxido, é necessário estabelecer informações suficientes sobre as características da solubilidade destes óxidos nos eletrólitos de haletos fundidos.

Os eletrólitos sólidos condutores de um íon-óxido, têm apresentado um interesse cada vez mais crescente nos últimos anos, devido principalmente à grande variedade de aplicações quando confeccionados quer na forma de eletrodos ou de outros dispositivos de medições, para uso especialmente em temperaturas elevadas. Algumas das mais usuais aplicações dos eletrodos preparados com a zircônia estabilizada são encontradas: nas medidas da pressão parcial do oxigênio em gases [1, 2], na medida da atividade de óxidos em sais fundidos [3, 4] e nas medidas da difusividade do oxigênio nos metais [5], etc.

Neste trabalho, para conhecermos instantaneamente a solubilidade de alguns óxidos de terras-raras empregamos um eletrodo indicador de zircônia estabilizada com ítria, seletivo somente aos O^{2-} , que permite determinar as atividades dos íons de oxigênio presentes no meio. Para tal, a concentração dos íons O^{2-} dissolvidos no meio foi estabelecida por meio das medidas potenciométricas [6-8], após a adição de quantidades conhecidas de um oxianion como o $CaCO_3$. Este carbonato é um gerador de íons O^{2-} , na presença do eletrólito contendo $CeCl_3$ anidro e $NaCl - KCl$ equimolar, o suficiente para simular a dissolução de um óxido.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todos os reagentes empregados quer como substância pura, quer na preparação de alguma matéria prima são de grau PA e, conforme o destino, cada reagente sofreu um processo de tratamento específico. A mistura equimolar de $NaCl - KCl$ empregada como eletrólito suporte, foi disposta dentro de um cadinho de Al_2O_3 e colocada no interior de uma câmara confeccionada em aço inoxidável AISI-304 (fig. 1), sob arraste de nitrogênio e tratada a uma taxa de aquecimento lento até $350\text{ }^\circ\text{C}$ e assim mantida por 24 horas.

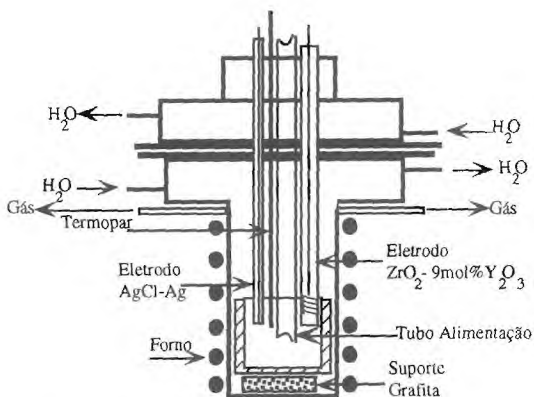


Figura 1. Arranjo experimental para os estudos eletroquímicos.

O $CeCl_3$, gerador dos íons metálicos, foi preparado em nossos laboratórios [9] sofrendo, antes de seu emprego, desidratação em uma taxa de aquecimento variável dentro do intervalo temperatura entre 220-350 °C e, sob atmosfera levemente ácida.

Os gases empregados, tanto no processo químico como no eletroquímico, sofreram tratamento prévio passando por um forno contendo limalhas de cobre mantidas a 200 °C e a seguir por uma armadilha de sílica-gel, para a retirada de oxigênio e água respectivamente.

Eletrodo indicador de zircônia estabilizada com ítria. Alguns aspectos das suas propriedades e da sua construção.

As propriedades elétricas da zircônia têm sido estudadas desde o século passado, a partir dos trabalhos de Nernst sobre a condutividade iônica de soluções sólidas estabilizadas com ítria. A zircônia pura apresenta três formas cristalográficas bem definidas: a monoclinica, a tetragonal e a cúbica de face centrada (tipo fluorita). A adição de 9 mol % de Y_2O_3 à zircônia permite a formação de uma solução sólida estabilizando a fase cúbica, e assim seu emprego em regime de temperaturas elevadas. A zircônia na forma cristalográfica cúbica, sem estabilização adequada é instável e transforma-se rapidamente para a forma tetragonal e posteriormente para a monoclinica a temperaturas inferiores a 1150 °C.

No sistema $ZrO_2 - 9 \text{ mol } \% \text{ de } Y_2O_3$ em decorrência da adição do estabilizante, produz-se um defeito estrutural que contém uma concentração finita de vazios intersticiais; são as vacâncias de oxigênio que surgem para manter a neutralidade no retículo cristalino. Esta nova estrutura permite uma maior mobilidade dos íons O^{2-} , via vacância, que torna uma membrana de zircônia estabilizada boa condutora iônica [10].

Um eletrodo construído com uma membrana de zircônia estabilizada (ZS), sendo permeável aos íons O^{2-} , pode ser utilizado para medir a pressão parcial de oxigênio em gases, a sua solubilidade em metais e também, determinar a pressão exercida a partir da dissociação de óxidos em meio de sais fundidos (atividade iônica). Esta última aplicação, envolve processos de equilíbrio entre as quantidades dos íons de oxigênio dos eletrólitos através da membrana de ZS [11, 12].

O eletrodo indicador utilizado neste trabalho seletivo aos íons de oxigênio, foi confeccionado com um tubo de $ZrO_2 - 9 \text{ mol } \% \text{ de } Y_2 O_3$, contendo em seu interior eletrólito formado por uma mistura (2:1) de Ni/NiO. Um fio de níquel estabelece a condução eletrônica. Os cuidados que devem ser observados para a sua preparação e posterior calibração em alguns meios contendo íons de oxigênio estão descritos em [13] .

Um eletrodo de Ag/AgCl com membrana de alumina, foi empregado como eletrodo de referência [13]. Na fig. 2 apresenta-se o esquema dos dois eletrodos, de zircônia e de referência.

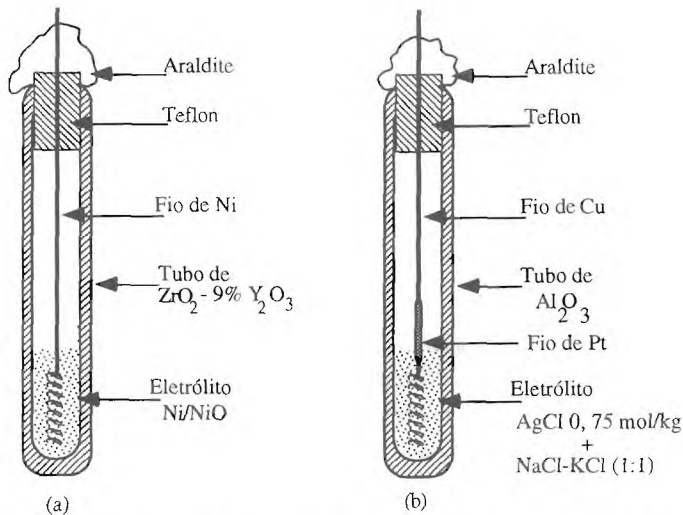
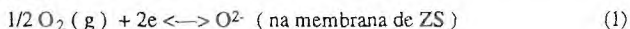


Figura 2. Eletrodos : (a) indicador de zircônia, (b) referência de Ag/AgCl.

Análise potenciométrica

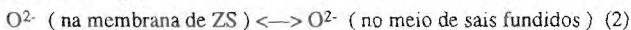
As curvas de solubilidade dos óxidos de terras-raras em meio de cloretos fundidos e obtidas a partir de medidas potenciométricas, levaram em consideração as seguintes relações:

- Na interface do tipo $O_2 (M) / ZS$, estabelece-se o seguinte equilíbrio em temperaturas acima de $500^\circ C$,



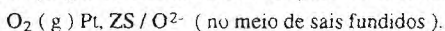
onde M é um metal inerte (Pt).

- Na interface entre a membrana de zircônia e o sal fundido a outra relação de equilíbrio que se estabelece é do tipo,

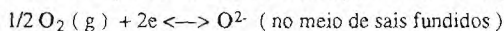


neste equilíbrio, a reversibilidade só ocorre sob a evolução de correntes muito baixas, onde então é possível a determinação das atividades dos íons de O^{2-} no meio de sais fundidos.

Assim, a equação do eletrodo indicador pode ser descrita pela seguinte equação:



Neste sistema a reação de meia célula é dada pela soma das reações (1) e (2);

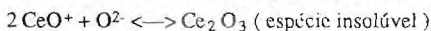
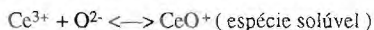


Resumidamente, têm-se para a oxiacidez dos compostos metálicos e não metálicos, com base na teoria proposta por Lux [14] e Flood / Forland [15] as seguintes definições:

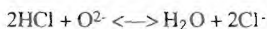
Oxibase-----> doadora de íons O^{2-}

Oxiácido-----> receptor de íons O^{2-}

Para as espécies envolvidas neste estudo, as reações de dissociação e de formação são as seguintes:



O equilíbrio das reações acima, depende da oxiacidez do meio. Se o reagente for uma oxibase forte, geradora de oxiânions, o equilíbrio desloca-se para a direita, como são os íons OH^- ou CO_3^{2-} . Caso o reagente seja um oxiácido, receptor de íons O^{2-} , o equilíbrio desloca-se para a esquerda, como o HCl, isto é:



Na fig. 3 estão as curvas potenciométricas obtidas com a adição de quantidades conhecidas de $CaCO_3$ na mistura de 0,3 mol/kg de $CeCl_3$ em meio de NaCl-KCl (1:1), entre os intervalos de temperatura de 700 a $720^\circ C$ e 800 a $850^\circ C$.

As curvas de solubilidade construídas com os resultados experimentais, apresentam boa concordância com a curva teórica obtida, empregando-se as constantes de dissociação

determinadas por Reinhard e Naumann [16]. A diferença entre os pontos das curvas experimentais e da curva teórica no início da titulação pode ser explicada pela presença de pequena fração de íons de cério, na forma de CeO^+ . O $CeCl_3$, por ser muito higroscópico, durante a etapa de desidratação no interior da câmara eletrolítica pode então formar um oxidação ou um óxido, pouco solúvel na temperatura de trabalho.

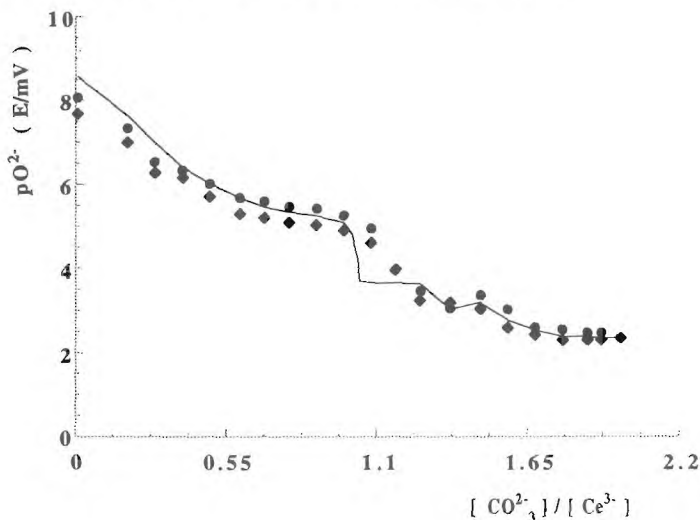


Figura 3. Curvas potenciométricas para o sistema $[CaCO_3] / [CeCl_3]$ (0,3 mol / kg) em meio de NaCl-KCl (1:1). Intervalo entre 700-720 °C (●) e entre 800-850 °C (◆). Curva teórica (—), construída com $pk_1 = 10,5$ e $pk_2 = 7,8$ (molal). $T = 700$ °C.

As medidas da diferença de potencial em função de (α) , α representa a razão entre o $CaCO_3$ adicionado e a quantidade de $CeCl_3$ presente no meio (0,3 mol / kg), mostram dois pontos de equivalência bem definidos; o primeiro com $\alpha = 1$ referente à formação do CeO^+ e o segundo para $\alpha = 1,5$ referente à formação de Ce_2O_3 a partir do CeO^+ . Após o primeiro ponto de equivalência foi observada pequena diferença nas curvas, provavelmente devido a um aumento do Ce_2O_3 precipitado, no início do processo a partir do CeO^+ ou, devido à formação de uma mistura de um composto do tipo $Ce_x O_{x+1} Cl_{x-2}$ com $(x > 2)$ [7, 17].

Na análise das curvas obtidas a 700 °C e a 800 °C verifica-se que, com o aumento da temperatura, há uma aproximação dos resultados experimentais com os teóricos, como pode ser visto para a curva a 800 °C.

Os valores calculados para as constantes de equilíbrio na fig. 3, envolvem as seguintes reações:



Na tabela I estão as constantes de dissociação calculadas para o CeO^+ e Ce_2O_3 na mistura de NaCl-KCl (1:1) nos intervalos de temperaturas 700 - 720 °C e 800 - 850 °C.

Tabela I. Constantes de Dissociação

T (°C)	pK ₁	pK ₂	pK _S
700 - 720	10, 7 ± 0, 2	7, 7 ± 0, 2	29, 2 ± 0, 5
800 - 850	11, 0 ± 0, 2	8, 1 ± 0, 2	30, 0 ± 0, 6

CONCLUSÕES

O eletrodo indicador de zircônia estabilizada mede satisfatoriamente a atividade de íons de oxigênio produzidos pela dissociação de óxidos em meio de cloretos fundidos. As medidas experimentais são diretas e rápidas não havendo necessidade de métodos de análise complementar.

O oxianion CaCO_3 , mostrou-se um reagente precipitante eficiente com dissociação completa para a formação do óxido insolúvel, Ce_2O_3 .

Através das curvas de solubilidade foi verificada grande concordância dos valores de pK₁, pK₂, pK_S obtidos, com os valores determinados por Combes [16], que utilizou a técnica potenciométrica, e por Reinhard e Naumann [17], que determinaram os valores pelo método de diluição isotópica, com o ¹⁴¹Ce.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. D. Neuimin, S. V. Karpachev e S. F. Palguyev Dokl, *Phys. Chem.*, **141**, 875, 1961.
- [2] R. E. W. Cosselton, J. S. Thorp e D. A. Wright, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **19**, 265, 1971.

- [3] R. Combes, J. Vedel e B. Tremillon, *Anal. Lett.*, 1970, **3**, 523.
- [4] R. Combes, R. Fleys e B. Tremillon, *J. Electrochem. Soc.*, **83**, 383, 1977.
- [5] R. L. Pastarek e R. A. Rapp, *Trans. Met. Soc. AIME*, **25**, 1711, 1969.
- [6] B. Tremillon, J. Vedel e R. Combes, *Electroch. Acta*, **20**, 191, 1975.
- [7] R. Combes, M. W. Levelut, *Electroch. Acta*, **23**, 1291, 1978.
- [8] K. H. Stern, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 439, 1989.
- [9] N. T. Fernandes e E. J. Pessine. *II Jornada Brasileira de Iniciação Científica em Química*, São Paulo, SP, 1989.
- [10] R. N. Blumental, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2867, 1989.
- [11] R. C. Buchaman, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 962, 1983.
- [12] M. L. Deanhardt e K. H. Stern, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2600, 1980.
- [13] C. A. L. dos Santos; G. R. Felix; E. J. Pessine; J. Bouteillon e M. Henault, *XI CIBAE-IX SIBEE*, Águas de Lindóia, SP, 1994.
- [14] H. Lux, *Z. Elektrochem.*, **45**, 303, 1939.
- [15] H. Flood e T. Forland, *Acta Chem. Scand.*, **1**, 592, 1947.
- [16] G. Reinhard e D. Naumann, *Z. Phys. Chem.*, **238**, 309, 1968.
- [17] R. Combes, *J. Electroanal. Chem.*, **91**, 125, 1978.