

APLICAÇÃO DE UM ELETRODO DE MEMBRANA DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA PARA A AVALIAÇÃO DA SOLUBILIDADE DE ÓXIDOS DE TERRAS-RARAS SOB TEMPERATURAS ELEVADAS

Gisele R. Félix e Elisabete J. Passine
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear
C.P. 11049, Pinheiros
CEP 05422-970, São Paulo

RESUMO

O eletrodo de membrana de zircônia estabilizada com 9 mol % de Y_2O_3 foi utilizado como eletrodo indicador para determinar a solubilidade de alguns óxidos de terras raras em meio de haletos fundidos, empregando-se a técnica potenciométrica. A eficiência do sistema foi verificada por meio das medidas de solubilidade do Ce_2O_3 num eletrólito constituído por uma mistura eutética de NaCl-KCl (1:1) no intervalo de temperatura entre 700°C e 850°C.

Palavras-chaves: solubilidade de óxidos, eletrodo de zircônia estabilizada, técnica potenciométrica.

ABSTRACT

The 9% mol Y_2O_3 stabilized zirconia membrane electrode was used as an indicator electrode to determine the solubility of some rare-earth oxide in molten halide medium using the potentiometric technique. The system efficiency was verified by means the Ce_2O_3 solubility measurements with an eutetic mixture of NaCl-KCl (1:1) under 700°C to 850°C temperature interval.

Key words: oxide solubility, stabilized zirconia electrode, potentiometric technique.

INTRODUÇÃO

Nos estudos da eletrodeposição, eletrobtensão, e preparação de revestimentos em meio de sais fundidos, envolvendo metais de terras-raras ou refratários, prefere-se trabalhar com o minério na forma de um óxido, para assim, evitar-se algumas etapas de síntese química em outros compostos químicos.

A solubilidade porém, dos óxidos, nos eletrólitos fundidos é baixa^(1,2). Como consequência têm-se um rendimento também baixo para os processos em estudo e a qualidade dos revestimentos preparados em qualquer superfície, em geral fica razoavelmente prejudicada. Desta forma, surge a necessidade de se conhecer o limite de solubilidade dos óxidos em meio de eletrólitos fundidos, para alcançar-se uma otimização dos processos.

As técnicas usuais para se avaliar a solubilidade dos óxidos em meio aquoso ou fundido, são realizadas por meio de medidas indiretas. O método mais comum é o visual, neste caso adicionam-se quantidades conhecidas do soluto e observa-se o ponto de saturação na mistura⁽³⁾.

Outra técnica utilizada é a da retirada de amostras a cada adição do soluto na mistura e posterior análise por meio da difração de raios X ou

espectroscopia de absorção, para determinar se ocorreu dissolução completa do soluto⁽⁴⁾.

Mais recentemente, utilizam-se da Análise Térmica Diferencial (DTA), alternando as frações do soluto e do solvente na mistura e observando a variação de temperatura até a dissolução completa do soluto, e com posterior análise química⁽⁵⁾.

A reprodutibilidade dessas técnicas de maneira geral é baixa, devido a dificuldade de retirada de amostras, que em geral introduz perdas de massa, além de incorrer em longo tempo para obtenção dos resultados. Com a necessidade de se obter dados mais precisos e reprodutíveis é que foi desenvolvida para a técnica potenciométrica o uso de um eletrodo indicador⁽⁶⁾, adequado a temperaturas elevadas.

Neste trabalho são apresentados os resultados obtidos empregando-se a técnica potenciométrica, para o estudo da solubilidade do sistema óxido/eletrolito fundido. Utiliza-se como eletrodo indicador o de Ni/NiO com membrana de zircônia estabilizada com itria, com o objetivo de confirmar a sua aplicabilidade frente aos usuais métodos indiretos de medida.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os reagentes empregados na mistura fundida são de grau analítico e os fios de Pt, Ag e Ni são de pureza 99,9%.

O nitrogênio utilizado foi o da White Martins, com 99% de pureza.

Os ensaios foram realizados em uma câmara confeccionada em aço inoxidável AISI-304. A parte superior da câmara e a tampa, que possuem orifícios para a fixação do termopar e dos eletrodos empregados, são refrigeradas com água, como é mostrada na figura 1.

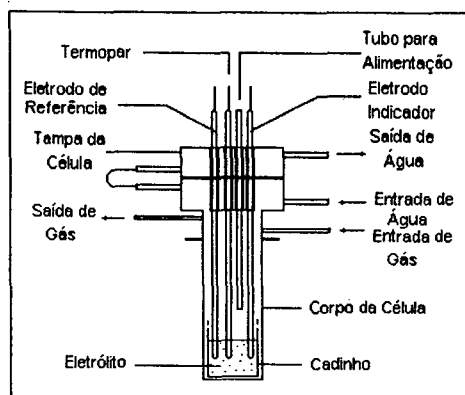


Figura 1 : Esquema da câmara eletrolítica

O CeCl_3 foi preparado clorando-se o $\text{CeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e desidratado a seguir sob atmosfera clorídrica⁽⁷⁾.

O CaCO_3 , gerador de íons O^{2-} , foi previamente seco a 250°C e posteriormente compactado na forma de pastilhas.

O eletrodo de referência é o par Ag/Ag^+ , constituído por um fio de prata em contato com uma mistura de $\text{AgCl}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ (1:1) revestido por uma membrana de alumina, com porosidade menor que 5%, para permitir uma boa migração iônica.

O eletrodo indicador é o par Ni/Ni^{2+} , constituído por um fio de níquel em contato com uma mistura de $\text{Ni}-\text{NiO}$, ocupando $0,5 \text{ cm}^3$ do tubo de revestimento formado por uma membrana de zircônia estabilizada com 9 mol% de Y_2O_3 , que permite uso em temperaturas superiores a 500°C (figura 2).

Alguns cuidados devem ser observados durante a utilização desse eletrodo em relação à membrana de zircônia para que esta não sofra gradientes de temperatura superiores a $120^\circ\text{C}/\text{h}$ e também para que a concentração dos íons O^{2-} não ultrapasse 10^{-2} molal, para não comprometer a qualidade da membrana.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O desempenho do eletrodo indicador de membrana de zircônia estabilizada foi verificado ao ar⁽⁸⁾, utilizando para comparação um sensor de

oxigênio de $\text{Pd}-\text{PdO}$, ambos sob pressão atmosférica e no intervalo de 400°C a 1000°C .

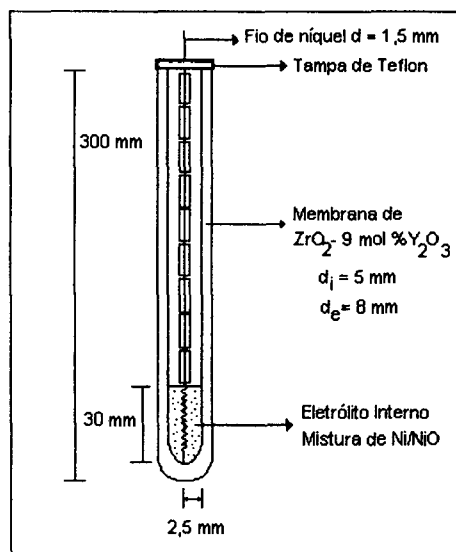
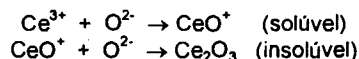


Figura 2 : Esquema do eletrodo indicador

Em meio de sais fundidos a avaliação foi realizada por meio de adições sucessivas do CaCO_3 e as respectivas medidas de potenciais para o intervalo de temperatura de 700°C a 850°C . Desta forma, foram construídas as curvas de calibração e as equações da reta que relacionam a concentração dos íons O^{2-} , provenientes da dissociação do CO_3^{2-} , com seus respectivos potenciais para cada intervalo de temperatura em estudo⁽⁸⁻⁹⁾.

A técnica potenciométrica que utiliza como eletrodo indicador o $\text{ZrO}_2-9 \text{ mol}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$, para a determinação da solubilidade do Ce_2O_3 , baseia-se na dissociação deste óxido metálico no meio de cloretos fundidos⁽¹⁰⁾.

As reações de dissociação e formação desses compostos ocorrem em duas etapas:



As curvas potenciométricas da solubilidade dos óxidos foram construídas pelas adições de quantidades conhecidas de CaCO_3 , sobre o eletrólito contendo $0,3 \text{ mol}/\text{kg}$ de CeCl_3 em $\text{NaCl}-\text{KCl}$ (1:1).

Nas figuras 3, 4, 5 e 6, que serão mostradas a seguir, as curvas de E versus $p\text{O}_2$ teóricas e experimentais estão representadas por $\{-\bullet-\}$ e $\{\dots\}$ respectivamente.

Na figura 3 são mostradas, a curva da solubilidade do Ce_2O_3 na temperatura de 700°C , em relação à curva teórica, com os valores $pK_1 = 10,5$; $pK_2 = 7,8$ e $pK_s = 28,8$.

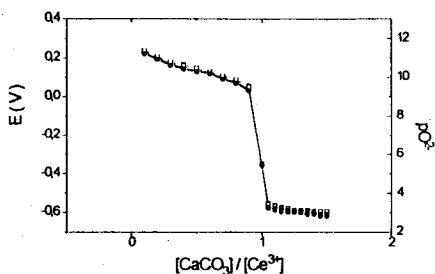


FIGURA 3. Curva de solubilidade do Ce_2O_3 a 700°C .

Na figura 4 são mostradas, a curva da solubilidade do Ce_2O_3 na temperatura de 750°C , em relação à curva teórica com os valores $\text{pK}_1 = 10,05$, $\text{pK}_2 = 7,5$ e $\text{pKs} = 27,6$.

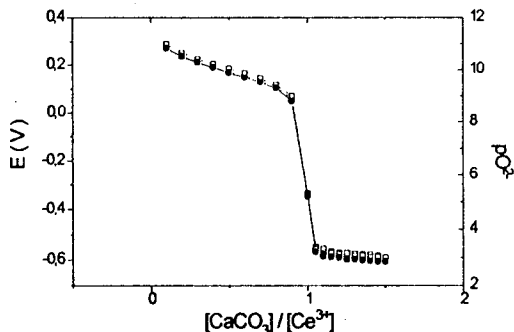


FIGURA 4. Curva de solubilidade do Ce_2O_3 a 750°C .

A figura 5 representa a curva da solubilidade do Ce_2O_3 , na temperatura de 800°C , em relação à curva teórica com os valores $\text{pK}_1 = 9,5$, $\text{pK}_2 = 6,9$ e $\text{pKs} = 25,9$.

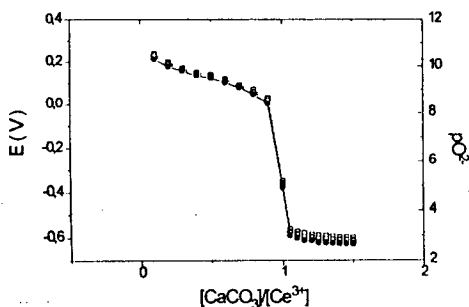


FIGURA 5. Curva de solubilidade do Ce_2O_3 a 800°C .

A figura 6 representa a curva da solubilidade do Ce_2O_3 , na temperatura de 850°C , em relação à curva teórica com os valores $\text{pK}_1 = 8,75$, $\text{pK}_2 = 6,1$ e $\text{pKs} = 23,6$.

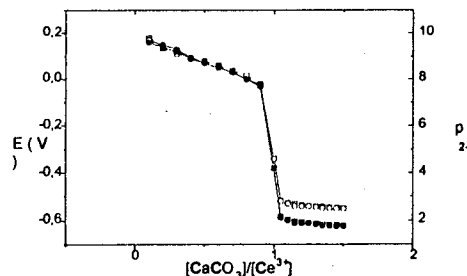


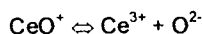
FIGURA 6. Curva de solubilidade do Ce_2O_3 a 850°C .

Uma pequena diferença é observada entre os pontos da curva experimental e da curva teórica durante o início da titulação, que pode ser explicada pela presença de pequena fração de Ce^{3+} na forma de CeO^+ , nos intervalos de temperatura estudados. O CeCl_3 é muito higroscópico e na etapa de sua dissociação devido a reação com o oxigênio tem-se a formação daquele intermediário.

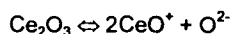
As medidas de diferença de potencial em função de α , onde α é a razão entre o CaCO_3 adicionado e a quantidade de CeCl_3 presente no meio (0,3 mol/kg), mostram dois pontos de equivalência bem definidos; o primeiro onde $\alpha = 1$ referente a formação do CeO^+ (solúvel) e o segundo $\alpha = 1,5$ referente a formação do Ce_2O_3 (insolúvel) a partir do CeO^+ .

As curvas obtidas a 700°C , 750°C e a 800°C apresentam no primeiro ponto de equivalência boa concordância com as curvas teóricas, porém com o aumento da temperatura, na curva a 850°C a reprodutibilidade neste ponto diminui, provavelmente devido a pequena quantidade de CeO^+ formada antes do primeiro ponto de equivalência na presença de uma quantidade de O^{2-} já existente no início da titulação. Após o primeiro ponto de equivalência foi observada uma diferença nas curvas experimentais a 800°C e 850°C , com a teórica, devido ao aumento de Ce_2O_3 precipitado no início do processo a partir do CeO^+ ou devido a formação de uma mistura de um composto do tipo $\text{Ce}_x\text{O}_{x+1}\text{Cl}_{x-2}$ ($x < 2$).

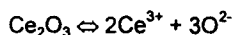
Os valores das constantes de equilíbrio foram obtidas a partir das seguintes reações:



$$K_1 = \frac{(Ce^{3+})(O^{2-})}{(CeO^+)} \quad (1)$$



$$K_2 = (CeO^+)(O^{2-}) \quad (2)$$



$$K_s = (Ce^{3+})^2 \cdot (O^{2-})^3 = K_1^2 \cdot K_2 \quad (3)$$

As constantes de dissociação do CeO^+ e Ce_2O_3 na mistura de NaCl-KCl (1:1) de 700 °C a 850°C são mostradas na tabela 1.

Tabela I - Produtos da solubilidade do CeO^+ e Ce_2O_3 .

Temperatura °C	pK ₁	pK ₂	pK _s
700	10,5	7,7	28,8
750	10,1	7,6	27,6
800	9,5	6,9	25,8
850	8,6	5,9	23,2

O limite da solubilidade do Ce_2O_3 foi calculado através da expressão do produto de solubilidade (K_s) desse óxido, de acordo com a equação:

$$K_s = (Ce^{3+})^2 \cdot (O^{2-})^3 \quad (4)$$

Tabela II - Limite da solubilidade do Ce_2O_3

Temperatura °C	K _s	Quantidade limite de O ²⁻
700	1,58. 10 ⁻²⁹	6,80. 10 ⁻⁷
750	2,51. 10 ⁻²⁸	1,18. 10 ⁻⁶
800	1,25. 10 ⁻²⁶	2,59. 10 ⁻⁶
850	2,51. 10 ⁻²⁴	7,46. 10 ⁻⁶

CONCLUSÕES

O eletrodo de zircônia estabilizada mede satisfatoriamente a atividade dos Ions de oxigênio tanto ao ar, como em eletrólitos de sais fundidos, em intervalos de temperatura bem elevados.

As curvas de solubilidade obtidas experimentalmente nos intervalos de temperatura de 700°C a 850°C (figuras 3, 4, 5 e 6) apresentam boa concordância com as curvas teóricas construídas com os valores calculados de pK₁ e pK₂.

A presença de água no eletrólito é a causa de discrepâncias entre os valores medidos no início das titulações potenciométricas.

Com o aumento da temperatura há uma maior diferença entre as curvas teóricas e experimentais devido a formação do oxicleto (CeO^+) antes do primeiro ponto de equivalência.

REFERÊNCIAS

- (1) MORRICE, E.; HENRIE, T. A.. Electrowinning cerium-group and yttrium- group metals. US Bureau of Mines. Report of Investigation 5668, 1961.
- (2) SENDEROFF, S.; MELLORS, G. W. The preparation of cerium by electrolysis of molten salts. Science, v. 153, p. 1475 - 1480, 1966.
- (3) WEST, J. B.; MARTIN, R. L. Solubility of magnesium oxide in molten salts. J. Inorg. Nucl. Chem., v. 24, p. 105 - 111, 1962.
- (4) MORRICE, E.; REDDY, R. G. Solubility and activity coefficient of Y₂O₃ in fluoride melts. Rare Earths Extractions, p. 377-387, 1988.
- (5) RANDALL, N.; SHARMA, R. A. J. Electrochim. Soc., v. 135, n. 4, p. 796 - 800, 1988.
- (6) TREMILLON, B.; VEDEL, J. Electrochim. Acta, v. 20, p. 191 - 200, 1975.
- (7) FERNANDES, N. T. Produção de cloretos e fluoretos de cério. São Paulo, 1990. Relatório Iniciação Científica, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- (8) FÉLIX, G. R., Implantação da Técnica Potenciométrica para Medidas *In Situ* da Solubilidade de Óxidos em Meio de Sais Fundidos. Eletrodo Indicador de Zircônia Estabilizada. São Paulo: 1996. Tese (mestrado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- (9) BOUTEILLON, J. Zinc oxoacidity properties in molten LiCl-KCl eutetic at 450°C. J. of Applied Electrochem., v. 25, p. 166 - 172, 1995.
- (10) COMBES R.; LEVELUT, M. N. Oxoacidity and it's influence on the electrochemical properties in molten mixtures of CeCl₃ and equimolar NaCl-KCl, at 1000 K. Electrochim. Acta, v. 23, p. 1291 - 1295, 1978.