



**CNEN/SP**

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO

**PROJETO, MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE UM  
SENSOR DE FLÚOR COM ELETRÓLITO SÓLIDO  
CERÂMICO DE PbF<sub>2</sub>.**

**KLEBER FRANKE PORTELLA**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear.**

**Orientador:  
Dr. Reginaldo Muccillo**

**São Paulo**

**1997**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**Autarquia associada à Universidade de São Paulo**

**PROJETO, MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE UM SENSOR DE FLÚOR  
COM ELETRÓLITO SÓLIDO CERÂMICO DE  $PbF_2$**

**KLEBER FRANKE PORTELLA**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear.**

**Orientador:**

**Dr. Reginaldo Muccillo**

**SÃO PAULO**

**1997**



*À minha mãe e em especial, à minha esposa*  
**Margarida e meus filhos**  
**Mariana, Guilherme e**  
**Pedro** (em memória) que, com muito  
amor, dedicação, carinho e confiança  
tornaram um sonho, **realidade**.

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Reginaldo Muccillo, pela orientação, paciência, esforço, dinamismo e principalmente, pela amizade.
- À Companhia Paranaense de Energia - COPEL e ao Laboratório Central de Pesquisa e Desenvolvimento - LAC, pela confiança, recursos financeiros, infraestrutura e apoio para a execução deste trabalho de formação acadêmica.
- Ao Coordenador Geral do LAC, MSc. Henrique J. Ternes Neto e ao Eng. Raul Munhoz Neto da Coordenadoria de Pesquisa e Desenvolvimento em Materiais, CNMT, pelo apoio e incentivo na realização deste trabalho.
- Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, pela disponibilização da infra-estrutura para o trabalho e formação acadêmica.
- Ao CNPq / RHAE pela bolsa de estudo.
- Ao FINEP / PADCT pelo apoio na infra-estrutura do LAC por meio do projeto: "Obtenção e Caracterização de Sensores de Gases Atmosféricos".
- Aos colegas e amigos do LAC, IPEN e em *especial da CNMT* que de uma forma direta ou indireta participaram na realização deste trabalho.
- Aos Drs. Carlos Mário Garcia e Gabriel Pinto de Souza pelo apoio, dedicação, paciência e co-orientação dispensados em vários momentos deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Michel Kleitz pelo estímulo e sugestão do tema do trabalho.
- Ao Prof. Dr. Juan Isidro Franco pela colaboração no início do trabalho.
- Aos Prof(s). Dr. José Arana Varela, Dr. Egon Antonio T. Berg, Dr. Renê Robert e Dr. José C. Bressiani pelo incentivo e apoio na formação acadêmica.
- A todos aqueles que, de uma forma ou de outra, participaram na elaboração deste trabalho.

# PROJETO, MONTAGEM E CARACTERIZAÇÃO DE UM SENSOR DE FLÚOR COM ELETRÓLITO SÓLIDO CERÂMICO DE $PbF_2$

**Kleber Franke Portella**

## RESUMO

Foram desenvolvidos sensores eletroquímicos potenciométricos de  $F_2$  e HF a partir da síntese do eletrólito sólido fluoreto de chumbo,  $PbF_2$ , até a montagem, teste e caracterização dos eletrólitos. Um compósito  $PbF_2$ -*ptfe* (politetrafluoroetileno) foi formulado, permitindo a conformação de pastilhas, tubos fechados e fitas do eletrólito sólido, convenientes para o uso como transdutores eletroquímicos em dispositivos sensores. Calorimetria diferencial de varredura, dilatométrica e análise termogravimétrica mostraram a transformação de fase de 1ª ordem  $\alpha$  (ortorrômbica)  $\rightarrow$   $\beta$  (cúbica), variação volumétrica de 9% e decomposição térmica acima de 400 °C, respectivamente. Análise por difração de raios X foi usada para seguir a transformação de fase  $\alpha \rightarrow \beta$ . Espectroscopia de impedância foi usada simultaneamente com análise dilatométrica mostrando um aumento na condutividade elétrica antes e após a transformação de fase, e a coexistência de ambas as fases na faixa de temperatura 306 °C - 337 °C. Usou-se espectroscopia de impedância em conjunto com difração de raios X (DRX) e determinação da massa específica no estudo da transformação de fase que ocorre sob pressão. Os principais resultados mostram que ambas as fases estão presentes a pressões maiores que 400 MPa, o limiar determinado por DRX sendo 148 MPa, e que a transição não é difusional. O eletrólito sólido foi então caracterizado do ponto de vista do desempenho elétrico. Diversas células eletroquímicas foram projetadas, montadas e testadas em ambientes com diferentes gases. O compósito  $PbF_2$ -*ptfe* foi usado como transdutor eletroquímico. Grafite coloidal, prata, platina e tela de aço inoxidável foram usados como eletrodos. Fios de cobre, prata e platina foram usados como terminais elétricos. Após o projeto, montagem e testes de desempenho de diversos protótipos, um

sensor otimizado foi construído com o seguinte desempenho: a) nenhuma resposta à atmosfera ambiente e a SF<sub>6</sub>; b) altamente seletivo em magnitude a F<sub>2</sub> e HF. O projeto, montagem e caracterização deste sensor estão descritos em detalhes aqui e é proposto o seu uso como dispositivo sensor para detectar produtos da degradação em equipamentos isolados a SF<sub>6</sub>.

## DESIGN, SETUP AND CHARACTERIZATION OF A FLUORINE SENSOR USING LEAD FLUORIDE SOLID ELECTROLYTES

Kleber Franke Portella

### ABSTRACT

Potentiometric electrochemical sensors for  $F_2$  and HF have been developed from the synthesis of  $PbF_2$  solid electrolytes up to the setup, testing and overall characterization of the electrolytes.  $PbF_2$ -*ptfe* (polytetrafluoroethylene) composites were formulated, allowing for the conformation at the solid electrolyte as pellets, closed-ended tubes and tapes, suitable for use as electrochemical transducers in sensing devices. Differential Scanning Calorimetry, Dilatometry and Thermogravimetric analyses showed  $\alpha$  (orthorhombic)  $\rightarrow$   $\beta$  (cubic) 1<sup>st</sup> order phase transformation, 9% volume variation, and thermal decomposition above 400 °C, respectively. X-ray diffraction analysis has been used for following  $\alpha \rightarrow \beta$  transformation. Simultaneous Impedance Spectroscopy and Dilatometric analyses showed an increase in electrical conductivity upon upwards phase transformation and a coexistence of both phases in the 306 °C - 337 °C temperature range. Impedance Spectroscopy, X-ray diffraction and Apparent Specific Mass determination have been carried out to study phase transformation known to occur upon pressing. The main results show that both phases are present for pressures higher than 400 MPa, the threshold determined by XRD being 148 MPa, and that the transition is not diffusionless. The solid electrolyte has been then fully characterized from the electrical performance point of view. Several electrochemical cells have been designed, setup and tested in different gas environments. The  $PbF_2$ -*ptfe* composites have been used as electrochemical transducer. Colloidal graphite, Pt meshes and steel meshes have been tested as electrodes. Copper, silver and platinum wires have been used as electrical leads. After setup and performance testings of several prototypes, an optimized sensor has been built up with the following performances: a) no response to ambient atmosphere and to  $SF_6$ ; b) highly selective in amplitude to  $F_2$  and HF. The design, setup and characterization of this sensor are here described in detail leading to propose this device to be used as sensing device to detect degradation in  $SF_6$  gas-insulated equipment.

## ÍNDICE

	Página
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 Classificação e tipos de sensores químicos de gases .....	5
1.1.1 Sensores “catarmétricos” ou de condutividade térmica .....	6
1.1.2 Sensores piezelétricos .....	7
1.1.3 Sensores semicondutores ou resistivos .....	7
1.1.4 Sensores catalíticos .....	9
1.1.5 Sensores eletroquímicos de estado sólido .....	9
a) Sensores condutimétricos .....	9
b) Sensores amperométricos .....	10
c) Sensores potenciométricos .....	12
1.2 Espectroscopia de impedância .....	20
1.3 Fluoreto de chumbo .....	23
1.4 Politetrafluoroetileno, <i>ptfe</i> .....	31
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	33
2.1 Reagentes químicos .....	33
2.2 Síntese do $PbF_2$ .....	34
2.2.1 Compósito $\beta$ - $PbF_2$ - <i>ptfe</i> .....	34
2.3 Equipamentos e técnicas .....	35
2.3.1 Preparação e caracterização dos pós .....	35

2.3.2	Conformação e caracterização das pastilhas dos pós.....	36
2.3.3	Preparação e medidas da força eletromotriz dos sensores .....	40
2.3.4	Geração de flúor e testes de decomposição de SF <sub>6</sub> .....	47
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>49</b>
3.1	Análise dos materiais .....	49
3.2	Contribuição ao estudo da transição de fase do PbF <sub>2</sub> .....	57
3.2.1	Variação dimensional da pastilha de PbF <sub>2</sub> .....	57
3.2.2	Comportamento elétrico da pastilha de PbF <sub>2</sub> , entre 85 °C e 360 °C, por espectroscopia de impedância.....	57
3.2.3	Comportamento elétrico e variações microestruturais das pastilhas de β-PbF <sub>2</sub> , preparadas por pressões de compactação entre 37 MPa e 500 MPa; espectroscopia de impedância; determinação da massa específica; e difratometria de raios X.....	67
3.3	Microscopia eletrônica de varredura .....	72
3.4	Projeto, montagem e testes do sensor eletroquímico com o compósito β-PbF <sub>2</sub> - <i>ptfe</i> como eletrólito sólido.....	74
3.5	Força eletromotriz do sensor de β-PbF <sub>2</sub> em presença de flúor .....	81
3.6	Resposta do sensor em função do tempo .....	86
<b>4.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>89</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>91</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
<b>Figura 1.1</b> Fluxograma de produção de pastilhas de $UO_2$ enriquecido [1.15].....	2
<b>Figura 1.2:</b> Fração molar de vários compostos S-F em função da temperatura absoluta de decomposição do $SF_6$ .....	4
<b>Figura 1.3:</b> Desenho esquemático de uma célula de sensor catarométrico.....	6
<b>Figura 1.4:</b> Desenho esquemático de um sensor do tipo “Fígaro” [1.21].....	8
<b>Figura 1.5:</b> Desenho esquemático de uma célula eletroquímica amperométrica.....	10
<b>Figura 1.6:</b> Desenho esquemático de um sensor potenciométrico de gases.....	13
<b>Figura 1.7:</b> Representação esquemática mnemônica do circuito elétrico descrevendo a “queda ôhmica” pelo efeito da semipermeabilidade eletroquímica.....	15
<b>Figura 1.8:</b> Desenho esquemático de um sensor de oxigênio com $ZrO_2 - 9 \text{ mol\% } Y_2O_3$ .....	19
<b>Figura 1.9:</b> Representação de elementos de um circuito elétrico equivalente em um diagrama de impedância: a) puramente resistivo; b) capacitivo; c) combinação série de resistência e capacitância; e d) combinação paralela de resistência e capacitância.....	22
<b>Figura 1.10:</b> Representação esquemática de um circuito elétrico equivalente, os diagramas de Bode e Nyquist e um diagrama de bloco ilustrando os grãos e os contornos de grãos de um material cerâmico montado entre eletrodos metálicos [1.28, 1.55]......	22
<b>Figura 1.11:</b> Gráfico de Arrhenius da condutividade iônica de $PbF_2$ : a) $\alpha$ - $PbF_2$ e $\beta$ - $PbF_2$ e b) $\beta$ - $PbF_2$ .....	27
<b>Figura 1.12:</b> Desenho esquemático de uma célula eletroquímica com $\beta$ - $PbF_2$ como (E.S.) e $Sn SnF_2$ ou $Bi BiF_3$ como eletrodos de referência [1.40].....	27
<b>Figura 1.13:</b> Desenho esquemático de uma célula eletroquímica de $\beta$ - $PbF_2$ e o possível mecanismo de condução [1.40].....	28

<b>Figura 1.14:</b> <i>Circuitos elétricos equivalentes para um sistema condutor iônico/eletrodos bloqueantes.....</i>	30
<b>Figura 2.1:</b> <i>Forno com câmara tubular construído para tratamento térmico dos pós. ....</i>	35
<b>Figura 2.2:</b> <i>Sistema de medição eletroquímica Solartron 1255 e potenciostato/galvanostato EG&amp;G PAR 283, conectados a um microcomputador.....</i>	37
<b>Figura 2.3:</b> <i>Tela aparente do programa de simulação de medidas EI, desenvolvido no software Visual Basic, versão 4.0 [1.102]. ....</i>	38
<b>Figura 2.4:</b> <i>Câmara porta-amostra para medidas elétricas.....</i>	39
<b>Figura 2.5:</b> <i>Foto da câmara porta-amostra para medidas elétricas em atmosfera e temperatura controladas.....</i>	39
<b>Figura 2.6:</b> <i>Vista frontal da tela do programa de aquisição de dados desenvolvido no software Microsoft Visual Basic, versão 2.0. ....</i>	41
<b>Figura 2.7:</b> <i>Foto do sensor encapsulado em teflon (1) e termistor (2). ....</i>	42
<b>Figura 2.8:</b> <i>Vista geral do sistema de análise da fem do sensor e da temperatura do sistema. ....</i>	42
<b>Figura 2.9:</b> <i>Foto dos modelos de sensores testados.....</i>	43
<b>Figura 2.10:</b> <i>Desenho esquemático de uma célula suporte do sensor, na forma explodida.....</i>	44
<b>Figura 2.11:</b> <i>Esquema de sensor eletroquímico de estado sólido <math>Ag \beta-PbF_2 \alpha-PbF_2+AgF Ag</math>.....</i>	45
<b>Figura 2.12:</b> <i>Desenho esquemático do sensor aço (tela) <math>\beta-PbF_2 \alpha-PbF_2+LaF_3</math> a 50% aço (tela).....</i>	45
<b>Figura 2.13:</b> <i>Desenho esquemático do sensor com célula <math>Ag AgF \beta-PbF_2 Ag</math>.....</i>	46
<b>Figura 2.14:</b> <i>Desenho esquemático do sensor <math>Pb \beta-PbF_2 Pt</math>.....</i>	46
<b>Figura 2.15:</b> <i>Representação esquemática de uma célula eletrolítica de AgF com eletrodos superficiais de tela de aço inoxidável.....</i>	48
<b>Figura 2.16:</b> <i>Desenho esquemático de uma célula eletrolítica para a geração de <math>F_2</math> a partir de <math>KHF_2</math> fundido. ....</i>	48
<b>Figura 3.1:</b> <i>Difratogramas de raios X do <math>\alpha-PbF_2</math> comercial, <math>\alpha-PbF_2</math> e do padrão JCPDS.....</i>	49

**Figura 3.2:** *Distribuição do tamanho médio das partículas do pó das amostras de  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>.....* 50

**Figura 3.3:** *Distribuição do tamanho médio das partículas do pó das amostras de  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> comercial. ....* 51

**Figura 3.4:** *Calorimetria diferencial de varredura dos pós de PbF<sub>2</sub>.....* 52

**Figura 3.5:** *Curvas de calorimetria diferencial de varredura do pó de PbF<sub>2</sub>, com diferentes taxas de aquecimento. ....* 53

**Figura 3.6:** *Medidas seqüenciais de DSC do pó de PbF<sub>2</sub>.....* 53

**Figura 3.7:** *Análise termogravimétrica do pó de PbF<sub>2</sub>.....* 54

**Figura 3.8:** *Difratogramas de raios X do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> e do padrão JCPDS.....* 55

**Figura 3.9:** *Difratogramas de raios X do LaF<sub>3</sub> comercial e do padrão JCPDS.....* 55

**Figura 3.10:** *Espectro de transmitância óptica do ptfé na região do infravermelho.....* 56

**Figura 3.11:** *Análise dilatométrica do pó de PbF<sub>2</sub>.....* 57

**Figura 3.12:** *Diagramas de Bode por EI de uma pastilha de PbF<sub>2</sub> com eletrodos de folha de Pt, a temperaturas entre 85 °C e 350 °C. ....* 59

**Figura 3.13 (a):** *Diagrama de Nyquist de um circuito elétrico padrão, tipo RC paralelo: R<sub>1</sub>= 100  $\Omega$ ; R<sub>2</sub>= 10.000  $\Omega$ ; C<sub>1</sub>= 2,2  $\mu$ F; C<sub>2</sub>= 0,22  $\mu$ F. Em detalhe, região de alta freqüência.....* 60

**Figura 3.13 (b):** *Diagrama de Bode de um circuito elétrico padrão, tipo RC paralelo: R<sub>1</sub>= 100  $\Omega$ ; R<sub>2</sub>= 10.000  $\Omega$ ; C<sub>1</sub>= 2,2  $\mu$ F; C<sub>2</sub>= 0,22  $\mu$ F.....* 60

**Figura 3.13 (c):** *Diagrama bidimensional ( $\phi$  x Log |Z|) de um circuito elétrico padrão, tipo RC paralelo: R<sub>1</sub>= 100  $\Omega$ ; R<sub>2</sub>= 10.000  $\Omega$ ; C<sub>1</sub>= 2,2  $\mu$ F; C<sub>2</sub>= 0,22  $\mu$ F. Detalhe: 1ª derivada.....* 61

**Figura 3.13 (d):** *Diagrama (Log f x Log |Z| x  $\phi$ ) em perspectiva tridimensional de um circuito elétrico padrão, tipo RC paralelo: R<sub>1</sub>= 100  $\Omega$ ; R<sub>2</sub>= 10.000  $\Omega$ ; C<sub>1</sub>= 2,2  $\mu$ F; C<sub>2</sub>= 0,22  $\mu$ F.....* 61

**Figura 3.14 (a):** *Diagrama de Nyquist de uma pastilha de  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> com eletrodos de grafite; temperatura de 487 K. Em detalhe, região de alta freqüência.....* 62

<b>Figura 3.14 (b):</b>	<i>Diagrama de Bode de uma pastilha de <math>\alpha</math>-PbF<sub>2</sub> com eletrodos de grafite, temperatura de 487 K.</i>	62
<b>Figura 3.14 (c):</b>	<i>Diagrama (<math>\phi</math> x Log  Z ) de uma pastilha de <math>\alpha</math>-PbF<sub>2</sub> com eletrodos de grafite, temperatura 487 K. Detalhe, 1ª derivada.</i>	63
<b>Figura 3.14 (d):</b>	<i>Diagrama (Log f x Log  Z  x <math>\phi</math>) em perspectiva tridimensional de uma pastilha de <math>\alpha</math>-PbF<sub>2</sub> com eletrodos de grafite; temperatura 487 K.</i>	63
<b>Figura 3.15:</b>	<i>Diagramas:  Z'  e  -Z''  experimental e simulado, em função da frequência, da célula Pt <math>\beta</math>-PbF<sub>2</sub> Pt, eletrodos na forma de folha, na temperatura de 400 K.</i>	65
<b>Figura 3.16:</b>	<i>Representação dos elementos do circuito elétrico da célula Pt <math>\beta</math>-PbF<sub>2</sub> Pt a 400 K. Os valores aproximados de cada elemento, são: R<sub>1</sub>= 2,4x10<sup>4</sup> <math>\Omega</math>; R<sub>2</sub>= 4,4x10<sup>3</sup> <math>\Omega</math>; C<sub>1</sub>= 5,7 x 10<sup>-11</sup>F; C<sub>2</sub>= 7x10<sup>-11</sup>F; Q= 8,4x10<sup>-7</sup>; e n=0,74.</i>	65
<b>Figura 3.17:</b>	<i>Diagramas:  Z'  e  -Z''  experimental e simulado, em função da frequência, da célula Pt <math>\alpha</math>-PbF<sub>2</sub> Pt, eletrodos na forma de folha, na temperatura de 543 K.</i>	66
<b>Figura 3.18:</b>	<i>Representação dos elementos do circuito elétrico da célula Pt <math>\alpha</math>-PbF<sub>2</sub> Pt a 473 K. Os valores aproximados de cada elemento, são: R<sub>1</sub>= 1,7x10<sup>3</sup> <math>\Omega</math>; R<sub>3</sub>= 7,4x10<sup>3</sup> <math>\Omega</math>; R<sub>4</sub>= 1,6x10<sup>6</sup> <math>\Omega</math>; C<sub>2</sub>= 3,2 x 10<sup>-11</sup> F; C<sub>5</sub>= 9 x 10<sup>-8</sup> F; Z<sub>CPE</sub>= 2,2x10<sup>-7</sup>; e n=0,53.</i>	66
<b>Figura 3.19:</b>	<i>Diagrama de Arrhenius de uma pastilha de <math>\alpha</math>-PbF<sub>2</sub> com eletrodos de platina.</i>	67
<b>Figura 3.20:</b>	<i>Massa específica do <math>\beta</math>-PbF<sub>2</sub> em função da pressão de compactação.</i>	68
<b>Figura 3.21 (a):</b>	<i>Difratogramas de raios X do PbF<sub>2</sub> após prensagem uniaxial das pastilhas até 297 MPa.</i>	69
<b>Figura 3.21 (b):</b>	<i>Difratogramas de raios X do PbF<sub>2</sub> após diferentes condições de compactação (334 MPa a ~ 500 MPa e do pó <math>\alpha</math>-PbF<sub>2</sub>).</i>	69
<b>Figura 3.22:</b>	<i>Massa específica e resistividade elétrica do material a 125 °C em função da pressão de compactação</i>	71

<b>Figura 3.22 (a):</b>	<i>Teor de fase <math>\alpha</math>-PbF<sub>2</sub> e resistividade elétrica a 125 °C em função da massa específica da pastilha. As figuras menores mostram os difratogramas de raios X na região do plano (103) e a pressão de compactação.</i>	71
<b>Figura 3.23:</b>	<i>Micrografia da superfície de fratura de uma pastilha de <math>\alpha</math>-PbF<sub>2</sub> por microscopia eletrônica de varredura. Ampliação de 2319 vezes.</i>	72
<b>Figura 3.24:</b>	<i>Micrografia da superfície de fratura de uma pastilha de <math>\beta</math>-PbF<sub>2</sub> por microscopia eletrônica de varredura. Ampliação de 3865 vezes.</i>	73
<b>Figura 3.25:</b>	<i>Micrografia da superfície de fratura de uma pastilha de <math>\beta</math>-PbF<sub>2</sub> por microscopia eletrônica de varredura. Ampliação de 4638 vezes.</i>	73
<b>Figura 3.26:</b>	<i>Micrografia da superfície de fratura de uma pastilha de <math>\beta</math>-PbF<sub>2</sub> por microscopia eletrônica de varredura. Ampliação de 1500 vezes.</i>	74
<b>Figura 3.27:</b>	<i>Resposta do sensor <math>\text{Ag} \beta\text{-PbF}_2 \alpha\text{-PbF}_2+\text{AgF} \text{Ag}</math> a atmosfera ambiente.</i>	75
<b>Figura 3.28:</b>	<i>Resposta do sensor <math>\text{Ag} \beta\text{-PbF}_2 \alpha\text{-PbF}_2+\text{AgF} \text{Ag}</math> sob vácuo.</i>	75
<b>Figura 3.29:</b>	<i>Resposta do sensor <math>\text{Ag} \beta\text{-PbF}_2 \alpha\text{-PbF}_2+\text{AgF} \text{Ag}</math> a O<sub>2</sub>.</i>	76
<b>Figura 3.30:</b>	<i>Resposta do sensor <math>\text{Ag} \beta\text{-PbF}_2 \alpha\text{-PbF}_2+\text{AgF} \text{Ag}</math> a vapores de HF.</i>	76
<b>Figura 3.31:</b>	<i>Resposta do sensor <math>\text{Ag} \beta\text{-PbF}_2 \alpha\text{-PbF}_2+\text{AgF} \text{Ag}</math> a SF<sub>6</sub>.</i>	77
<b>Figura 3.32:</b>	<i>Resposta do sensor <math>\text{Ag} \text{AgF} \beta\text{-PbF}_2 \text{Ag}</math> a injeções múltiplas de HF em ambiente sob fluxo de SF<sub>6</sub>.</i>	78
<b>Figura 3.33:</b>	<i>Resposta do sensor <math>\text{Ag} \text{AgF} \beta\text{-PbF}_2 \text{Ag}</math> a sucessivas injeções de vapores de HF em ambiente fechado contendo SF<sub>6</sub>.</i>	78
<b>Figura 3.34:</b>	<i>Resposta do sensor <math>\text{Ag} \beta\text{-PbF}_2 \text{LaF}_3 \text{Ag}</math> a HF.</i>	79
<b>Figura 3.35:</b>	<i>Resposta do sensor <math>\text{Ag} \beta\text{-PbF}_2 \text{LaF}_3 \text{Ag}</math> a duas exposições a vapores de HF.</i>	79
<b>Figura 3.36:</b>	<i>Resposta do sensor <math>\text{Pb} \beta\text{-PbF}_2 \text{Pt}</math> a injeção de vapores de HF em ambiente com SF<sub>6</sub>.</i>	80

<b>Figura 3.37:</b> Resposta do sensor $Pb \beta-PbF_2 Pt$ a injeções de vapores de HF em $SF_6$ , ambiente fechado.....	81
<b>Figura 3.38:</b> Resposta do sensor $aço (tela) LaF_3+\alpha-PbF_2 \beta-PbF_2 aço (tela)$ em presença de $F_2$ gerado pela decomposição eletrolítica do sal $KHF_2$ .....	82
<b>Figura 3.39:</b> Micrografia da superfície da pastilha de AgF após eletrólise. Ampliação de 37 vezes.....	83
<b>Figura 3.40:</b> Resposta do sensor $Pb \beta-PbF_2 Pt$ em presença de $F_2$ gerado pela decomposição eletrolítica do AgF, em $N_2$ .....	83
<b>Figura 3.41</b> Resposta do sensor $Pb \beta-PbF_2 Pt$ em presença de $F_2$ gerado pela decomposição eletrolítica de AgF, em $SF_6$ .....	83
<b>Figura 3.42:</b> Micrografia da superfície da tela de aço inoxidável da pastilha de AgF, após eletrólise. Ampliação de 150 vezes.....	84
<b>Figura 3.43:</b> Resposta do sensor $Pb \beta-PbF_2 aço (tela)$ em presença de $F_2$ gerado pela decomposição eletrolítica de AgF em atmosfera ambiente.....	85
<b>Figura 3.44:</b> Resposta do sensor $Pb \beta-PbF_2 aço (tela)$ pela decomposição térmica do $SF_6$ e teste similar em $N_2$ .....	86
<b>Figura 3.45:</b> Resposta do sensor $Pb \beta-PbF_2 Pt$ a $F_2$ na atmosfera ambiente. Desempenho após 6 meses da fabricação do sensor.....	87
<b>Figura 3.46:</b> Resposta do sensor $Pb \beta-PbF_2 Pt$ a injeções consecutivas de vapores de HF em atmosfera ambiente. Teste 6 meses após a fabricação do sensor.....	87
<b>Figura 3.47:</b> Resposta do sensor $Pb \beta-PbF_2 aço (tela)$ a injeções consecutivas de vapores de HF em atmosfera ambiente. Teste 6 meses após a fabricação do sensor.....	88
<b>Figura 3.48:</b> Resposta do sensor $Pb \beta-PbF_2 aço (tela)$ a $F_2$ gerado por decomposição eletrolítica do sal AgF em atmosfera ambiente. Teste 6 meses após a fabricação do sensor.....	88

## ÍNDICE DE TABELAS

	Página
<b>Tabela 1.1:</b> <i>Contaminantes mais comuns no gás SF<sub>6</sub> novo e o teor máximo permitido</i> .....	3
<b>Tabela 1.2:</b> <i>Condutividade térmica, <math>\kappa</math>, de alguns gases [1.21]</i> .....	6
<b>Tabela 1.3:</b> <i>Exemplos de condutores iônicos sólidos usados em sensores eletroquímicos e a faixa de temperatura ideal de trabalho</i> .....	16
<b>Tabela 1.4:</b> <i>Exemplos de sensores potenciométricos de estado sólido para gases</i> .....	18
<b>Tabela 1.5:</b> <i>Propriedades físico-químicas do PbF<sub>2</sub></i> .....	32
<b>Tabela 2.1:</b> <i>Principais materiais utilizados neste trabalho</i> .....	33

## 1. INTRODUÇÃO

Qualidade, segurança, estilo, custo e bem estar, são temas que se encontram em voga na concepção de novas tecnologias e novos equipamentos destinados às mais variadas áreas: engenharia, medicina, química, física, arquitetura, urbanismo, meio ambiente, entre outras.

Em todos estes temas houve uma evolução acelerada após o advento e a aplicação de materiais que emitem um sinal em resposta a um estímulo causado pelo meio ambiente circundante. São os dispositivos sensores que fazem parte do dia-a-dia da civilização [1.1]. É difícil destacar uma área que não disponha de pelo menos um dispositivo deste tipo: sensor óptico, de temperatura, de pressão, de umidade, etc [1.2-1.5]. A junção destes com os sistemas microprocessados, deu início à era dos “sistemas inteligentes”, ou seja, da automação.

Nos ambientes confinado e aberto é que se nota a aplicabilidade dos sensores químicos, então chamados *sensores químicos de gases*, que se destacam, principalmente, nas áreas de controle de poluentes atmosféricos e da estequiometria das reações químicas em ambientes confinados, como por exemplo nas aciarias. Tais sensores também vem sendo utilizados no controle de combustão interna em motores automotivos, relação CO/CO<sub>2</sub>; nos fornos; nas caldeiras; e nos ambientes domiciliares, públicos, industriais e hospitalares para a detecção de poluentes gasosos (CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, HCl, Cl<sub>2</sub>...) e gás do tipo GLP<sup>[\*]</sup> (gás liquefeito de petróleo) [1.6-1.12].

O presente trabalho tem como finalidade desenvolver uma metodologia para a fabricação e caracterização de um sensor de gás flúor e detector de HF, utilizando como eletrólito sólido cerâmico o PbF<sub>2</sub>. A importância do desenvolvimento deste tipo de sensor vem de sua aplicabilidade:

**1. no meio ambiente [1.13, 1.14]: a emissão de flúor liberado na forma de HF ao ambiente em indústrias cerâmicas, provém da queima da matéria-**

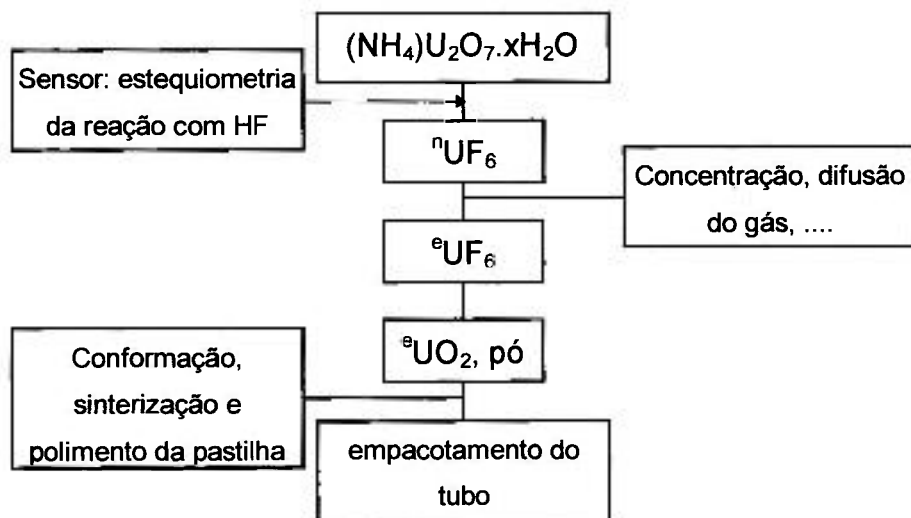
---

\* Catálogo da Detector Electronics do Brasil - Detector Autônomo de Gás C885X.

**prima a partir de 500 °C - 600 °C, quando ocorre a deshidroxigenação das argilas.**

Pesquisas feitas pela Universidade de Clemson em 1972, mostraram que as indústrias cerâmicas de tijolos emitiram HF no ambiente até 240 ppm durante o período de coleta. Este valor é cerca de 7 vezes maior do que o limite máximo recomendado pela EPA (Environmental Protection Agency) que é de 36 ppm. A equivalente agência de proteção ambiental alemã, TA Luft, que serve como guia para outras agências de proteção ambiental européias, estabelece uma emissão máxima de HF permitida para as indústrias cerâmicas de 6 ppm, ou seja, o valor pesquisado pela universidade Clemson é 40 vezes maior que o limite estabelecido. Também é certo que as indústrias de louças sanitárias utilizam matérias-primas que emitem quantidades bem superiores de HF no ambiente;

**2. na geração de energia nuclear: o desenvolvimento do ciclo do combustível nuclear envolve etapas de trabalho com compostos à base de flúor, principalmente  $UF_6$ , conforme é mostrado no fluxograma da Figura 1.1 de produção de  $UO_2$  enriquecido [1.15]. Um exemplo da etapa onde o sensor poderia fazer parte do processo, está indicado no próprio fluxograma; e**



n= natural; e= enriquecido; e x= nº de moléculas

**Figura 1.1: Fluxograma de produção de pastilhas de  $UO_2$  enriquecido [1.15].**

**3. na transmissão e distribuição de energia elétrica: como sensor de  $F_2$  e detector de HF e por consequência, como indicador de falhas elétricas em sistemas confinados a  $SF_6$  [1.16-1.19].**

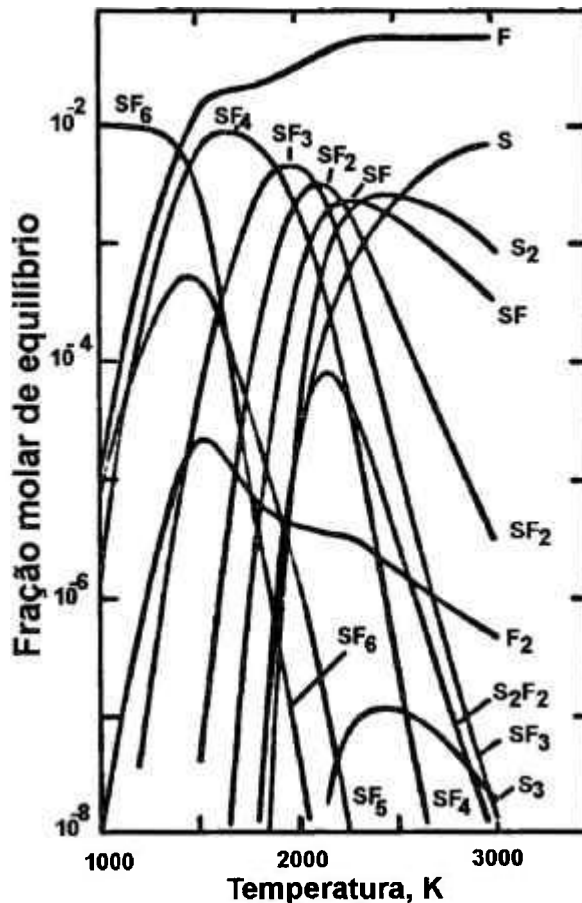
O  $SF_6$  é um gás incolor, inodoro, não tóxico, não combustível e de baixa reatividade quando puro. É empregado, principalmente, nas subestações isoladas a gás, como dielétrico e meio extintor de arco elétrico, nas tensões de 13,8 kV a 780 kV. O teor máximo de impurezas no gás novo é padronizado por normas específicas, IEC Standard 376, e seus contaminantes mais comuns com o limite máximo permitido, são dados na **Tabela 1.1**. Na ocorrência de falhas elétricas no sistema, o  $SF_6$  pode se decompor por catálises nas superfícies quentes dos metais em contato, descargas parciais, centelhamento, arcos-voltáicos a altas temperaturas e arcos internos.

**Tabela 1.1:** Contaminantes mais comuns no gás  $SF_6$  novo e o teor máximo permitido.

<b>IMPUREZAS</b>	<b>TEOR MÁXIMO PERMITIDO (ppm)</b>
$CF_4$	500
$O_2+N_2$	500
$H_2O$	15
ÁCIDOS COMO O HF	0,3
FLUORETOS HIDROLIZÁVEIS	1,0

São propostas diversas técnicas analíticas [1.18-1.20], algumas bem recentes, para avaliar e mesmo quantificar os subprodutos gerados pela decomposição do  $SF_6$ . A maioria destas técnicas envolve a amostragem do gás e posterior ensaio em laboratório. Três tipos de sensores, magnético, óptico e químico do tipo filme fino resistivo, foram testados para detectar e localizar falhas. O do tipo filme fino resistivo para detectar a degradação interna do gás pela mudança da resistividade causada pela reação dos subprodutos gasosos, resultantes da descarga no  $SF_6$ . A aplicação destes detectores favorece o monitoramento e localização da falha, quando o teor de subprodutos atinge limites especificados e padronizados no detector.

A abertura dos equipamentos isolados a  $\text{SF}_6$  é dispendiosa e difícil, por isso a necessidade de métodos mais efetivos de localização de falhas [1.20]. Na **Figura 1.2** são mostrados os principais subprodutos da degradação térmica do  $\text{SF}_6$  devidos a arcos elétricos. Como estes arcos elétricos geram temperaturas relativamente altas, nota-se uma tendência à decomposição completa do  $\text{SF}_6$  a  $\text{F}_2$  e S.



**Figura 1.2:** Fração molar de vários compostos S-F em função da temperatura absoluta de decomposição do  $\text{SF}_6$ .

Reações secundárias no  $\text{SF}_6$  produzem, além de óxidos e fluoretos oxigenados, o ácido fluorídrico, HF [1.17], que é de interesse no trabalho.

Na seqüência, item 1.1, será dada uma descrição básica de alguns tipos de sensores, analisadores e detectores de gás e exemplos de aplicação, reportados na literatura [1.21-1.39], com ênfase, finalmente, nos sensores eletroquímicos potenciométricos de estado sólido, objeto de estudo deste trabalho.

## 1.1 Classificação e tipos de sensores químicos de gases

Os sensores químicos de gases podem ser classificados em função do método de detecção, análise e sensoriamento do gás de interesse. É conveniente mostrar como funcionam alguns tipos de sensores químicos de gases e estabelecer, inicialmente, uma distinção entre detectores, analisadores e sensores de gás, segundo a metodologia e terminologia proposta em 1992 [1.21], que considera quatro critérios de diferenciação entre os sensores e os analisadores de gases, respectivamente:

- *análise contínua ou "on-line";*
- *não necessidade da adição de reagentes;*
- *não necessidade de prévia amostragem; e*
- *dimensões menores do que os analisadores.*

Os detectores têm limitações na quantificação e são convenientes como alarmes de gás.

Quanto aos métodos de identificação e análise do gás, os dispositivos sensores podem ser classificados em três grandes famílias [1.22],

- os sensores que medem uma propriedade específica do gás, tal como a condutividade térmica (sensores catarométricos ou de condutividade térmica);
- os sensores que alteram suas propriedades volumétrica ou superficial por interação com o gás analisado (sensor semicondutor ou do tipo resistivo); e
- os sensores eletroquímicos, cujos elementos sensíveis formam uma célula galvânica constituída por condutores iônicos, eletrônicos e/ou membranas seletivas (sensores eletroquímicos condutimétricos, amperométricos e potenciométricos).

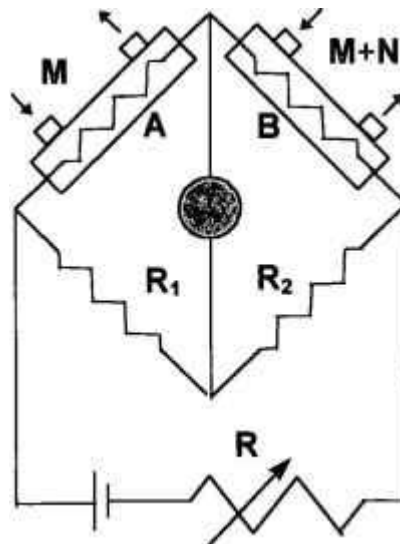
### 1.1.1 Sensores “catarométricos” ou de condutividade térmica

Estes sensores usam a propriedade da condutividade térmica dos gases. Na **Tabela 1.2** encontram-se reunidos valores de condutividade térmica de alguns dos gases comumente analisados. Verifica-se que determinadas misturas binárias possuem valores de condutividades térmicas muito próximos.

**Tabela 1.2:** Condutividade térmica,  $\kappa$ , de alguns gases [1.21].

GÁS	H <sub>2</sub>	He	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
$\kappa$ ( $10^5 \text{ cal.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	41,6	34	7,2	5,9	5,8	5,6	5,2	3,4

São filamentos de Pt ou W, montados em duas câmaras para gases, idênticas, conectados a uma ponte de Wheatstone. Um desenho esquemático é mostrado na **Figura 1.3**.



**Figura 1.3:** Desenho esquemático de uma célula de sensor catarométrico [1.21].

Em ambas as células, **A** e **B**, faz-se fluir um gás de referência **M**, para ajuste da resistência **R** na ponte de Wheatstone. Após o ajuste, faz-se fluir a mistura binária referência/gás (**M+N**) de interesse. A natureza e a composição da mistura binária ocasionam uma variação na resistência elétrica, pelos efeitos dissipativos (radiação, convecção, transporte e condutividade dos gases), além

do calor produzido pelo efeito Joule. O sensor "catarométrico" vem sendo utilizado desde 1880 para monitorar hidrogênio em vapores de água. É utilizado na maioria dos cromatógrafos de gases para detectar CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Possui como vantagens baixo custo e sensibilidade e, como desvantagens, a falta de seletividade e a temperatura de trabalho, que acelera a corrosão ou a reação química dos filamentos com os compostos gasosos. Funciona bem para misturas binárias nas quais se conhece a natureza dos gases.

### 1.1.2 Sensores piezelétricos

Aproveitam-se da propriedade de um cristal de quartzo piezelétrico de modificar a sua freqüência de vibração, em função do aumento de peso ocasionado pela adsorção de um determinado gás em sua superfície. A adsorção do gás promove uma diminuição da freqüência de vibração, segundo a relação [1.21],

$$\Delta f = K.C$$

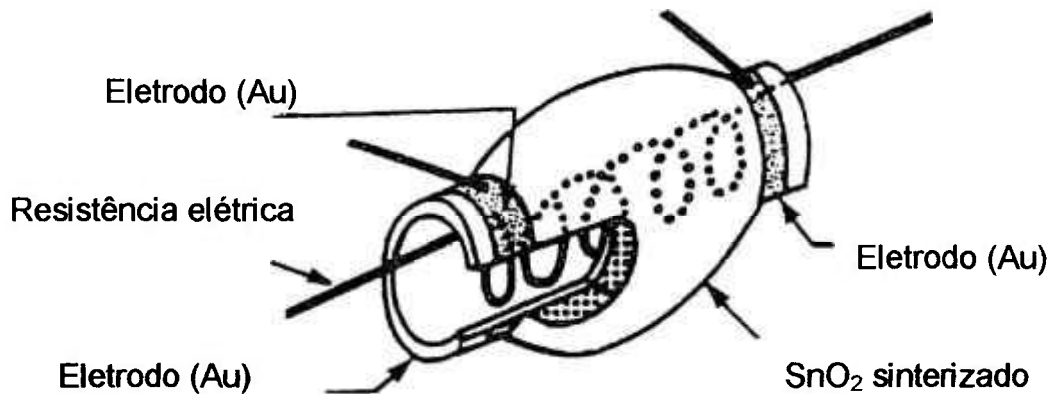
(1.1)

na qual  $\Delta f$  é a variação da freqüência, K uma constante e C a concentração do gás analisado. Umidade, hidrocarbonetos, pesticidas, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> são espécies que podem ser analisadas com este tipo de sensor. Melhora-se o desempenho do sensor depositando-se, sobre a superfície do cristal, uma membrana de adsorção que seja seletiva ao gás de interesse.

### 1.1.3 Sensores semicondutores ou resistivos

Estes sensores usam as propriedades semicondutoras de alguns materiais, como por exemplo o óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>). Mede-se a variação na resistência elétrica superficial e/ou volumétrica na presença de determinados gases adsorvidos. Considerando-se os diagramas de energia destes semicondutores, os gases adsorvidos funcionam como doadores ou receptores de carga nas camadas de carga espacial próximas da superfície. Uma mudança

na densidade de carga dos portadores de carga promove, por sua vez, uma alteração na condutividade elétrica na superfície do material. Estes tipos de sensores possuem como desvantagens a necessidade de recalibração e/ou substituição do sensor, a falta de seletividade, a dependência com temperatura, umidade e pressão parcial de oxigênio, o tempo de resposta (segundos a minutos), o limite de detecção (próximo de 1 ppm) e, como vantagem o baixo custo. Alguns exemplos da utilização dos sensores de SnO<sub>2</sub> são na pesquisa de metais e sais como aditivos de sinterização que venham a aumentar a seletividade e a sensibilidade para alguns gases [1.29-1.36]. O sensor do tipo “Fígaro” é o mais conhecido sensor semicondutor e está representado esquematicamente na **Figura 1.4**.



**Figura 1.4:** *Desenho esquemático de um sensor do tipo “Fígaro” [1.21].*

Uma camada porosa de SnO<sub>2</sub> com Pd é depositada sobre um tubo de alumina. No interior deste tubo é colocada uma resistência elétrica para aquecer o dispositivo a 350°C, temperatura de trabalho do sensor. Contatos elétricos são feitos em dois eletrodos de ouro separados por uma determinada distância na superfície do SnO<sub>2</sub>. Pela adsorção de determinados gases há uma alteração na condutividade superficial do sensor,  $\Delta\sigma$ , segundo a relação:

$$\Delta\sigma = e \cdot \mu_s \cdot \Delta N$$

(1.2)

sendo  $e$  e  $\mu_s$  a carga e a mobilidade das espécies móveis e  $\Delta N$  a variação da densidade de carga.

### 1.1.4 Sensores catalíticos

O princípio de funcionamento de um sensor catalítico baseia-se no fato de que a combustão de gases inflamáveis em filamento espiral de Pt, embutido em uma bolha de  $\alpha$ -alumina pré aquecida a 450°C, causa variações na temperatura e, conseqüentemente, variação na resistência elétrica da espira metálica, por efeito Joule. Esta variação na resistência elétrica é medida numa ponte de Wheatstone e é aproximadamente proporcional à concentração do gás inflamável, segundo a relação,

$$V = K.C$$

(1.3)

no qual  $V$  é a tensão,  $K$  uma constante e  $C$  a concentração do gás. Usam-se catalisadores na  $\alpha$ -alumina, tais como: Pt, Pd-Pt ou Ir para melhorar a sensibilidade e reduzir a susceptibilidade da espira de Pt, detector, de deteriorar. Estes sensores são mais utilizados industrialmente como detectores de gases inflamáveis e respondem a uma grande variedade de compostos, tais como hidrocarbonetos ( $\text{CH}_4$ , butano, ...),  $\text{H}_2$ , CO, etc. Respondem bem a concentrações de gases compreendidas entre 0 e 5% no ar. Tem uma vida útil relativamente grande.

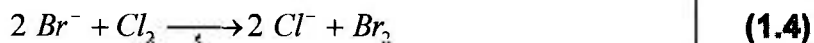
Outros tipos de sensores químicos de gases são conhecidos (sensores capacitivos, paramagnéticos,...), além dos sensores eletroquímicos de estado sólido, condutimétricos, amperométricos e potenciométricos, bastante pesquisados e produzidos industrialmente [1.21, 1.22-1.28, 1.37-1.46].

### 1.1.5 Sensores eletroquímicos de estado sólido

#### a) Sensores condutimétricos

Os sensores condutimétricos são aqueles em que a resistência elétrica da célula eletroquímica é inversamente proporcional à pressão parcial ou concentração do gás analisado. Um exemplo clássico é o emprego deste tipo de

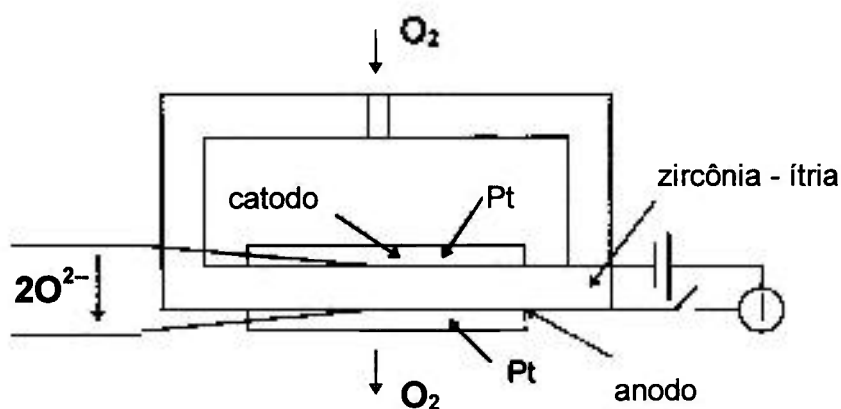
sensor na análise do gás cloro. Ar contendo gás cloro é borbulhado em uma solução com concentração conhecida de brometo de cálcio contida em uma célula definida. Por reação de óxido-redução há a formação de cloreto de cálcio e bromo livre na solução, conforme a reação estequiométrica:



Esta óxido-redução altera a condutividade elétrica, em virtude das diferentes mobilidades iônicas na solução sendo função da quantidade de gás cloro que reagiu. São pouco seletivos, outros gases podem alterar a condutividade elétrica da solução ( $NH_3$  e  $H_2$ , por exemplo), e pouco utilizados na análise de gases, sendo mais utilizados como detectores.

#### b) Sensores amperométricos

Nestes sensores, a intensidade de corrente é proporcional à pressão parcial ou concentração do gás. São usados para medir a quantidade de  $O_2$  em um gás ou um líquido. Cerâmicas de zircônia estabilizada, vem sendo usadas como eletrólito sólido em sensores amperométricos para análise de oxigênio, numa faixa de 0 - 100% [1.21, 1.27]. Um esquema básico de uma célula amperométrica com eletrólito sólido de zircônia - ítria está representado na Figura 1.5.



**Figura 1.5:** Desenho esquemático de uma célula eletroquímica amperométrica [1.21, 1.27].

Duas leis básicas podem ser consideradas:

1. todo dispositivo amperométrico envolve uma célula eletroquímica operada no modo de bombeamento, governado pela lei de Faraday, na qual, uma corrente eletrônica  $I$  (A) passando através de um condutor iônico, transporta um fluxo de matéria  $J$  ( $\text{mol.l}^{-1}$ ), dado por:

$$J = \frac{I}{zF} \quad (1.5)$$

Na equação (1.5),  $z$  é a carga elementar transportada e  $F$  a constante de Faraday.

2. O fluxo de  $\text{O}_2$ ,  $J_{\text{O}_2}$ , difundido através de um orifício no sensor é dado por:

$$J_{\text{O}_2} = -DS \frac{dC_{\text{O}_2}}{dz} + J_{x\text{O}_2} \quad (1.6)$$

no qual  $D$  é o coeficiente de difusão do  $\text{O}_2$ ,  $S$  a área do orifício,  $C_{\text{O}_2}$  a concentração do  $\text{O}_2$ ,  $Z$  a distância coordenada ao longo da abertura do orifício e  $J_{x\text{O}_2}$ , o fluxo convencional da fração molar  $x\text{O}_2$ . A relação entre o valor da corrente limite  $I_L$  e a pressão parcial do oxigênio depende das condições de difusão do gás pelo orifício superior ao catodo. Se o orifício possui um diâmetro que interfira no caminho médio das moléculas de  $\text{O}_2$ , obtém-se um mecanismo de difusão de Knudsen, caso contrário, um mecanismo de difusão normal [1.27]. Sob condições estacionárias, as relações entre  $I_L$  e a fração molar de oxigênio  $x\text{O}_2$  são as seguintes,

- no mecanismo de difusão normal:

$$I_L = K \cdot \ln(1 - x\text{O}_2) \quad (1.7)$$

no qual  $K$  é função do coeficiente de difusão do  $\text{O}_2$  no gás, da temperatura e do diâmetro do orifício.  $I_L$  é independente da pressão total do gás (tem sido reportado [1.27] que a corrente limite não é bem definida para frações molares de  $\text{O}_2$  superiores a 90%).

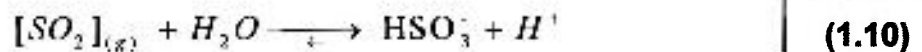
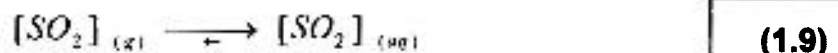
- no mecanismo de difusão de Knudsen:

$$I_L = K' \cdot P_t \cdot x_{O_2} \quad (1.8)$$

na qual  $P_t$  é a pressão total do gás.  $I_L$  é proporcional à pressão parcial do  $O_2$  no gás. Verifica-se uma relação linear de  $I_L$  entre 0-100% de  $O_2$ .

### c) Sensores potenciométricos

Os sensores eletroquímicos potenciométricos de estado sólido serão mais detalhadamente descritos e analisados na seqüência, por serem objeto de estudo do presente trabalho. Podem ser do tipo direto ou de óxido-redução (transferência de elétrons a um eletrodo), isto é, fornecem um sinal diretamente relacionado à pressão parcial do gás analisado:  $SO_2$ , dióxido de enxofre, por exemplo, pode ser analisado com um sensor potenciométrico do tipo:  $SO_2, O_2, Pt|Li_2SO_4+Ag_2SO_4|Ag$ ; ou do tipo indireto, de ácido-base (transferência de íons a uma interface); neste caso, o sinal elétrico está relacionado a um equilíbrio químico intermediário, tal como na análise de  $SO_2$  borbulhado em água. A hidratação do gás na água provoca um desequilíbrio no pH da solução, conforme as reações:



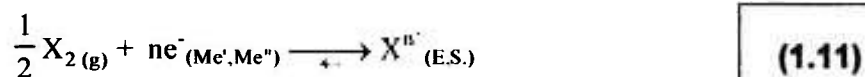
Mede-se a dosagem do gás  $SO_2$  pelo pH da solução.

O princípio de funcionamento de um sensor eletroquímico potenciométrico, do tipo direto, é baseado em um eletrólito sólido, (E.S.), cuja corrente de condução é obtida exclusivamente por íons e por dois eletrodos: um de referência e um de medida.

A **Figura 1.6** ilustra um desenho básico de um sensor eletroquímico potenciométrico de estado sólido.

Na célula, a membrana cerâmica, (E.S.), participa de uma troca iônica do elemento a dosar por intermédio de uma reação de eletrodo. Essa reação tem

como participantes os elétrons,  $ne^-$ , dos condutores eletrônicos,  $Me'$  e  $Me''$ , e os íons,  $X^{n+}$ , da membrana cerâmica, segundo a reação:

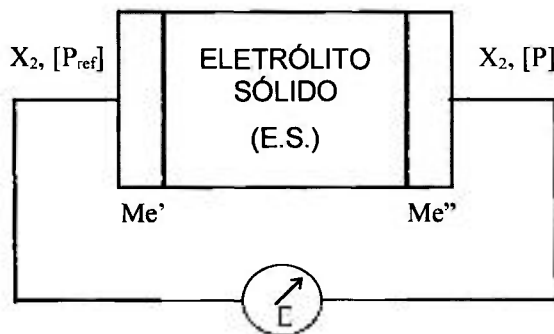


Sob condições de equilíbrio nos eletrodos, a força eletromotriz (*fem*)  $E$  da célula obedece a lei de Nernst [1.27]:

$$E = E^0 + \frac{R.T}{2.n.F} \ln(a) \quad (1.12)$$

Freqüentemente a pressão parcial ou a concentração do gás é igual ou proporcional à atividade do gás,  $a$ . A equação (1.12) pode ser reescrita sob a forma:

$$E = E^0 + \frac{R.T}{2.n.F} \ln\left(\frac{P}{P_{ref}}\right) \quad (1.13)$$



$P_{ref}$  = pressão de referência;  $P$ , pressão do gás  $X_2$ ,  
 $E$  = força eletromotriz.

**Figura 1.6:** Desenho esquemático de um sensor potenciométrico de gases [1.21].

A *fem*  $E$  do sensor é numericamente igual a diferença de potencial entre o eletrodo de medida e o eletrodo de referência, ou seja, é uma medida direta da pressão parcial do gás,  $P$ . A *fem* normalmente é da ordem de milivolts e deve ser medida com um equipamento de alta impedância de entrada.  $E^0$  é uma constante e é fixada pelo sistema químico usado no eletrodo de referência. A temperatura absoluta,  $T$ , e a pressão parcial de referência,  $P_{ref}$ , são conhecidas e podem ser fontes de erros de medida do sensor;  $n$  é o número de elétrons envolvidos na

reação nos eletrodos;  $R$  é a constante dos gases,  $8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ; e  $F$  a constante de Faraday, aproximadamente  $96.487 \text{ C.mol}^{-1}$ .

Em função da célula eletroquímica empregada, casos particulares da lei de Nernst podem ser usados [1.27], como por exemplo, na equação básica do sensor:

$$E = \beta + \frac{R.T}{z.F} \ln(P) \quad (1.14)$$

Na equação (1.14),  $\beta$ , representa tipicamente o caso em que as reações nos eletrodos de medida e referência envolvem diferentes íons e, portanto,  $\beta$  tem de ser determinado por calibração.

*O comportamento do sensor é melhor verificado quando as medidas da fem e temperatura são feitas de forma contínua e em tempo real. Para tanto, se faz necessário automatizar a aquisição dos dados. Neste trabalho, as medidas elétricas foram automatizadas interfaceando um computador com os equipamentos de medidas, por intermédio de cabos e interfaces do tipo IEEE 488, GPIB, e pelo desenvolvimento de um programa para aquisição contínua, visualização gráfica em tempo real, manipulação e armazenamento dos dados.*

Outras condições podem ser requeridas para o bom funcionamento de um sensor eletroquímico potenciométrico de gás [1.26]:

- **eletrólito sólido.** A resistência do eletrólito não é um parâmetro essencial, mas é considerado um valor limite de  $1 \text{ M}\Omega$  como aceitável. A resistividade do eletrólito pode ser diminuída por efeito de aditivos e pelo aumento da temperatura de trabalho. A impedância da célula tem de ser desprezível quando comparada à impedância do voltímetro e/ou eletrômetro, usados para a medida. A lei de Nernst é válida somente com a restrição de que a condutividade seja puramente iônica. A natureza das espécies iônicas móveis no eletrólito sólido não é considerada um problema. Propõe-se que íons  $X^{n-}$  envolvidos nas reações de eletrodo estejam dissolvidos no eletrólito. Este procedimento pode abaixar a temperatura de trabalho do sensor e auxiliar na análise de outros tipos de gases. Como mencionado anteriormente, a condutividade eletrônica do eletrólito deve ser zero para se poder aplicar a lei de Nernst. Uma pequena condutividade eletrônica

causa uma elevação do fluxo iônico (fluxo semipermeável) através do eletrólito quando a pressão de referência  $P_{ref}$  é diferente da pressão no eletrodo de medida  $P$ . O esquema representado na **Figura 1.7** serve para ilustrar e memorizar o efeito do fluxo semipermeável na medida da força eletromotriz de uma célula genérica contendo uma corrente eletrônica.

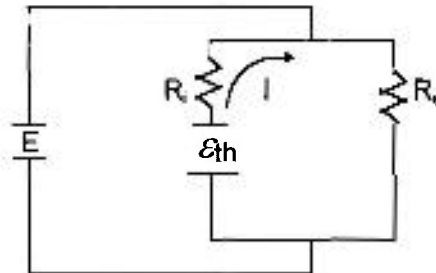
A *fem* da célula pode ser dada pela lei de Wagner [1.27],

$$E = \frac{RT}{zF} \int_{P_{ref}}^P t_i d(\ln P_{x_2}) \quad (1.15)$$

na qual  $t_i$  é o número de transporte iônico. Os outros termos da equação foram previamente definidos. Integrando-se a equação (1.15), tem-se:

$$E = t_i \cdot \frac{RT}{zF} \ln \frac{P}{P_{ref}} \equiv \bar{t}_i \cdot \varepsilon_{th} \quad (1.16)$$

sendo que  $t_i = (1 - t_e)$ ,  $t_e$  o número de transporte eletrônico e  $\varepsilon_{th}$  a *fem* teórica.



$R_i$ , **resistência iônica**;  $R_e$ , **resistência eletrônica**,  $E$  = **força eletromotriz medida**;  $\varepsilon_{th}$  = **força eletromotriz teórica**; e  $I$ , **corrente eletrônica (semipermeabilidade)**.

**Figura 1.7:** Representação esquemática mnemônica do circuito elétrico descrevendo a “queda ôhmica” pelo efeito da semipermeabilidade eletroquímica.

O erro causado pela condutividade eletrônica é desprezível quando o número de transporte eletrônico é menor do que  $10^{-3}$  e é função da composição do gás analisado e da temperatura. A corrente contínua polariza o eletrodo de medida. O eletrólito sólido deve ter estabilidade química sem transformações de estado sólido e sem decomposição térmica (para operar a temperaturas tão elevadas quanto  $1600^{\circ}\text{C}$  nos processos metalúrgicos, por exemplo), e ser inerte

aos gases analisados e aos materiais de contato; deve ter estabilidade mecânica na temperatura de trabalho; e um coeficiente de expansão ou contração térmica compatível com os outros materiais envolvidos, condutores eletrônicos superficiais e material de revestimento.

Na Tabela 1.3 são apresentados alguns materiais comumente utilizados como eletrólitos sólidos e a faixa de temperatura ideal de trabalho para a espécie de gás dosada.

**Tabela 1.3:** Exemplos de condutores iônicos sólidos usados em sensores eletroquímicos e a faixa de temperatura ideal de trabalho.

MATERIAL	ESPÉCIE QUÍMICA DOSADA	ÍON MÓVEL	T (K)
ZrO <sub>2</sub> +(CaO, MgO, Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	O <sub>2</sub>	O <sup>2-</sup>	750-1100
SrCl <sub>2</sub> +KCl+SrO	Cl <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	350-500
LaF <sub>3</sub>	F <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	273-353
LaF <sub>3</sub> +EuF <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	F <sup>-</sup>	320-420
PbSnF <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	F <sup>-</sup>	370-520
β-PbF <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sup>-</sup>	400
BaF <sub>2</sub> [1.37]	Ba, vapor	F <sup>-</sup>	~660

### Sistemas de eletrodos

- **eletrodos de referência.** O sistema de referência pode ser um gás puro, diluído em outro gás inerte, gás produzido pela decomposição de um sólido ou uma mistura de gases ou sólidos. Como exemplos, pode-se citar:

- *misturas gasosas de composições conhecidas: O<sub>2</sub>, ar, CO-CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S;*
- *gás produzido pela decomposição térmica de um sólido: SO<sub>3</sub> proveniente de MgSO<sub>4</sub>;*
- *gás em equilíbrio com um sólido à temperatura controlada: vapor de sódio usado como referência em sensores de sódio;*

- *eletrodos coexistentes: Cu-Cu<sub>2</sub>O, Ni-NiO, Pd-PdO, Ag-AgCl; e*
- *eletrodos de referência dissolvidos. O mais utilizado é o sistema Ag<sup>+</sup>-Ag obtido pelo embutimento de um fio de prata em um composto de prata apropriado, dissolvido no eletrólito sólido.*

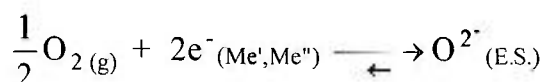
A característica essencial de um sistema de referência é uma tensão constante, que pode ser obtida com reações de eletrodo eletroquimicamente reversíveis.

• **eletrodo de medida.** O eletrodo de medida deve ter um condutor eletrônico inerte ao eletrólito e ao gás analisado. Atividades eletrocatalíticas para a reação (equação (1.11)) são importantes para a seletividade, sensibilidade e menor tempo de resposta. A platina é um dos condutores eletrônicos mais usados e normalmente obtém-se a camada metálica a partir da deposição ou vaporização catódica sobre o eletrólito. A *fem E* depende da atividade do gás na superfície do sensor com o condutor eletrônico e com o condutor iônico. Algumas reações químicas secundárias ocorridas nos eletrodos induzem a erros de medidas.

Incertezas nos parâmetros (*E*, *T* e *P<sub>ref</sub>*) podem ser usadas na lei de Nernst para estimar o erro nas medidas.

Alguns modelos básicos de sensores eletroquímicos potenciométricos de estado sólido, estão reunidos na **Tabela 1.4**. Nota-se que a temperatura de trabalho da maioria dos sensores é bem acima da temperatura ambiente, sendo na prática uma desvantagem. Além disso o condutor eletrônico, platina, encarece o produto final, por ser, na maioria dos casos, descartável após a vida útil do sensor.

Um exemplo típico de um sensor eletroquímico potenciométrico de estado sólido é o sensor de oxigênio feito de ZrO<sub>2</sub> - 9 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O sensor obedece a lei de Nernst numa faixa de temperaturas entre 600 °C e 800 °C. Considerando a reação química no eletrodo superficial da zircônia-ítria, após estabelecido o equilíbrio eletroquímico em uma temperatura absoluta de 1023 K,



a força eletromotriz  $E$  da célula é dada por:

$$E(\text{V}) = 22,05 \times 10^{-3} \ln \left[ \frac{P}{P_{\text{ref}}} \right] \quad (1.18)$$

ou seja, a fem da célula,  $E$ , é uma medida direta da pressão de oxigênio na temperatura considerada.

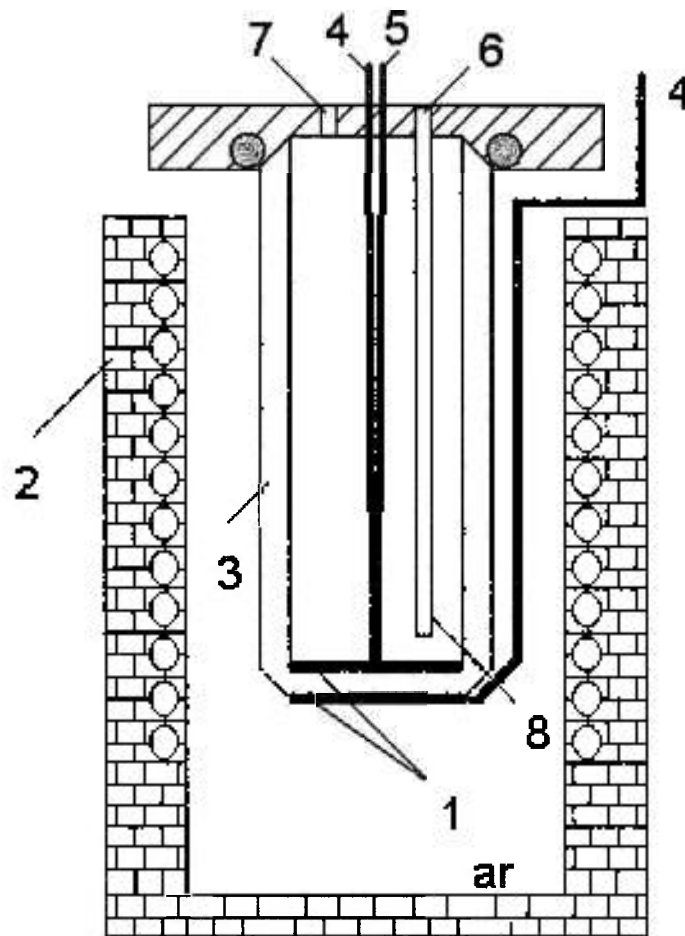
**Tabela 1.4:** Exemplos de sensores potenciométricos de estado sólido para gases.

GÁS	CÉLULAS	T (°C)	P (atm)	EXATIDÃO $\Delta P/P$ (%)
H <sub>2</sub>	Ref  H.U.P. Me, H <sub>2</sub> Ref: Pd ou Pt-H <sub>2</sub> , PdH <sub>x</sub>	20	10 <sup>-4</sup> -10 <sup>-1</sup>	15
CO <sub>2</sub>	Ag K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  Pt, CO <sub>2</sub> Ref: Ag Ag <sup>+</sup>	700-800	>10 <sup>-6</sup>	--
Cl <sub>2</sub>	Ag SrCl <sub>2</sub> -KCl-AgCl Me, Pt, Cl <sub>2</sub> Ref.: Ag Ag <sup>+</sup> ; Me: grafite, RuO <sub>2</sub>	100-450	10 <sup>-6</sup> -1	<5
SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub>	Ref K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  Me, SO <sub>2</sub> +SO <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> Ag K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  Me, SO <sub>2</sub> +SO <sub>3</sub> +O <sub>2</sub> ar, Pt ZrO <sub>2</sub> -CaO K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>  Me, SO <sub>3</sub> , ar Ref: Ag Ag <sup>+</sup> ; Me: Pt	700-900	>10 <sup>-6</sup>	3
O <sub>2</sub>	Ag Ag <sub>6</sub> I <sub>4</sub> WO <sub>4</sub>  PbSnF <sub>4</sub>  Me Me: Au, Ag, Pd, Pt, Cu, Ni, Mo, Ta	25	0 < P <sub>O<sub>2</sub></sub> < 1	--
Ba, vapor	Ba(g) BaF <sub>2</sub> (s) Ni(s), NiF <sub>2</sub> (s)	400-900	<10 <sup>-6</sup>	--

Na **Figura 1.8** é mostrado um desenho esquemático de um sensor de oxigênio feito de ZrO<sub>2</sub> - 9 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo interessante por representar praticamente todos os componentes de um sensor eletroquímico potenciométrico de estado sólido para gás e ter como características principais [1.21]:

- exatidão;
- seletividade, em consequência das reações eletroquímicas ocorridas na superfície dos eletrodos;

- custo elevado; e
- temperaturas de trabalho elevadas para a maioria dos casos.



1) eletrodos de Pt; 2) forno; 3) tubo de  $ZrO_2 - 9 \text{ mol\% } Y_2O_3$ ; 4) fio de Pt; 5) fio de Pt-Rh; 6) entrada do gás; 7) saída do gás; e 8) tubo capilar de alumina.

**Figura 1.8:** Desenho esquemático de um sensor de oxigênio com  $ZrO_2 - 9 \text{ mol\% } Y_2O_3$ .

Nesta secção foram apresentadas as principais características dos materiais usados como eletrólito sólido, condutores eletrônicos superficiais (eletrodos de referência e de medida), métodos de medida da atividade do gás e critérios de classificação de alguns dos principais sensores reportados na literatura e que se encontram disponíveis no mercado. Na secção seguinte será apresentado um dos métodos mais usados na caracterização elétrica das células eletroquímicas de estado sólido, o da espectroscopia de impedância *EI*. Com esse método é possível separar e identificar as diferentes respostas relativas ao eletrólito e aos eletrodos.

## 1.2 Espectroscopia de impedância

Diversos estudos do comportamento elétrico de materiais, incluindo o eletrólito sólido  $\text{PbF}_2$ , por espectroscopia de impedância, tem sido reportados [1.47-1.57]. O método consiste em aplicar um estímulo elétrico, tensão ou corrente, aos eletrodos de uma célula eletroquímica e observar a resposta em corrente ou tensão. Múltiplos processos microscópicos podem ocorrer quando o estímulo elétrico é aplicado, incluindo o transporte de elétrons nos condutores eletrônicos, a transferência de elétrons às interfaces *eletrodo|eletrólito*, reações de óxido-redução e o fluxo de partículas carregadas, átomos ou aglomerados de átomos, via defeitos cristalinos.

Um sistema *eletrodo|eletrólito* pode ser visto como uma combinação de elementos passivos de um circuito elétrico, tais como: resistências,  $X_R$ , capacitâncias,  $X_C$ , e indutâncias,  $X_L$ . A impedância  $Z$ , por definição, é a relação entre uma perturbação em tensão alternada,  $\Delta E$ , e sua resposta em corrente,  $\Delta I$ , ambas senoidais, ou seja:

$$Z_{(\omega)} = \frac{E_{(t)}}{I_{(t)}} = \frac{E_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)}{I_0 \text{ sen}(\omega \cdot t + \phi)}, \quad \omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad (1.19)$$

na qual,  $\phi$  é a diferença de fase entre tensão e corrente.

A impedância de um resistor, capacitor ou indutor é normalmente expressa na forma complexa, que é a mais conveniente:

$$\begin{aligned} X_R &= R \\ X_C &= \frac{1}{j \cdot \omega \cdot C} \quad , \quad j = \sqrt{-1} = \exp(j \frac{\pi}{2}) \\ X_L &= j \cdot \omega \cdot L \end{aligned} \quad (1.20)$$

Graficamente, tais circuitos, dispostos sozinhos, em série e em paralelo, podem ser vistos na **Figura 1.9 (a) até (d)**.

Diversos métodos analíticos são usados para a interpretação e identificação dos diferentes fenômenos mostrados nas medidas, tais como os diagramas de admitância, permissividade complexa, Bode, Nyquist e módulo

elétrico [1.28,1.49, 1.56-1.58]. Há programas comerciais de simulação que fazem ajustes dos dados experimentais de *EI*. Esses programas apresentam problemas provenientes da dedicação a um só equipamento e da rotina de cálculos, como por exemplo, elementos de baixa impedância quando comparados com a impedância total de uma célula, são normalmente considerados como ruídos, ou seja, erros experimentais. Além disso, os programas comerciais não mantêm ambas as planilhas, experimental e simulada, disponíveis para a captura por outros softwares que facilitem a manipulação e impressão em qualquer outro modo gráfico. Estes problemas estimularam o desenvolvimento de um programa de simulação de dados em circuitos elétricos equivalentes, que:

- funcionasse de forma mais interativa, tratando a impedância da célula, frequência a frequência, em blocos unitários de elementos do circuito elétrico equivalente;
- fosse operacional na escolha, quantificação e visualização gráfica tanto dos componentes elétricos simulados quanto dos dados experimentais; e
- permitisse o armazenamento da planilha completa (dados experimentais e gerados na simulação).

Os diagramas de Bode e Nyquist, por serem os diagramas mais utilizados em *EI* estão representados na **Figura 1.10** para um conjunto de elementos de resistência e capacitância em modo paralelo.

Até o presente momento tratou-se de elementos de circuitos elétricos ideais. Na prática, observam-se desvios da condição ideal e, conseqüentemente, outros elementos de difícil interpretação que não são fáceis de serem representados nem de detectar quanto a origem. São os elementos de fase constante,  $Z_{CPE}$  ou  $Q$ , termo devido à razão entre ( $Z'' / Z'$ ) ser independente de  $\omega$ , e a impedância de Warburg,  $Z_W$ , cuja origem provém de processos difusionais. A resposta de Warburg é detectada como uma impedância dependente da frequência,

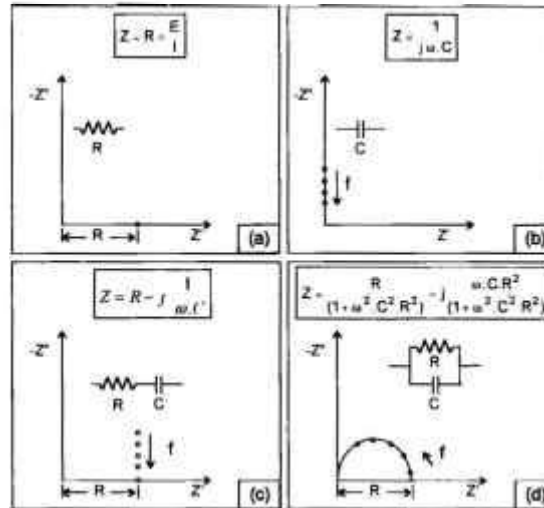
$$Z_W = A_W \cdot \omega^{-1/2} - jA_W \cdot \omega^{-1/2}$$

(1.21)

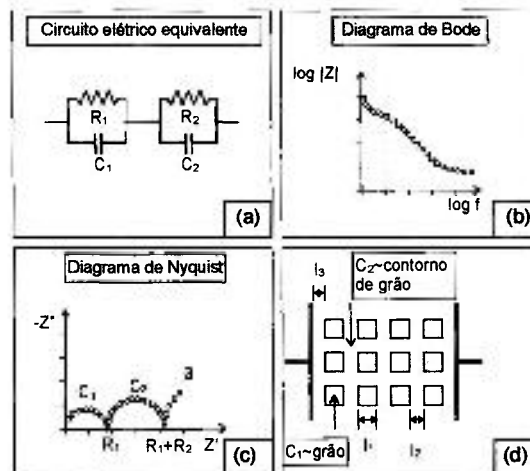
e o elemento de fase constante  $Z_{CPE}$ , é dado por:

$$Z_{CPE} = A \cdot \omega^{-n} \left( \cos\left(\frac{n \cdot \pi}{2}\right) - j \sin\left(\frac{n \cdot \pi}{2}\right) \right) \quad (1.22)$$

na qual ( $0 < n < 1$ ).



**Figura 1.9:** Representação de elementos de um circuito elétrico equivalente em um diagrama de impedância: a) puramente resistivo; b) capacitivo; c) combinação série de resistência e capacitância; e d) combinação paralela de resistência e capacitância.



$C_1$ , capacitância do grão;  $R_1$ , resistência do grão;  
 $C_2$ , capacitância do contorno de grão;  $R_2$ , resistência do contorno de grão;  $l_1$ , tamanho do grão;  $l_2$ , espessura do contorno do grão;  
 $l_3$ , espessura entre os eletrodos metálicos e os grãos; o número 3 corresponde a fenômenos de polarização nas interfaces.

**Figura 1.10:** Representação esquemática de um circuito elétrico equivalente, os diagramas de Bode e Nyquist e um diagrama de bloco ilustrando os grãos e os contornos de grãos de um material cerâmico montado entre eletrodos metálicos [1.28, 1.55].

Nos itens 1.3 e 1.4, serão analisadas as principais características físico-químicas do fluoreto de chumbo e de um material polimérico contendo íon flúor na sua estrutura, o politetrafluoroetileno, respectivamente. As qualidades destes materiais propiciaram a montagem e testes de células eletroquímicas do compósito de matriz cerâmica fluoreto de chumbo e fibras poliméricas de *ptfe*.

### 1.3 Fluoreto de chumbo

O fluoreto de chumbo vem atraindo a atenção de diversos pesquisadores na área de eletroquímica de estado sólido, desde os primeiros estudos sobre o número de transporte do íon fluoreto no composto, realizado em 1921 [1.59]. O sal funde a  $822\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  [1.60]. Tem duas fases cristalinas: a forma alfa, fase ortorrômbica, com parâmetros cristalinos:  $a_0 = 3,899\text{ \AA}$ ;  $b_0 = 6,442\text{ \AA}$ ; e  $c_0 = 7,651\text{ \AA}$ ; massa específica  $8,445\text{ g.cm}^{-3}$ ; e a fase cúbica tipo fluorita<sup>1</sup>, fase beta, com parâmetro de rede  $a_0 = 5,940\text{ \AA}$  e massa específica igual a  $7,750\text{ g.cm}^{-3}$ .

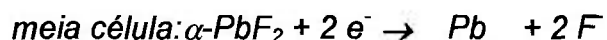
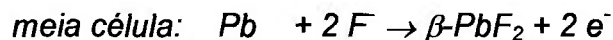
Possui um mecanismo de condução por ânions através de uma estrutura de defeitos tipo Frenkel a baixas temperaturas [1.61-1.64]. Esta estrutura de defeitos é mais pronunciada acima de  $710\text{ K}$  ( $437\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), considerada uma temperatura crítica,  $T_c$ , na qual se observa um fenômeno de desordem da sub-rede aniônica, ou seja, esta se comporta tal como no estado fundido. Neste estado dito “como fundido” é observada uma condução superiônica, com condutividade iônica ao redor de  $4\text{ }\Omega^{-1}\text{.cm}^{-1}$ . Valores desta ordem de grandeza persistem até temperaturas próximas da temperatura de fusão,  $822\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  [1.60, 1.65]. Por ter um comportamento anômalo nas propriedades, diversas técnicas analíticas (difração de nêutrons e de raios X, interferometria a laser, absorção acústica, etc.) vem sendo empregadas no estudo desta região de  $T_c$  [1.66-1.82]. O  $\text{PbF}_2$  é o sal que possui a menor  $T_c$  e o mais alto grau de desordem na sub-rede de íons fluoretos e por isso é conhecido como um dos

<sup>1</sup> Na estrutura tipo fluorita,  $\text{CaF}_2$ , os cátions, no caso o Ca ou o Pb, formam uma rede cúbica de face centrada, FCC, e os ânions,  $\text{F}^-$ , encontram-se nos sítios tetraédricos da rede dos cátions.

melhores condutores sólidos, despertando interesse para aplicações como eletrólito sólido [1.68-1.69].

A transformação de fase cristalina a partir da fase  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>, ortorrômbica, para a fase  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, cúbica, se dá por meio de aquecimento, com variação endotérmica, em temperatura compreendida entre 334 °C e 344 °C, sendo fortemente dependente da taxa de aquecimento empregada [1.59]. Tal transformação de fase é acompanhada por uma variação volumétrica próxima de 10% [1.83]. A consequência imediata de tal variação volumétrica é o aparecimento de trincas quando o material, na fase alfa, é aquecido a uma taxa de aquecimento superior a 1 °C.min<sup>-1</sup> acima da transição de fase [1.84].

A fase  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> é termodinamicamente mais estável à temperatura ambiente. A estabilidade relativa das fases  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> e  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> foi determinada pelo uso de uma célula do tipo  $Pb|\beta\text{-PbF}_2||KF_{(aq)}||\alpha\text{-PbF}_2|Pb$  que, no equilíbrio, resultou em um potencial de + 1,7 mV, para as seguintes reações eletroquímicas [1.59]:



(1.23)

A fase  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> pode ser recuperada a partir da  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> aplicando-se pressões próximas de 400 MPa [1.83].

Uma massa específica máxima ao redor de 85% da massa específica teórica do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> foi obtida por compactação de pastilhas [1.69].

Estudos por difração de nêutrons de pó obtido por moagem de  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, revelaram picos de reflexão a baixas temperaturas, atribuídos à retransformação parcial da fase  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> para a fase  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>, que desapareceu a partir de um reaquecimento do material até a temperatura de transição de fase [1.73].

A importância da transformação para a fase  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> vem do aumento em condutividade iônica, cerca de uma ordem de grandeza maior que a da  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>, à temperatura ambiente. A condutividade eletrônica do produto a 150 °C contribui

com somente  $10^{-4}\%$  [1.59]. Outra vantagem do eletrólito sólido, é a coexistência de ambas as fases na temperatura e pressão ambientes.

Medidas de condutividade de monocristais de  $\text{PbF}_2$  sob corrente alternada, resultaram um valor de energia de ativação próximo de  $0,60$  eV. Para cerâmicas policristalinas foi determinado um valor de  $0,50$  eV. Estas energias de ativação tem sido correlacionadas com o mecanismo de condução por vacâncias de fluoretos [1.59, 1.85 1.86].

Com adição de compostos aliovalentes, as medidas de condutividade na faixa de temperaturas entre  $25$  °C e  $350$  °C, serviram para definir o mecanismo de condução por fluoretos intersticiais nas espécies de  $\text{PbF}_2$  nominalmente puras e com aditivos do tipo  $\text{YF}_3$ , e por vacâncias de fluoretos nas espécies contendo KF tanto nas fases  $\alpha\text{-PbF}_2$  quanto  $\beta\text{-PbF}_2$  [1.84].

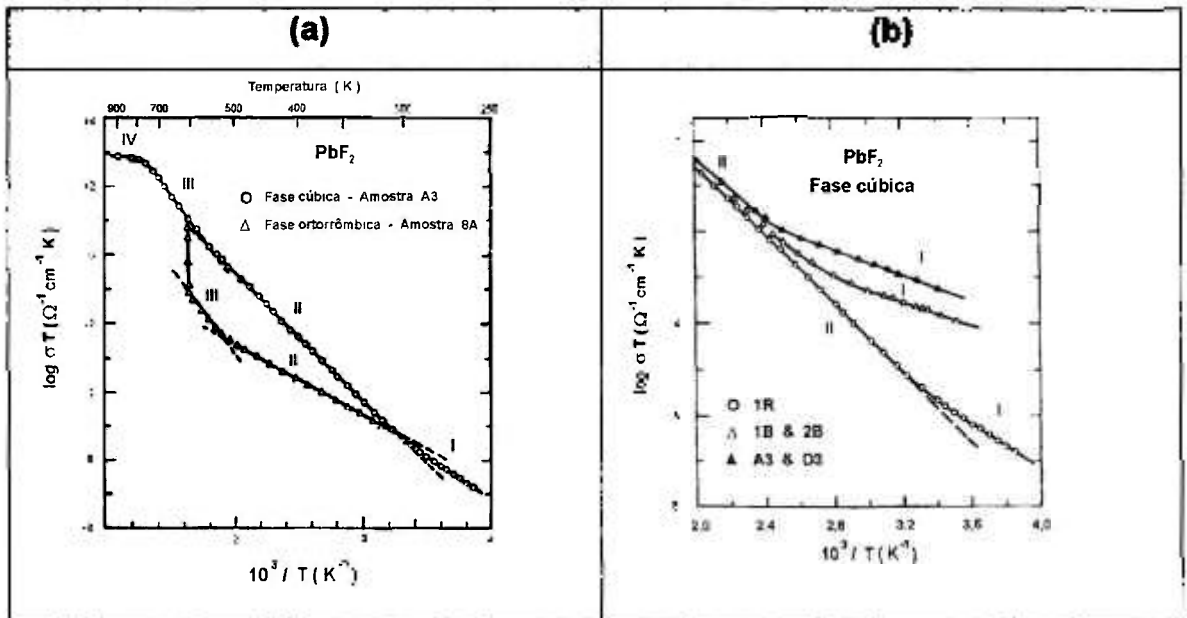
Outros valores de condutividade, atribuídos a buracos e íons a  $400$  K e em outras temperaturas, até  $560$  K, foram reportados [1.87]. A  $400$  K verificam-se valores de condutividade iônica de  $2,48 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  e  $1,72 \times 10^{-20} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  para a condutividade atribuída a buracos. A condutividade medida na temperatura ambiente aumentou de  $5 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  em  $\beta\text{-PbF}_2$  puro para  $1 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  com a adição de fluoreto de potássio e diminuiu com  $\text{BiF}_3$ . O fato da condutividade aumentar com cátions monovalentes e diminuir com  $\text{BiF}_3$ , cátion trivalente, abaixo da temperatura de  $180$  °C, é devido ao mecanismo de condução pelas vacâncias dos fluoretos. Acima desta temperatura, ponto de transição, parece estar atuando ou o mecanismo de condução por fluoretos intersticiais ou a geração térmica de um número significativo de vacâncias de fluoretos [1.84, 1.88].

Para a fase  $\beta\text{-PbF}_2$  tem sido atribuídos quatro estágios da condutividade em um gráfico de Arrhenius até temperaturas próximas de  $900$  K, conforme é mostrado na **Figura 1.11** [1.83]. O estágio I (entre  $250$  K e  $325$  K) é fortemente dependente da amostra, sendo dominado pela presença de impurezas [1.83, 1.89-1.90]. Foram obtidos dois valores de energia de ativação:  $(0,26 \pm 0,02)$  eV para amostras prensadas contendo aditivos monovalentes KF e NaF e para amostras de monocristal contendo AgF; e  $(0,52 \pm 0,03)$  eV para as amostras contendo fluoretos trivalentes, tanto no monocristal com  $\text{LaF}_3$  quanto nas

pastilhas prensadas contendo  $\text{BiF}_3$ . No estágio II (próximo de 550 K) a condutividade é independente da amostra, sendo determinada uma energia de ativação de  $(0,73 \pm 0,02)$  eV, que é comparada com os valores para monocristais de  $\beta\text{-PbF}_2$ . Valores entre 0,50 eV e 0,70 eV tem sido reportados [1.59, 1.83-1.84]. Essa discrepância pode ser atribuída à presença indesejada das duas fases  $\beta\text{-PbF}_2$  e  $\alpha\text{-PbF}_2$  ocasionada por pressões de compactação suficientes para a retransformação de fase [1.83]. No estágio III, tal como no estágio II, a condutividade é independente das amostras, a faixa de temperatura está compreendida entre 550 K e 725 K. Nesta faixa é encontrada uma energia de ativação de  $(1,03 \pm 0,03)$  eV. No estágio IV, entre 725 K e 825 K, a condutividade alcança um valor elevado, coincidindo com a desordem da rede de fluoretos, descrita anteriormente. Por meio destes valores de energia de ativação para o monocristal de  $\beta\text{-PbF}_2$ , foi concluído que a condução é extrínseca no estágio I e intrínseca nos estágios II e III. A transição entre os estágios I e II é governada por uma mudança do mecanismo de condução por *vacâncias de íon fluoreto* no estágio I para um mecanismo de condução por *fluoretos intersticiais* no estágio II [1.83].

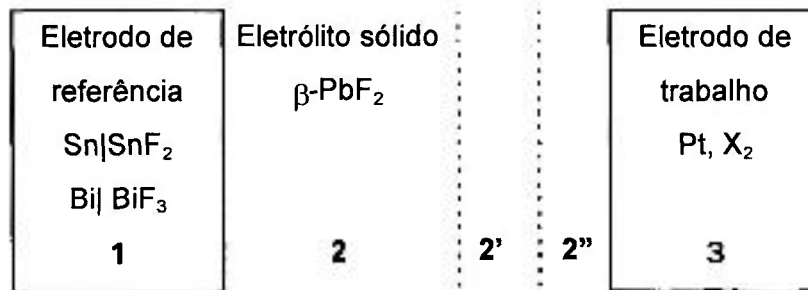
Para a fase  $\alpha\text{-PbF}_2$ , obtida por retransformação de fase por pressão em um monocristal de  $\beta\text{-PbF}_2$ , foi verificado que a desordem de Frenkel era dominante, tal como na fase cúbica [1.83]. No estágio II, entre 300 K e 550 K, foram encontrados valores de energia de ativação  $(0,41 \pm 0,02)$  eV e  $(0,36 \pm 0,02)$  eV. Valores de energias de ativação maiores do que estes, entre 0,39 eV e 0,56 eV [1.59,1.84], e entre 0,59 e 0,63 eV, valores bem mais altos, foram reportados [1.89]. A variação pode ser conseqüência da preparação do  $\alpha\text{-PbF}_2$  a partir da fase  $\beta\text{-PbF}_2$  por prensagem [1.83].

A compreensão dos mecanismos de condução no  $\beta\text{-PbF}_2$  permite a sua utilização como eletrólito sólido. Mecanismos de condução e métodos de medida de eletrólitos sólidos de fluoretos de terras raras e fluoretos metálicos têm sido reportados para a análise de gases [1.40-1.45]. Um exemplo geral é dado para a célula nas Figuras 1.12 e 1.13 e equações (1.24) a (1.27) [1.40].



Os números romanos indicam os estágios da condutividade em função da temperatura. Os códigos, os diferentes aditivos usados no eletrólito sólido [1.83].

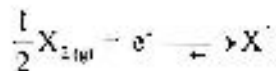
Figura 1.11: Gráfico de Arrhenius da condutividade iônica de PbF<sub>2</sub>: a) α-PbF<sub>2</sub> e β-PbF<sub>2</sub> e b) β-PbF<sub>2</sub>.



Nas regiões (2') e (2'') as espécies gasosas estão difundidas; e nas regiões (2'') e (3) estão em equilíbrio.

Figura 1.12: Desenho esquemático de uma célula eletroquímica com β-PbF<sub>2</sub> como (E.S.) e Sn|SnF<sub>2</sub> ou Bi|BiF<sub>3</sub> como eletrodos de referência [1.40].

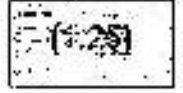
Supondo uma reação química no eletrodo de trabalho, no equilíbrio, do tipo:



(1.24)

e um balanço de interações entre  $X^-$  e  $F^-$  na região  $2''$ , da **Figura 1.12**, obtém-se a *fem* da célula (os números de cada parte da célula foram colocados como:  $0_n$  ( $n= 1, 2, 2', 2'', 3$ ), nas equações seguintes),

$$E = 0_3 - 0_1 = (0_3 - 0_{2''}) + (0_{2''} - 0_1)$$



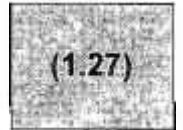
sendo que a região  $2'$  não intervém na célula.

$$E = E^0 + \frac{1}{q} \Delta\mu_{F^-}^{(0_{2'}, 2)} - \frac{1}{q} \mu_{X^-}^{(2'')} + \frac{kT}{2q} \ln P_{X_2}$$



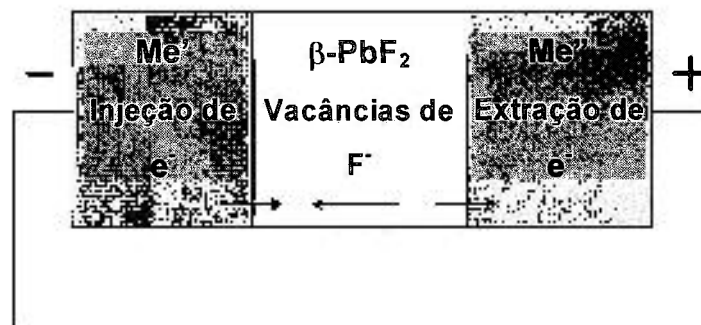
sendo,

$$\Delta\mu_{F^-}^{(0_{2'}, 2)} = \mu_{F^-}^{(0_{2''})} - \mu_{F^-}^{(2)}$$



A equação (1.27) representa a variação do potencial químico dos íons  $F^-$ , produzidos pelas interações com os íons  $X^-$ , a relação  $\mu_{X^-}^{(0_{2''})}$  o potencial químico dos íons  $X^-$  na região  $2''$  e  $q$ , a carga. Para um sensor eletroquímico clássico, as variações dos potenciais químicos tanto do íon  $X^-$  quanto do íon  $F^-$  na pressão parcial do gás de interesse,  $P_{X_2}$ , devem ser desprezíveis. Para tanto, fixam-se os potenciais químicos por diluição anterior do gás a detectar no eletrólito.

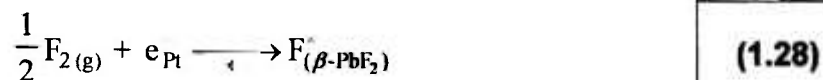
Em uma célula do tipo  $Me'|\beta-PbF_2|Me''$  o mecanismo de condução pode ser representado como na **Figura 1.13** [1.40].



$Me'$ , eletrodo de referência;  $Me''$  eletrodo de trabalho; e  $\beta-PbF_2$ , eletrólito sólido.

**Figura 1.13:** Desenho esquemático de uma célula eletroquímica de  $\beta-PbF_2$  e o possível mecanismo de condução [1.40].

Supondo-se para a célula da **Figura 1.13** um eletrodo reversível de Pb em uma das faces da pastilha, o eletrólito sólido  $\beta\text{-PbF}_2$ , ambos recobertos com uma camada polimérica e, na outra face paralela, um eletrodo bloqueante de malha de Pt sob uma pressão de gás flúor, a força eletromotriz do sistema, no equilíbrio, pode ser dada por:



$$E \text{ (V)} = E^0 + 25,7 \times 10^{-3} \ln \left[ \frac{P}{P_{\text{ref}}} \right] \quad (1.29)$$

Reações de eletrodo por voltametria cíclica, a potenciais catódicos, variando a pressão parcial de oxigênio na atmosfera circundante ao eletrólito sólido  $\beta\text{-PbF}_2$ , com eletrodos reversíveis de chumbo, mostram que o depósito de chumbo no eletrodo pode ser convertido parcialmente a  $\text{PbO}$  e  $\text{PbOF}_2$ . A potenciais anódicos, o Pb reage para formar  $\alpha\text{-PbF}_2$  e os óxidos de chumbo são decompostos [1.91]. A reação de decomposição é descrita como sendo:



Medidas da condutividade total pelo método de corrente alternada em células contendo como eletrólito sólido  $\beta\text{-PbF}_2$ , junto com medidas de condutividade parcial para elétrons e buracos em função da atividade do gás  $\text{F}_2$ , mostraram que o primeiro estudo é independente da pressão de  $\text{F}_2$ , ou seja, que o  $\beta\text{-PbF}_2$  é predominantemente um condutor iônico em uma ampla faixa de atividade de  $\text{F}_2$  [1.92].

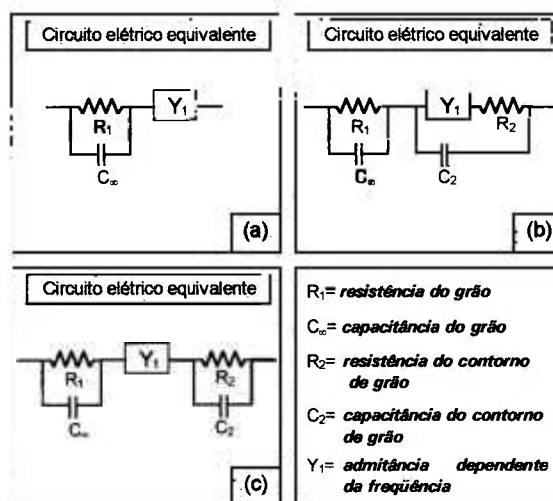
Medidas de  $EI$  em monocristal de  $\beta\text{-PbF}_2$  com três tipos de eletrodos (folha de Pt, Au e Pt depositados sob vácuo), freqüências entre 10 mHz e 100 kHz e temperaturas entre 25 °C e 320 °C foram reportadas [1.50]. Para a célula com eletrodos metálicos vaporizados considerou-se uma combinação de elementos de resistência e capacitância do volume em paralelo e que dominam a altas freqüências. Nesse caso, a capacitância do volume é praticamente independente da freqüência e da temperatura. Já a baixas freqüências há o aparecimento de uma impedância,  $Z_i^*$ , em série com a resistência de volume, para os eletrodos de Au e Pt depositados sob vácuo, com os resultados dados pela expressão,

$$Z_i^* = A \cdot \omega^{-\alpha} - jB \cdot \omega^{-\alpha} \quad (1.31)$$

sendo A e B cerca de duas ordens de grandeza maiores para o eletrodo de Pt depositado sob vácuo do que para o de Au. Na **Figura 1.14 (a)** estão representados os elementos do circuito elétrico equivalente para esta célula. Pela utilização de eletrodos de folha de Pt [1.50], foram necessários modelar outros componentes de circuito na interface *eletrodo|eletrólito*: uma resistência da mesma ordem de grandeza da resistência de volume, uma capacitância cerca de uma ordem de grandeza maior do que a da capacitância geométrica, ambas em paralelo, e um elemento de impedância determinado pela morfologia e material do eletrodo, **Figuras 1.14 (b) e (c)**.

Trabalho similar em células simétricas de  $\beta\text{-PbF}_2$  como eletrólito sólido, e Au e Pt como eletrodos, numa faixa de frequências entre 0,1 mHz e 50 kHz e temperaturas entre 25 °C e 450 °C, em ambientes contendo oxigênio já foi reportado [1.74]. Foi verificado que o oxigênio está presente como impureza móvel e participa em uma seqüência de reações de adsorção no eletrodo.

Curva de  $EI$  do eletrólito sólido  $\beta\text{-PbF}_2$  também é mostrada tridimensionalmente para melhor visualização da interdependência das variáveis  $Z''$ ,  $Z'$  e  $f$  [1.80].



(a) simplificação usada para monocristal de  $\beta\text{-PbF}_2$  com eletrodos vaporizados; (b) e (c) representações alternativas para  $\beta\text{-PbF}_2$  com eletrodos na forma de folhas prensadas.

**Figura 1.14:** Circuitos elétricos equivalentes para um sistema condutor iônico/eletrodos bloqueantes.

Estudos por polarografia do chumbo a diferentes concentrações de HF em meio aquoso, permitiram determinar a formação de dois complexos fluorados. O primeiro,  $PbF_2$ , está presente até 35% em peso de HF e o segundo,  $PbF^+$ , a concentrações compreendidas entre 35 e 60% em peso de HF. Os potenciais de redução do chumbo em função da concentração de HF tem sido reportados [1.46].

Na Tabela 1.5 encontram-se reunidos alguns parâmetros físico-químicos do eletrólito sólido  $PbF_2$  que foram reportados na literatura.

#### 1.4 Politetrafluoroetileno, *ptfe*

O *ptfe* é um polímero altamente cristalino, orientável, o que indica a ausência de qualquer quantidade considerável de ligações cruzadas. É resistente a ataques por agentes químicos corrosivos ou solventes, sendo que o fluoreto sob pressão prolongada pode atacar a cadeia. A temperaturas próximas de 250 °C as propriedades mecânicas e elétricas não são afetadas. A massa específica está na faixa 2,1-2,3. A constante dielétrica ou permissividade relativa é baixa (~2,0) e tem um pequeno fator de perda. Uma peça densa e resistente do polímero pode ser obtida por prensagem a frio e sinterização a uma temperatura de 380 °C [1.93].

O uso do politetrafluoroetileno para melhorar as características de processamento, durabilidade mecânica, parâmetros de instabilidade causados por processos de oxidação na superfície dos grãos em fluoreto de lantânio já foi estudado [1.45].

No decorrer deste trabalho foram feitas várias comunicações de andamento do projeto, em seminários e congressos da área [1.94-1.103] e contribuição social<sup>†\*</sup>.

---

\* Apoio Institucional para a Assembléia Legislativa do Estado do Paraná no Projeto de Lei 066/95 “Dispõe sobre a obrigatoriedade do uso do aparelho sensor de vazamento de gás nos estabelecimentos comerciais, industriais e imóveis residenciais do Estado do Paraná”.

Tabela 1.5: Propriedades físico-químicas do  $PbF_2$ .

PROPRIEDADES	$\alpha$ - $PbF_2$	$\beta$ - $PbF_2$	REF.
Sistema cristalino:	<b>ortorrômbico</b> a=3,899 Å; b=6,442 Å; c=7,651 Å	<b>cúbico do tipo fluorita</b> a=5,940 Å	[*]
Potencial de formação da fase $\beta$ , $E^0$ , (V)	$\alpha - PbF_2 \longrightarrow \beta - PbF_2$	$1,7 \times 10^{-3}$	[1.59]
Reconversão mecânica da fase $\beta$ , (MPa)	$\beta - PbF_2 \longrightarrow \alpha - PbF_2$	$\approx 400$	[1.80]
Temperatura de formação da fase $\beta$ , ( $^{\circ}C$ )	-----	334-344	[1.59]
Massa específica ( $g.cm^{-3}$ )	8,445	7,750	[1.59]
Ponto de fusão ( $^{\circ}C$ )	822 $\pm$ 2		[1.60]
Ponto de ebulição ( $^{\circ}C$ )	1290		[**]
Solubilidade em água a 20 $^{\circ}C$ . (g/100ml)	0,064		[**]
Solubilidade em $HNO_3$ a 20 $^{\circ}C$ . (g/100ml)	solúvel		[**]
Peso molecular	245,187		[**]
Entalpia de formação $\Delta H_{f \rightarrow 298K}^0$ (kcal.mol $^{-1}$ )	-158,7		[**]
Entalpia livre de formação $\Delta G_{f \rightarrow 298K}^0$ (kcal.mol $^{-1}$ )	-147,5	-----	[**]
Potencial de óxido-redução, $E^0$ , (V)	$PbF_2 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + 2F^-$	-0,3444	[**]
Condutividade, $\sigma_{25^{\circ}C}$ ( $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ )	----	$5 \times 10^{-7}$	[1.88]
Condutividade, $\sigma_{150^{\circ}C}$ ( $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ )	$5,3 \times 10^{-6}$	$6,3 \times 10^{-5}$	[1.59]
Condutividade, $\sigma_{440^{\circ}C}$ ( $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ )	-----	4	[1.104]
Entalpia para o movimento de vacâncias de $F^-$ , $V_F^*$ , $\Delta H_m$ , (eV)	$0,36 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,02$	[1.83]
Entalpia para o movimento de $F^-$ intersticiais, $F_i^*$ , $\Delta H_m$ , (eV)	$0,41 \pm 0,02$	$0,52 \pm 0,02$	[1.83]
Constante dielétrica estática, $\epsilon$	$\approx 30$		[1.83]

[\*] Cartão de dados cristalográficos do Joint Committee on Powder Diffraction Standards.

[\*\*] Handbook of Chemistry and Physics, 64<sup>th</sup> ed. 1983-1984

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Reagentes químicos

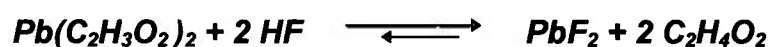
Na Tabela 2.1, encontram-se os principais materiais utilizados na elaboração deste trabalho.

Tabela 2.1: Principais materiais utilizados neste trabalho.

ITEM	MATERIAIS	FÓRMULA QUÍMICA	FABRICANTE
01	acetato de chumbo neutro p.a.	$Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3 H_2O$	Aldrich
02	ácido fluorídrico, a 40%	HF	Merck
03	fluoreto de prata, 99,9+%	AgF	Aldrich
04	fluoreto de lantânio, 99%	LaF <sub>3</sub>	Aldrich
05	fluoreto de chumbo, 99,99%	PbF <sub>2</sub>	Aldrich
06	tinta condutiva de prata	Ag	Degussa
07	fio de prata metálica	Ag	Aldrich
08	tela de platina	Pt	Perkin-Elmer
09	grafite coloidal	C	Aquadag
10	fios e chapas de cobre	Cu	Merck
11	araldite	-	Brascola
12	politetrafluoroetileno (ptfe) 30 (amostra líquida)	$-(C_2F_4)-$	Du-Pont
13	tela de aço inoxidável	-	-
14	nitrogênio 4.6	N <sub>2</sub>	White Martins
15	Hexafluoreto de enxofre	SF <sub>6</sub>	White Martins

## 2.2 Síntese do PbF<sub>2</sub>

Além dos materiais tabelados, PbF<sub>2</sub> foi sintetizado no laboratório a partir de citações do índice Merck, segundo a reação química na temperatura ambiente:



(2.1)

O PbF<sub>2</sub> sintetizado é um pó de cor branca que precipita na solução e deve ser lavado, consecutivamente, com água bidestilada e deionizada, até não haver alteração no pH do sobrenadante. Este procedimento elimina os outros reagentes da solução, o ácido acético formado e o excesso de HF adicionado. Toda a reação química deve ser efetuada em frascos de plástico, para evitar a reação química do HF. Desta forma, evitam-se contaminantes no PbF<sub>2</sub>. Após as lavagens, o pó de PbF<sub>2</sub> é separado do sobrenadante, que é vertido para fora do frasco, e o pó de PbF<sub>2</sub> é seco em estufa a 120 °C por 48 horas. Doravante, as fórmulas α-PbF<sub>2</sub> e β-PbF<sub>2</sub> serão usadas para designar o PbF<sub>2</sub> sintetizado no nosso laboratório. Para o PbF<sub>2</sub> da Aldrich, será usado o termo PbF<sub>2</sub> comercial, com as respectivas fases α e β, ou seja, α-PbF<sub>2</sub> comercial e β-PbF<sub>2</sub> comercial.

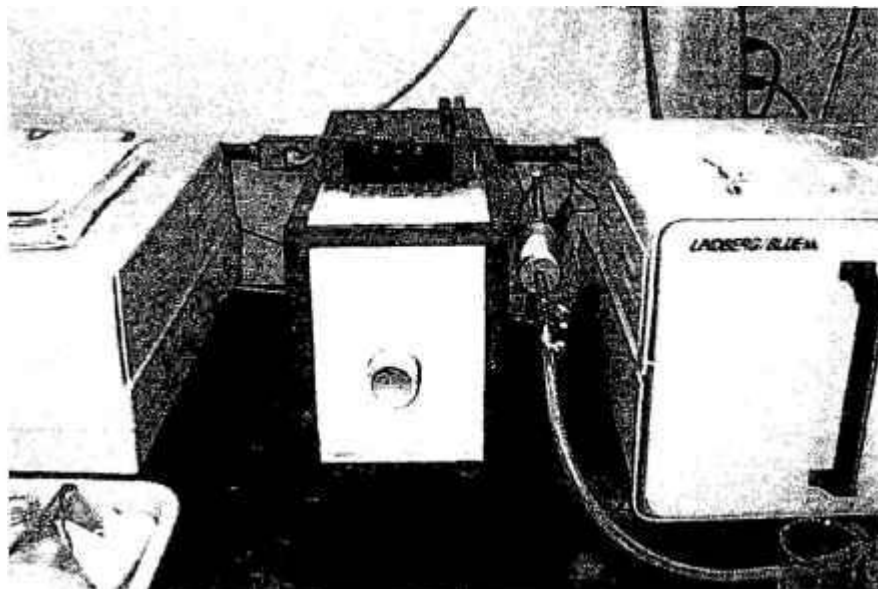
### 2.2.1 Compósito β-PbF<sub>2</sub>-ptfe

O compósito β-PbF<sub>2</sub>-ptfe foi obtido pela adição de uma solução de politetrafluoroetileno 30 a 1% e 10% em peso de β-PbF<sub>2</sub>. A mistura foi macerada até a formação de uma massa compacta e homogênea.

## 2.3 Equipamentos e técnicas

### 2.3.1 Preparação e caracterização dos pós

- 1- Estufa elétrica, Fanem, modelo Orion 515, para a secagem dos pós a 120 °C;
- 2- Forno com câmara tubular, passante, montado para tratamento térmico dos pós e caracterização elétrica via espectroscopia de impedância a diferentes temperaturas, **Figura 2.1**. O forno foi construído de forma a poder trabalhar com tubos e câmaras fechadas em atmosferas diferentes da ambiente. Ao lado deste foi montado um segundo forno tubular, operacional a temperatura próxima de 500 °C. No interior deste forno é colocado um tubo de cobre preenchido com limalhas de cobre metálico, para a absorção de O<sub>2</sub> presente no nitrogênio seco. Sobre o forno encontra-se o dispositivo de ajuste de potência dos elementos resistivos e da temperatura de operação.



**Figura 2.1:** Forno com câmara tubular construído para tratamento térmico dos pós.

- 3- Balança analítica Sartorius, modelo BP 210S, 4 casas decimais, capacidade 210 g.
- 4- Difratômetro de raios X, Philips, modelo X'Pert MPD, radiação CuK $\alpha$  com  $\lambda=1,54056$  Å. Tensão=40 kV; Corrente=40 mA.

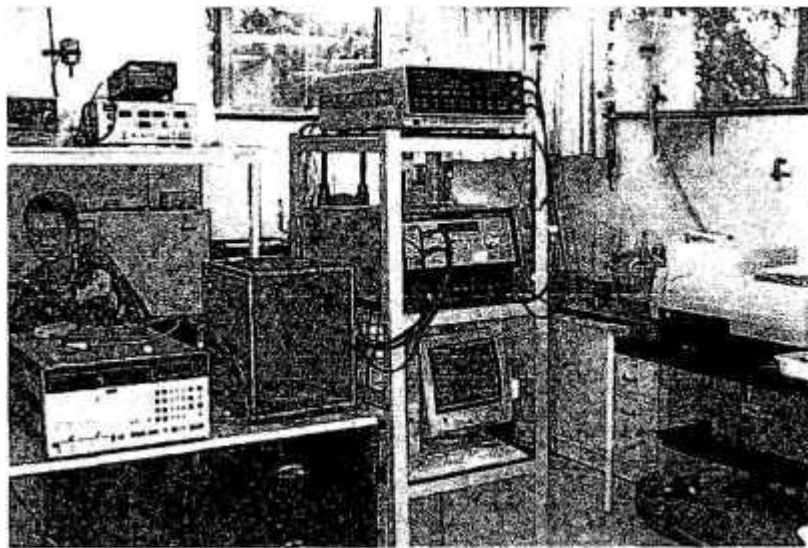
- 5- Analisador de porosimetria e área superficial, Quantachrome, modelo Nova 1200. O equipamento utiliza o método de sorção de gás, adsorção e desorção de gás nitrogênio.
- 6- Analisador da distribuição do tamanho médio de partículas do pó, a laser, Cilas, modelo 1064; faixa de medida: 0,1  $\mu\text{m}$  e 500  $\mu\text{m}$ . A dispersão e desaglomeração das partículas do pó do material, em água bidestilada, foram feitas com ultra-som na câmara porta-amostra por um tempo médio de 3 min.
- 7- Calorimetria diferencial de varredura, DSC, Netzsch, modelo DSC 200, com controlador TASC 414/3, na faixa de temperaturas entre 25 °C e 400 °C. Taxas de aquecimento de 3 °C.min<sup>-1</sup>, 5 °C.min<sup>-1</sup> e 10 °C.min<sup>-1</sup> e atmosfera ambiente.
- 8- Espectroscopia óptica na região do infravermelho, com transformada de Fourier, equipamento Bomem, modelo MB-100, frequência compreendida entre 4000 cm<sup>-1</sup> e 400 cm<sup>-1</sup> na condição de transmitância. Um filme líquido do ligante *ptfe* 30 foi acondicionado em célula porta-amostra com janelas de KBr.
- 9- Análise química do pó por espectrofotometria de absorção atômica, com forno de grafite. Foi usada solução do sal dissolvido a quente, em mistura de água régia, utilizando-se lâmpadas de catodo oco, específicas para cada elemento químico analisado.
- 10- Análise termogravimétrica, TG, em um equipamento Netzsch, modelo TG 209, com controlador TASC 414/3, na faixa de temperatura entre 25 °C e 850 °C. Taxa de aquecimento de 3 °C.min<sup>-1</sup> e atmosfera ambiente. Massa conhecida da amostra (miligramas) é colocada em cadinho de alumínio, com tampa, para o ensaio.

### **2.3.2 Conformação e caracterização das pastilhas dos pós**

- 1- Prensa uniaxial, Carver, capacidade de carga máxima 11 toneladas, para a conformação das pastilhas do pó a pressões compreendidas entre 37 MPa e

500 MPa. Matrizes de aço inoxidável, diâmetro interno de 5, 8 e 13 mm, com camisa flutuante, foram usadas para compactação dos pós.

- 2- Balança analítica Sartorius, modelo BP 210S, 4 casas decimais, capacidade 210 g.
- 3- Espectroscopia de Impedância em pastilhas cilíndricas, conformadas por prensagem uniaxial a 74 MPa, de eletrólito sólido  $\text{PbF}_2$ , nas formas ortorrômbica e cúbica, frequências entre  $10^{-2}$  Hz e  $10^6$  Hz, temperaturas entre 25 °C e 350 °C e amplitude de sinal 5 mV rms. Usou-se um analisador de resposta em frequência Solartron, modelo 1255, com um potenciostato/galvanostato EG&G PAR, modelo 283, conectados por um microcomputador, conforme é mostrado na **Figura 2.2**. Usou-se um software de aquisição e manipulação de dados, Equivcrt<sup>[1]</sup>, e um sistema geral de medições eletroquímicas, entre  $10^{-4}$  Hz a 50 kHz com amplitude de sinal 5 mV rms. Desenvolveu-se um novo software para aquisição, manipulação e simulação de dados, utilizando-se modelos de circuitos elétricos equivalentes [1.102]. A tela principal do software é mostrada na **Figura 2.3**.

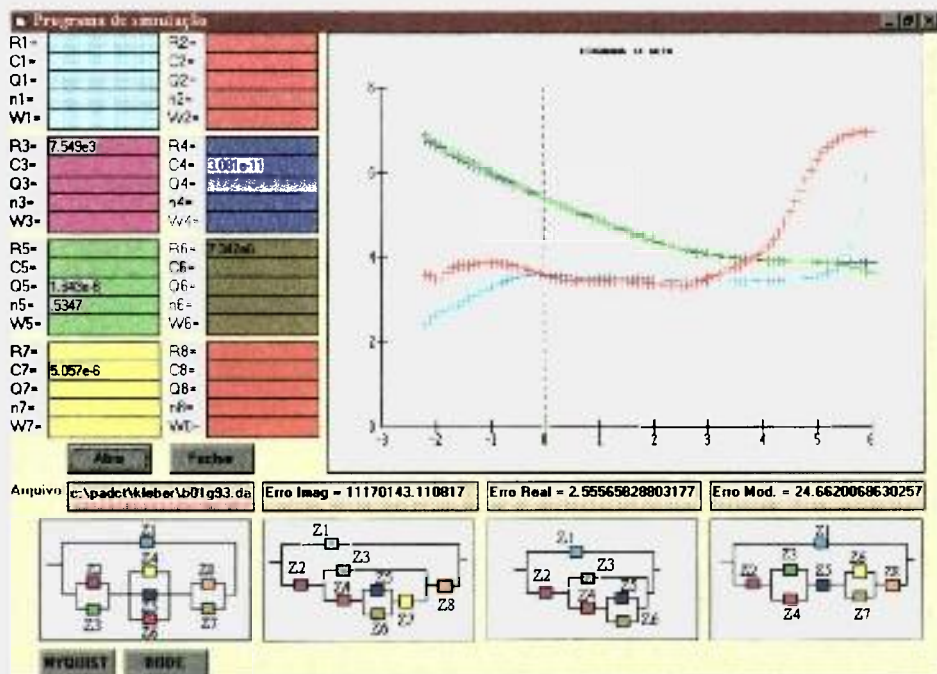


**Figura 2.2:** Sistema de medição eletroquímica Solartron 1255 e potenciostato/galvanostato EG&G PAR 283, conectados a um microcomputador.

- 4- Câmaras porta-amostras para medidas elétricas a temperaturas compreendidas entre 10 °C e 400 °C. Três tipos de câmaras foram

[1] BOUKAMP, B. A.; "Equivalent circuit, Users manual" 2nd ed. University of Twente, Netherlands, 1989. 53p

desenvolvidas. A primeira para operar até 100 °C imersa em banho termostatzado, **Figura 2.4**. Na **Figura 2.5** é mostrada uma foto da câmara usada para temperaturas superiores a 100 °C, sob atmosfera controlada. Revestindo o tubo de aço há uma manta isolante térmica recoberta com folha de alumínio. Na tampa da câmara podem ser vistos 6 conectores elétricos: dois para os terminais da pastilha, dois para o termistor e dois para conectar uma resistência elétrica. Estes dois conectores podem ser usados para medidas elétricas em 4 pontos. Pode ser vista, ainda, a entrada e a saída de gás, com válvula de ajuste. Sob o sistema usa-se uma chapa de aquecimento. Os eletrodos superficiais da pastilha podem ser conectados internamente à câmara de diversas maneiras. A mais comum é com conectores tipo sindal, presos aos cabos condutores. Pode-se usar um ferro de solda para aquecer o interior da câmara, pelo orifício da tampa. Pode-se atingir, dessa forma, temperaturas próximas de 200 °C.

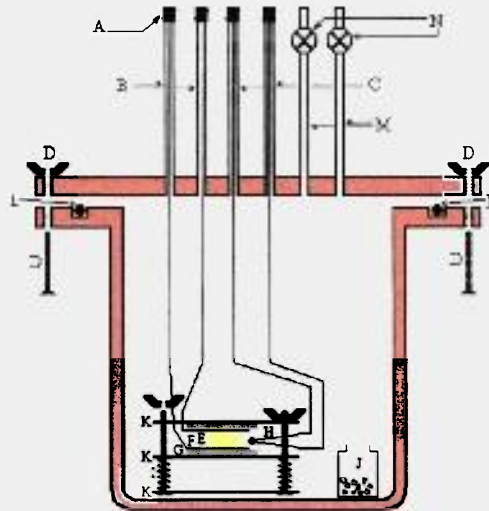


**Figura 2.3:** Tela aparente do programa de simulação de medidas EI, desenvolvido no software Visual Basic, versão 4.0 [1.102].

Temperaturas maiores podem ser alcançadas em uma câmara de vidro, tipo frasco lavador de gás com entradas de contatos elétricos, e inserida no forno tipo tubular mostrado na **Figura 2.1**. Sobre as paredes do vidro é feito um revestimento com tela de bronze para aterramento elétrico. Este tipo de

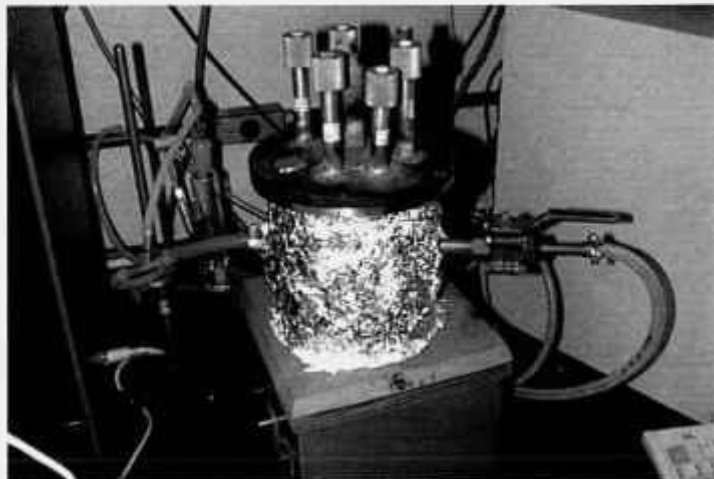
câmara foi a mais usada para o tratamento térmico e transformação da fase  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> para  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> em atmosfera inerte e temperatura controlada.

- 5- Microscopia eletrônica de varredura e análise microscópica por energia dispersiva, Philips, modelo XL 30, das pastilhas de  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> e  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, para visualização das micrografias e composição química de microrregiões e certificação da eletrólise de pastilhas de AgF, após a produção de F<sub>2</sub>.



**A**-conector tipo BNC; **B**-tubos para a passagem dos fios de contatos elétricos da pastilha; **C**-tubos para a passagem dos condutores de contato do termistor; **D**- parafusos para fixação e vedação da câmara; **E**-pastilha; **F** e **G**- chapas de Pt; **H**- termistor; **I**- molas de ajuste; **J**- dessecante; **K**- placas para fixação da célula da pastilha; **L**- anel de vedação; **M**- tubos para entrada e saída do gás; e **N**- válvulas de ajuste do fluxo de gás.

**Figura 2.4:** Câmara porta-amostra para medidas elétricas.



**Figura 2.5:** Foto da câmara porta-amostra para medidas elétricas em atmosfera e temperatura controladas.

- 6- Análise dilatométrica das pastilhas de  $\text{PbF}_2$  em um dilatômetro Netzsch, modelo DIL 402 E e TASC 414/2. Temperatura de operação entre 38 °C e 400 °C e taxa de aquecimento de 3 °C.min<sup>-1</sup>. Pastilhas com diâmetros 5 mm e 8 mm foram usadas.

Medidas elétricas por espectroscopia de impedância, *EI*, foram feitas em conjunto com o equipamento de análise térmica, tomando-se os devidos cuidados para eliminar os erros no coeficiente de dilatação térmica da amostra. Tais medidas foram executadas nas condições de operação anteriores, item 6, e com dez patamares de temperatura, cada qual, com tempo suficiente para as medidas de *EI*.

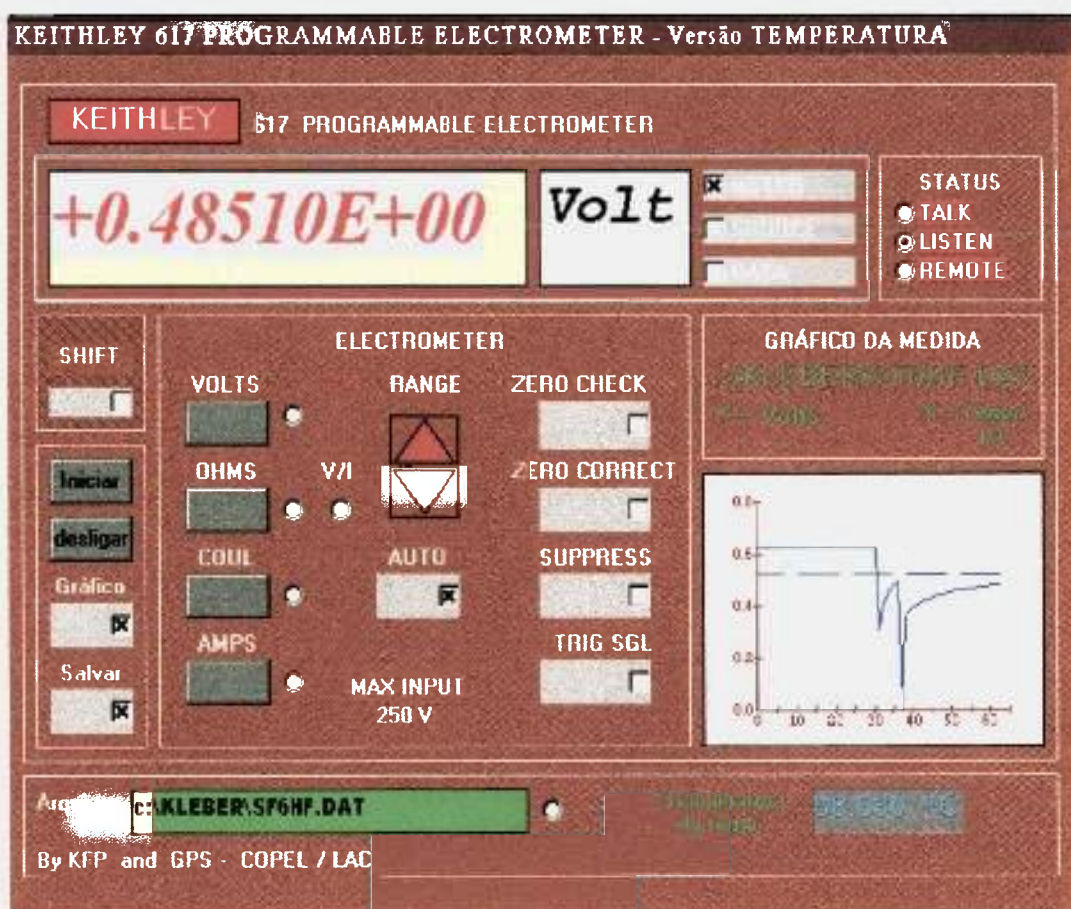
### 2.3.3 Preparação e medidas da força eletromotriz dos sensores

Além dos equipamentos já descritos, seguem os principais equipamentos utilizados nesta fase do projeto.

- 1- Eletrômetro programável Keithley, modelo 617 para a medida da força eletromotriz das pastilhas e multímetro Hewlett Packard, modelo 34401 A, 6½ dígitos, para medida da temperatura em tempo real com a força eletromotriz, ambos acoplados com interface tipo IEEE 488, "GPIB", para automação com sistema computadorizado.

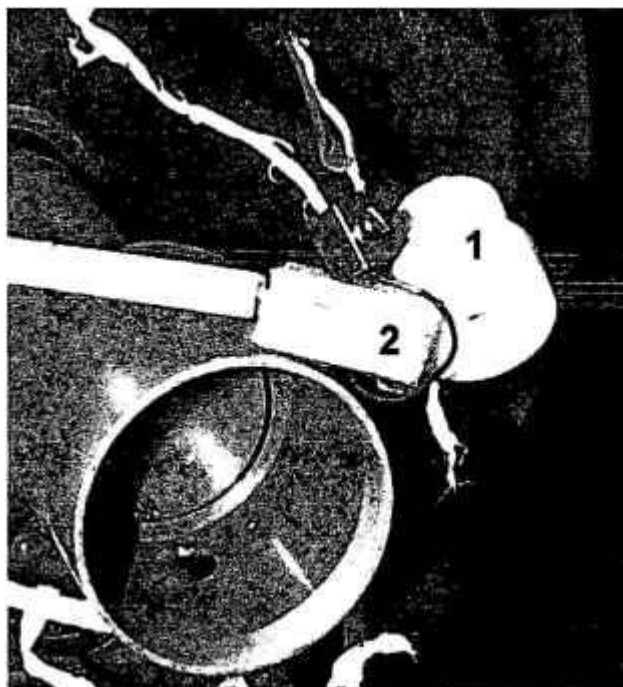
Medidas automatizadas da força eletromotriz dos sensores e da temperatura coletadas de forma contínua e em tempo real, foram possíveis, com um programa de aquisição de dados, executável, feito no software Microsoft Visual Basic, versão 2.0, para operar em ambiente Microsoft Windows 3.1 ou superior. O projeto do programa foi desenvolvido de forma interativa. Usou-se subrotinas gráficas para reproduzir o painel do eletrômetro programável Keithley 617, com todas as suas teclas de funções. A cada tecla montada na tela do monitor foi atribuída uma subrotina de programação capaz de enviar informações ao equipamento e, ao mesmo tempo, recebê-las. Uma janela extra foi colocada na tela principal do programa para mostrar a temperatura do ambiente de trabalho e é

proveniente de um segundo multímetro colocado junto ao eletrômetro Keithley. As informações coletadas dos equipamentos foram agrupadas de forma a montar uma planilha de banco de dados e serem manipuladas para fornecer uma informação gráfica da medida da *fem* e da temperatura, em tempo real. Com a função gráfica, parte da tela principal, referente à região do eletrômetro destinada à fonte de tensão e corrente, é substituída. A planilha de dados é armazenada no formato ASCII. A **Figura 2.6** mostra a tela principal do programa, reproduzindo a frente do eletrômetro Keithley 617, com suas teclas de comandos.

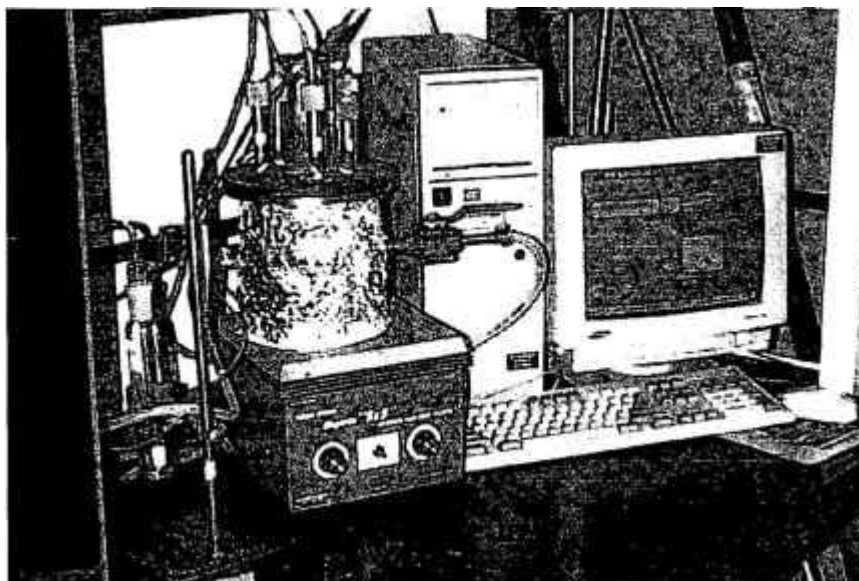


**Figura 2.6:** Vista frontal da tela do programa de aquisição de dados desenvolvido no software Microsoft Visual Basic, versão 2.0.

O conjunto mostrado na **Figura 2.7**, sensor (1) e termistor (2), é inserido na câmara porta-amostra e os dados são enviados em tempo real para o computador. Uma visão geral do sistema é dada na **Figura 2.8**.



**Figura 2.7:** Foto do sensor encapsulado em teflon (1) e termistor (2).

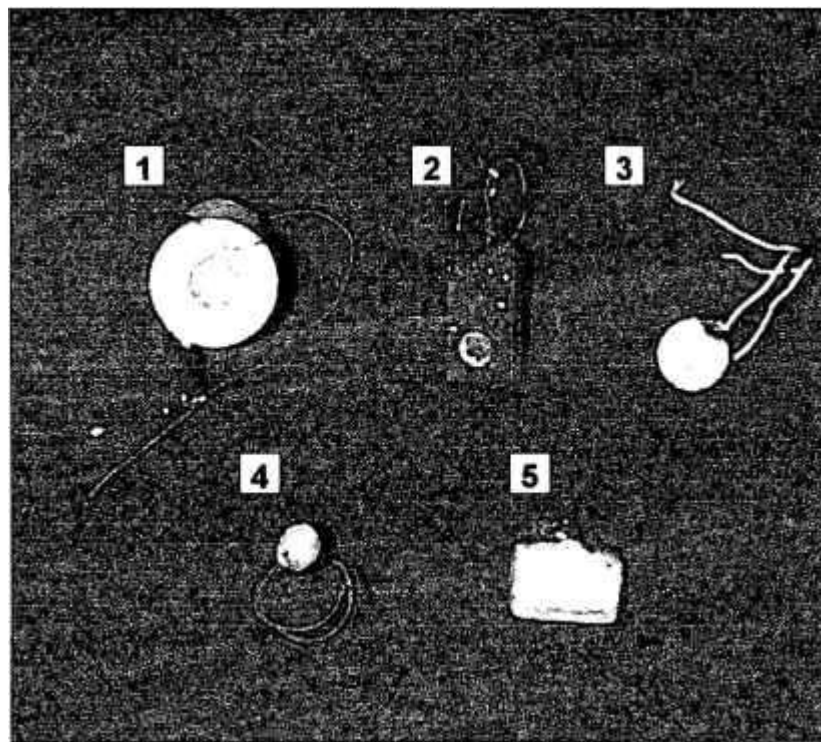


**Figura 2.8:** Vista geral do sistema de análise da fem do sensor e da temperatura do sistema.

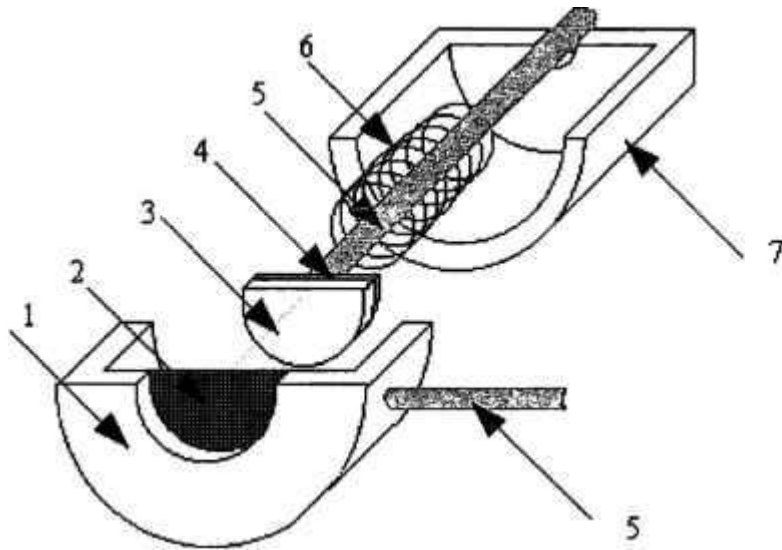
A vazão dos gases é controlada por um fluxímetro. Os gases que saem da câmara são borbulhados em uma solução alcalina contida em um frasco lavador de gás para a retenção das substâncias solúveis em água e reações químicas com as substâncias ácidas.

2- Cinco modelos básicos de sensores podem ser vistos na **Figura 2.9**. A seguir será dada uma descrição das formas de conformação de cada tipo de sensor.

**Modelo 1:** O pó do eletrólito sólido é compactado uniaxialmente, na forma de pastilha cilíndrica, espessura de aproximadamente 2 mm, diâmetro 13 mm, em conjunto com os eletrodos. No eletrodo de referência, face da pastilha que é recoberta com camada polimérica, há o chumbo metálico, e na interface *eletrólito|ambiente* (eletrodo de trabalho ou de medida) uma tela de platina ou de aço. A pastilha é colocada no interior de uma câmara de teflon, com tampa perfurada e contendo na abertura, uma tela de platina de onde sai um dos terminais elétricos. O terminal elétrico interno sai da superfície do eletrodo de referência da pastilha. Há uma mola entre o encapsulamento de teflon e o eletrodo de referência para pressionar o eletrólito sólido contra a tela de platina. O desenho esquemático do sensor está mostrado na **Figura 2.10**.



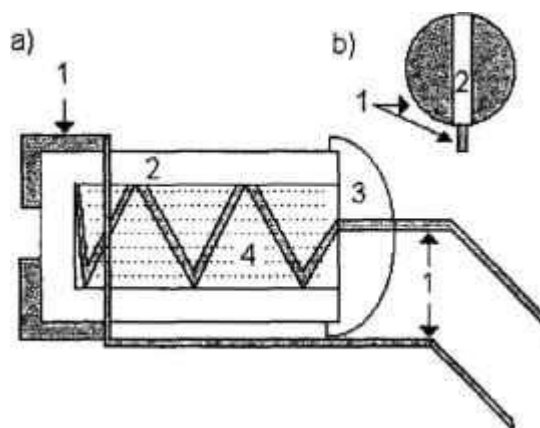
**Figura 2.9:** Foto dos modelos de sensores testados.



1- tampa de teflon; 2- tela de Pt, 3- pastilha de eletrólito sólido, pode conter o eletrodo de tela, ou não; 4- eletrodo de chumbo metálico; 5- fios condutores; 6- mola; e 7- cilindro de teflon.

**Figura 2.10:** Desenho esquemático de uma célula suporte do sensor, na forma explodida.

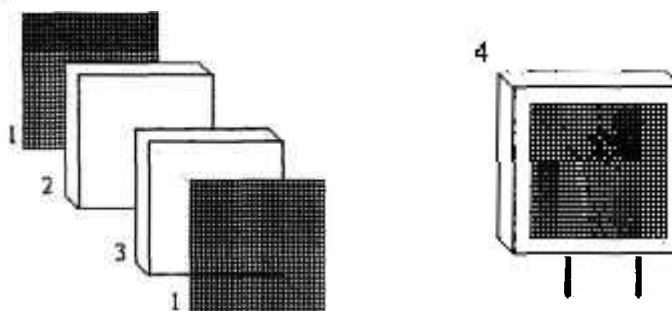
**Modelo 2:** O pó do eletrólito sólido é compactado uniaxialmente, na forma de pastilha cilíndrica, espessura de aproximadamente 8 mm, diâmetro 5 mm ou 8 mm, em conjunto com os eletrodos superficiais. Na interface recoberta com camada polimérica, há uma camada do composto de referência,  $\text{AgF}$  ou  $\text{LaF}_3$ , puros ou com 50% em peso  $\alpha\text{-PbF}_2$ . Esta referência pode ser prensada em conjunto com o composto  $\beta\text{-PbF}_2\text{-ptfe}$  ou colocada posteriormente em uma cavidade no eletrólito sólido preparada por perfuração com broca. Na **Figura 2.11** é mostrado um esquema de sensor  $\text{Ag}|\beta\text{-PbF}_2|\alpha\text{-PbF}_2+\text{AgF}|\text{Ag}$ , no qual o eletrólito sólido foi perfurado com broca e o material de referência inserido na câmara perfurada. O próprio eletrólito sólido pode ser prensado com uma cavidade interna, para dar lugar à referência. O método é simples, uma vez que o composto tem a plasticidade e a resistência mecânica a frio, necessária para a conformação. Os condutores eletrônicos superficiais são conectados aos terminais elétricos e então colados entre chapas de circuito impresso. A desvantagem deste tipo de sensor é que posteriormente todo o conjunto deverá ser descartado.



a) vista em corte do sensor; 1- eletrodos e condutores de prata;  
 2- eletrólito sólido  $\beta\text{-PbF}_2$  com ptfte a 10% em peso;  
 3- encapsulamento polimérico, araldite; 4- composto de referência  
 em íon flúor,  $\text{AgF} + \alpha\text{-PbF}_2$  a 50% em peso e ptfte a 10% em peso; e  
 b) vista frontal do sensor.

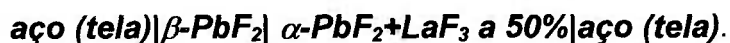
**Figura 2.11:** Esquema de sensor eletroquímico de estado sólido  
 $\text{Ag}|\beta\text{-PbF}_2|\alpha\text{-PbF}_2+\text{AgF}|\text{Ag}$ .

**Modelos 3, 4 e 5:** Os três últimos modelos da Figura 2.9 são mais simples, pois todo o conjunto: eletrólito sólido, eletrodos de referência e medida, são prensados juntos. Cada camada é previamente compactada. Após a compactação final, o eletrodo de referência do sensor é encapsulado em uma camada polimérica de araldite, para separar da atmosfera ambiente. O esquema de uma célula deste tipo, representada por: aço (tela)| $\beta\text{-PbF}_2$ | $\alpha\text{-PbF}_2+\text{LaF}_3$  a 50%|aço (tela), é mostrado na Figura 2.12.

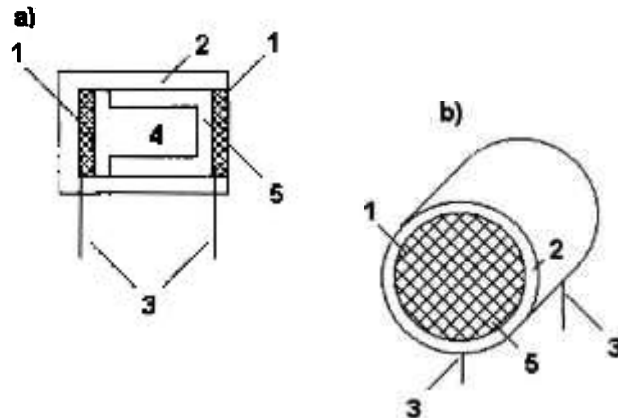


1- tela de aço; 2- material de referência  $\alpha\text{-PbF}_2+\text{LaF}_3$  a 50% em peso;  
 3- eletrólito sólido  $\beta\text{-PbF}_2$ ; e 4- encapsulamento polimérico, araldite,  
 após conformação do sensor por prensagem uniaxial.

**Figura 2.12:** Desenho esquemático do sensor



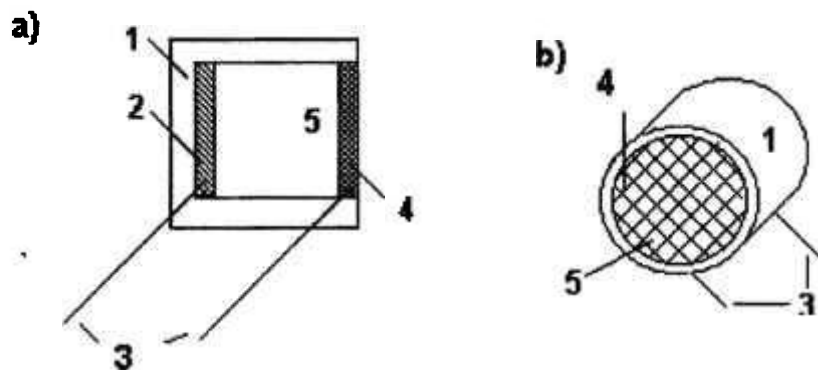
Na **Figura 2.13** é mostrado um esquema de sensor, composto por **Ag|AgF| $\beta$ -PbF<sub>2</sub>|Ag**. O eletrólito sólido foi previamente compactado de forma a deixar uma cavidade interna para a colocação do material de referência, ambos prensados posteriormente a 74 MPa.



a) *vista em corte do sensor*; 1- *eletrodos de tinta de prata*; 2- *encapsulamento polimérico de araldite*; 3- *cabos condutores*; 4- *material de referência em flúor, AgF*; e 5- *eletrólito sólido,  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>*; e b) *vista geral do sensor*.

**Figura 2.13:** *Desenho esquemático do sensor com célula **Ag|AgF| $\beta$ -PbF<sub>2</sub>|Ag**.*

Um último modelo de sensor está apresentado na **Figura 2.14**. O modelo é o mais simples de todos, célula **Pb| $\beta$ -PbF<sub>2</sub>|Pt (tela)**. Neste sensor o eletrólito sólido  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> é previamente prensado sobre uma lâmina de chumbo metálico. Após a conformação de ambos, a tela de platina ou de aço, em alguns dos casos, é colocada na matriz e o conjunto é então prensado a 74 MPa.



a) *vista em corte do sensor*; 1- *encapsulamento polimérico de araldite*; 2- *eletrodo de chumbo*; 3- *cabos condutores*; 4- *tela de platina*; e 5- *eletrólito sólido,  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>*; e b) *vista geral do sensor*.

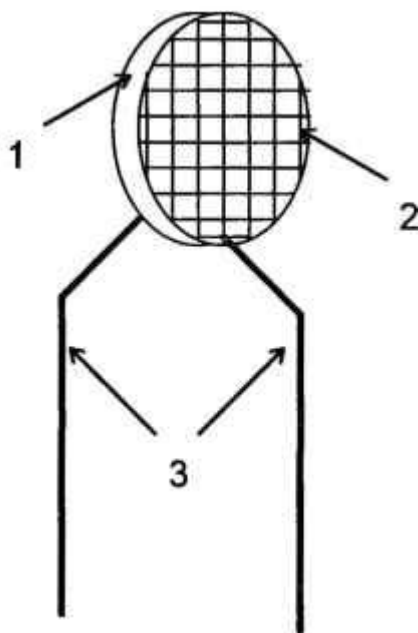
**Figura 2.14:** *Desenho esquemático do sensor **Pb| $\beta$ -PbF<sub>2</sub>|Pt**.*

### 2.3.4 Geração de flúor e testes de decomposição de SF<sub>6</sub>

Para a geração de F<sub>2</sub> e em testes de decomposição térmica do SF<sub>6</sub>, foram utilizados dois conectores da tampa da câmara porta-amostra apresentada na **Figura 2.5**. Nestes conectores, foi instalada uma fonte de tensão e corrente elétricas da Hewlett Packard, modelo 6274B, com capacidade de 60 V e 15 A. Internamente à câmara foi colocado um filamento espiral de Pt. A decomposição térmica do SF<sub>6</sub>, no interior da câmara, foi realizada pela aplicação de uma diferença de potencial, d.d.p., no filamento espiral de platina, suficiente para aquecê-lo ao rubro. Acima deste filamento, cerca de 4 cm de distância, foi colocado o sensor e medida a variação da *fem* na presença dos produtos gasosos da degradação. O teste também foi acompanhado em atmosfera de N<sub>2</sub>.

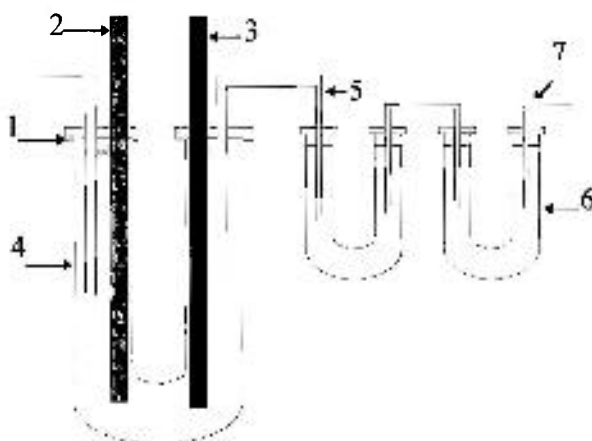
Um segundo processo foi utilizado para a produção de flúor e baseia-se na eletrólise de uma pastilha de AgF prensada a 74 MPa entre eletrodos de tela de aço inoxidável. Um desenho esquemático da pastilha está representado na **Figura 2.15**. Entre os terminais elétricos da pastilha foi aplicada uma d.d.p. suficiente para a decomposição do sólido e geração do gás. A alteração na composição química dos gases, durante a eletrólise, foi acompanhada pela variação da *fem* do sensor e, a composição e micrografia da pastilha, após a eletrólise, pela microscopia eletrônica de varredura e análise por energia dispersiva.

Finalmente, um terceiro teste de geração de F<sub>2</sub> foi realizado por meio da eletrólise do sal KHF<sub>2</sub> fundido. A câmara mostrada na **Figura 2.16** foi projetada para a decomposição eletrolítica do sal, retenção de HF nos frascos lavadores de gás, preenchidos com NaF, coleta dos gases e análise pelo sensor [2.1].



1- AgF prensado a 74 MPa; 2- tela de aço inoxidável;  
3- contatos elétricos.

**Figura 2.15:** Representação esquemática de uma célula eletrolítica de AgF com eletrodos superficiais de tela de aço inoxidável.



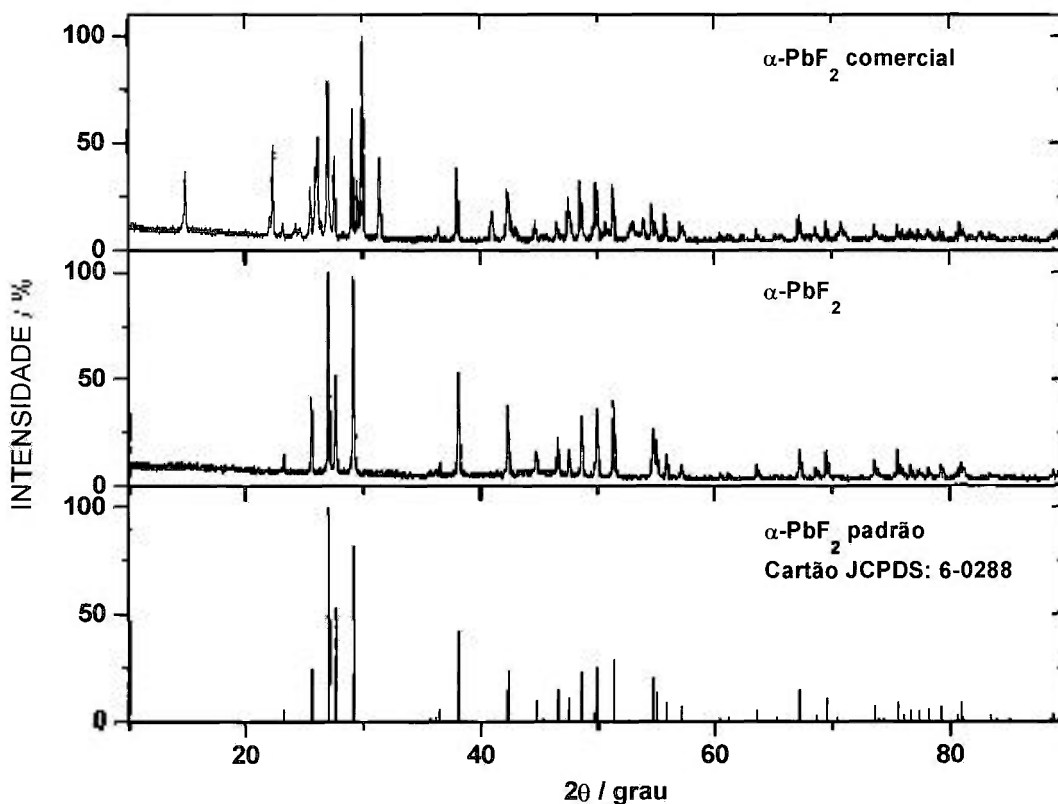
1- tampa de teflon; 2- eletrodo de aço inoxidável; 3- eletrodo de grafite; 4- tubo de cobre; 5- tubo de cobre; 6- frasco lavador de gás feito de cobre, preenchido com NaF; e 7- saída dos gases provenientes da decomposição.

**Figura 2.16:** Desenho esquemático de uma célula eletrolítica para a geração de  $F_2$  a partir de  $KHF_2$  fundido.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Análise dos materiais

Os pós cerâmicos de  $\text{PbF}_2$ , obtidos a partir da síntese com acetato de chumbo e ácido fluorídrico, e o pó do produto comercial foram analisados por difratometria de raios X. A pesquisa no banco de dados do JCPDS confirmou que o produto da reação é  $\alpha\text{-PbF}_2$ . A análise do produto comercial revelou, além dos picos da fase  $\alpha\text{-PbF}_2$ , outros picos referentes a fases ausentes no difratograma padrão, conforme é mostrado na **Figura 3.1**.

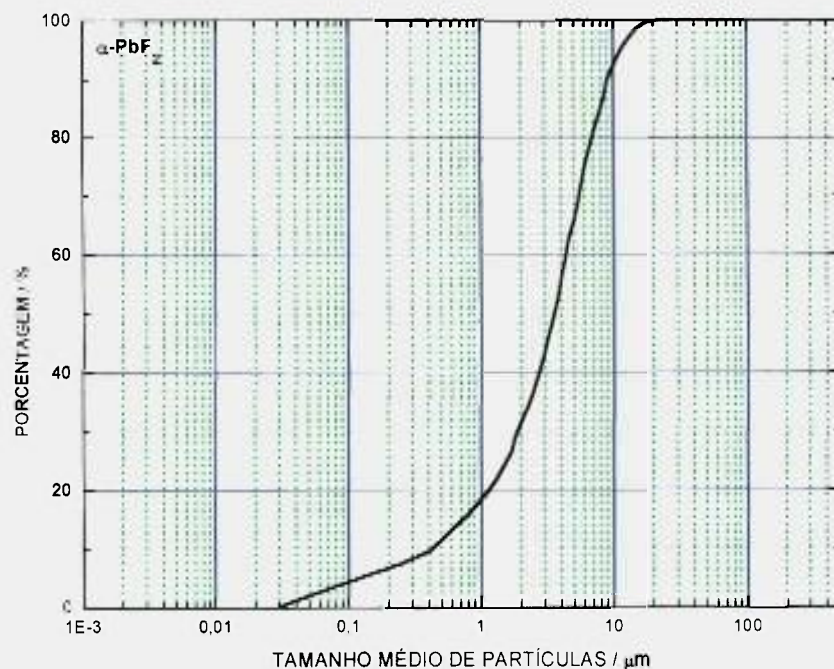


**Figura 3.1:** Difratogramas de raios X do  $\alpha\text{-PbF}_2$  comercial,  $\alpha\text{-PbF}_2$  e do padrão JCPDS.

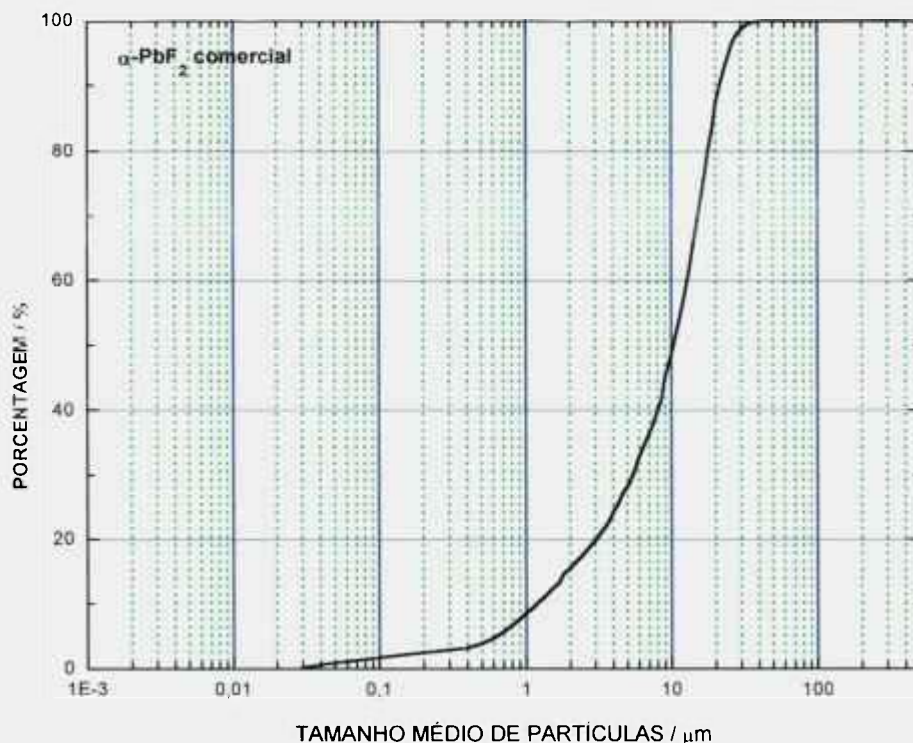
Tais fases foram identificadas como compostos de sais de chumbo ( $\text{PbO}_x$ ) e podem estar influenciando nas propriedades do produto, como por exemplo as propriedades térmicas que serão discutidas na seqüência.

A análise química do pó de  $\text{PbF}_2$  apresentou a seguinte composição: Fe= 168 ppm (partes por milhão); Na= 186 ppm; Ca= 155 ppm; K= 93 ppm; Mg= 22 ppm; Al= traços (< 50 ppm); Ba= n.d. (não detectado), < 50 ppm; Bi= n.d. (< 30ppm); Co= n.d. (< 30ppm); Ni= n.d. (< 30 ppm); Mn= n.d. (< 10 ppm). O boletim técnico emitido pelo fabricante do pó de  $\text{PbF}_2$  comercial indica a seguinte composição química: Pb= 83,1% (via complexometria); e Bi= 25 ppm; Ca= 15 ppm; Mg= 3 ppm; Zr= 3 ppm; Fe= 2 ppm; Sr= 0,7 ppm; e Ba= 0,3 ppm, analisados via ICP. A composição química é importante por causa da sua influência nos mecanismos de transporte do eletrólito sólido a baixas temperaturas.

A distribuição do tamanho médio das partículas do pó do  $\alpha\text{-PbF}_2$  e do  $\alpha\text{-PbF}_2$  comercial é mostrada nas **Figuras 3.2 e 3.3**, respectivamente. Os valores encontrados para o  $\alpha\text{-PbF}_2$  é  $3,7 \mu\text{m}$  e para o produto comercial,  $10,8 \mu\text{m}$ . É importante, do ponto de vista da sinterabilidade, do empacotamento e da densificação um menor valor médio de tamanho de partículas e distribuição mais homogênea [3.1].

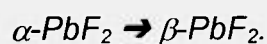


**Figura 3.2:** Distribuição do tamanho médio das partículas do pó das amostras de  $\alpha\text{-PbF}_2$ .



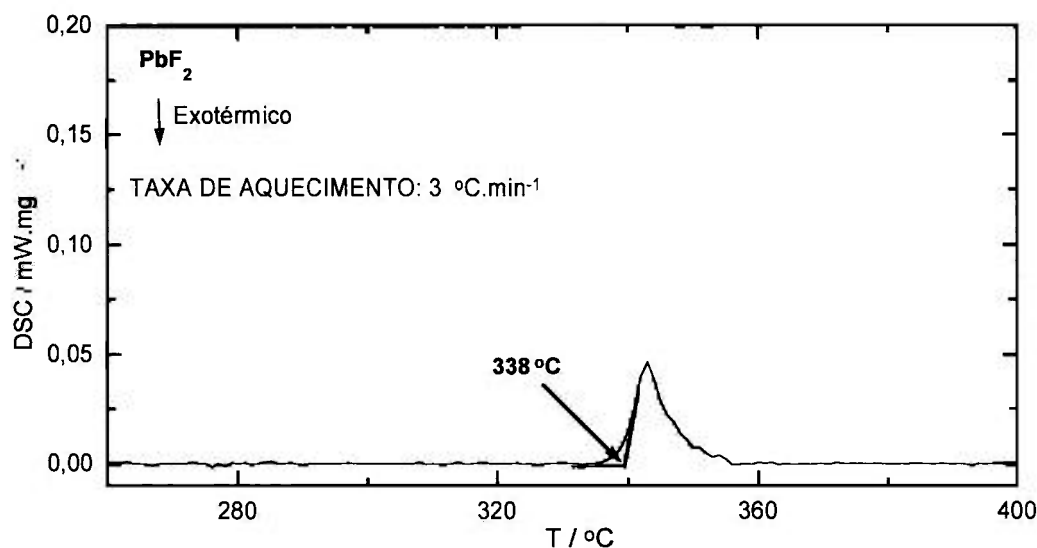
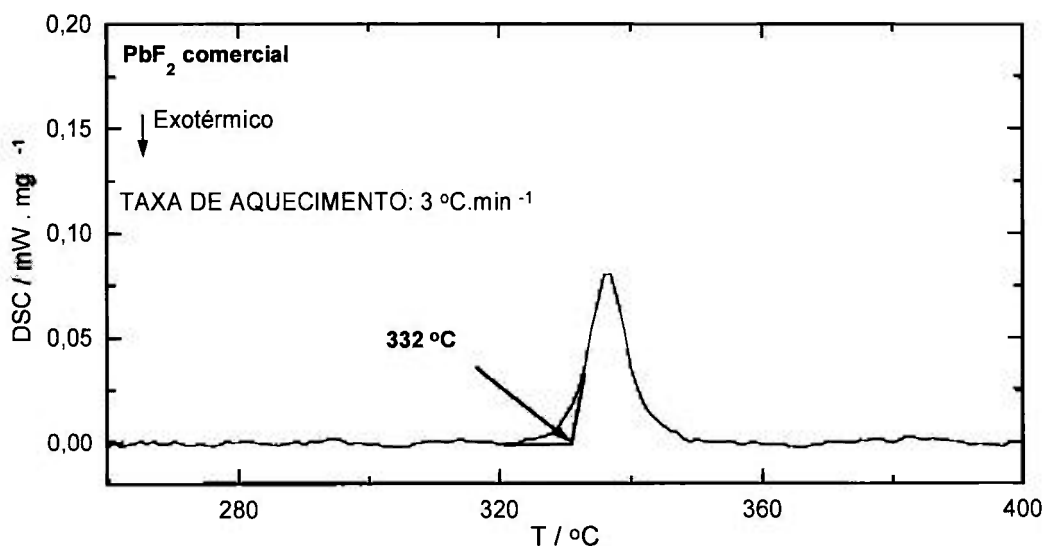
**Figura 3.3:** Distribuição do tamanho médio das partículas do pó das amostras de  $\alpha\text{-PbF}_2$  comercial.

A análise térmica do pó de  $\text{PbF}_2$  por calorimetria diferencial de varredura, DSC, revelou um pico endotérmico na transformação de fase, equação (3.1), a  $332\text{ }^\circ\text{C}$  no  $\text{PbF}_2$  comercial e  $338\text{ }^\circ\text{C}$  no  $\text{PbF}_2$ , para uma taxa de aquecimento igual a  $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . A diferença de  $6\text{ }^\circ\text{C}$  deve ser devida aos contaminantes já verificados e mostrados na Figura 3.1 para o  $\text{PbF}_2$  comercial.



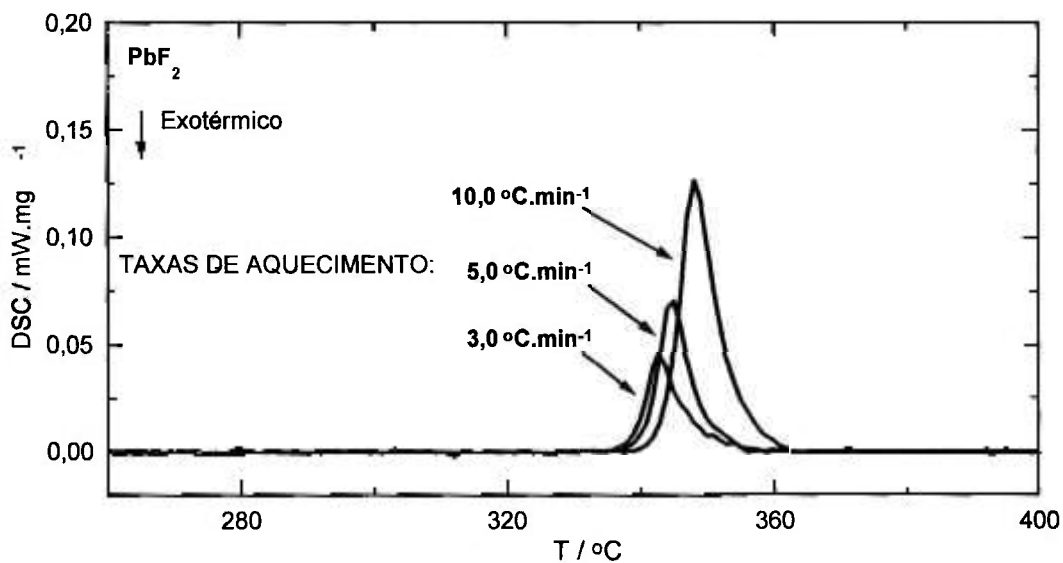
(3.1)

A diferença entre as energias de ativação dos dois compostos ( $5,0\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}/293\text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o  $\text{PbF}_2$  comercial e  $5,5\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}/322\text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o  $\text{PbF}_2$ ) pode ser devida ao diferente teor de pureza desses compostos. A Figura 3.4 (a) mostra a curva de DSC do  $\text{PbF}_2$  e a Figura 3.4 (b) do  $\text{PbF}_2$  comercial.

(a)  $\text{PbF}_2$ (b)  $\text{PbF}_2$  comercial**Figura 3.4:** Calorimetria diferencial de varredura dos pós de  $\text{PbF}_2$ .

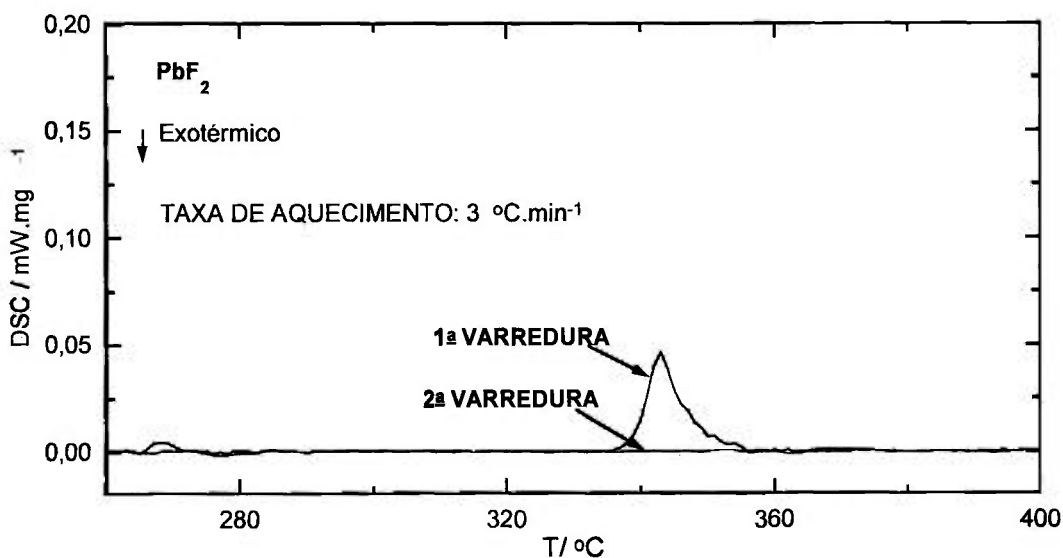
Diferentes temperaturas de transição de fase tem sido reportadas, normalmente compreendidas na faixa de  $315^\circ\text{C}$  a  $350^\circ\text{C}$  [1.59, 1.84, 1.88], e não uma única temperatura como era de se esperar para um produto de pureza 99,9+%. Tal variação de temperatura é fortemente influenciada pela taxa de aquecimento empregada, devido à passagem de uma fase metaestável a uma fase estável [1.84]. Foi verificado neste trabalho que taxas de aquecimento de  $3^\circ\text{C.min}^{-1}$ ,  $5^\circ\text{C.min}^{-1}$  e  $10^\circ\text{C.min}^{-1}$  modificam a temperatura de transição do  $\text{PbF}_2$ ,

em 4 °C: 338 °C, 341 °C e 342 °C, respectivamente. A **Figura 3.4** apresenta as três curvas com as respectivas taxas de aquecimento.



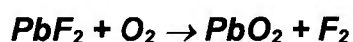
**Figura 3.5:** Curvas de calorimetria diferencial de varredura do pó de  $PbF_2$ , com diferentes taxas de aquecimento.

Uma segunda varredura de DSC, com mesma taxa de aquecimento e mesmas condições térmicas, foi feita na amostra de  $\beta$ - $PbF_2$ . Essa segunda varredura confirmou a irreversibilidade térmica da fase. As curvas são mostradas na **Figura 3.6**.

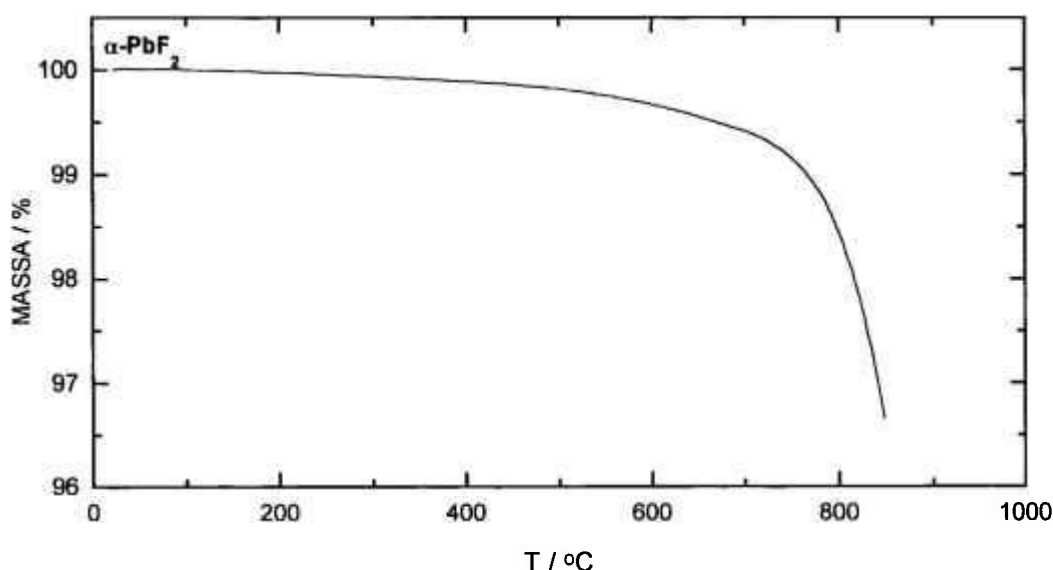


**Figura 3.6:** Medidas seqüenciais de DSC do pó de  $PbF_2$ .

A estabilidade térmica do  $\text{PbF}_2$  também foi acompanhada pela análise termogravimétrica ao ar, desde a temperatura ambiente até a temperatura de fusão. A **Figura 3.7** mostra o resultado obtido. Até próximo da fusão ( $822\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$  [1.88]) houve muito pouca alteração de massa, cerca de 2,5%. Na prática, pode-se supor uma oxidação completa do  $\text{PbF}_2$  a  $\text{PbO}_2$  (equação (3.2)) já que a estequiometria da reação leva à quantidade de material obtida experimentalmente, ou seja, cerca de 2,5%: 245,2 g de  $\text{PbF}_2$  contra 239,2 g de  $\text{PbO}_2$ , pelo processo oxidativo. Nas temperaturas próximas da fusão do material pode estar ocorrendo perdas por evaporação do óxido formado.



(3.2)



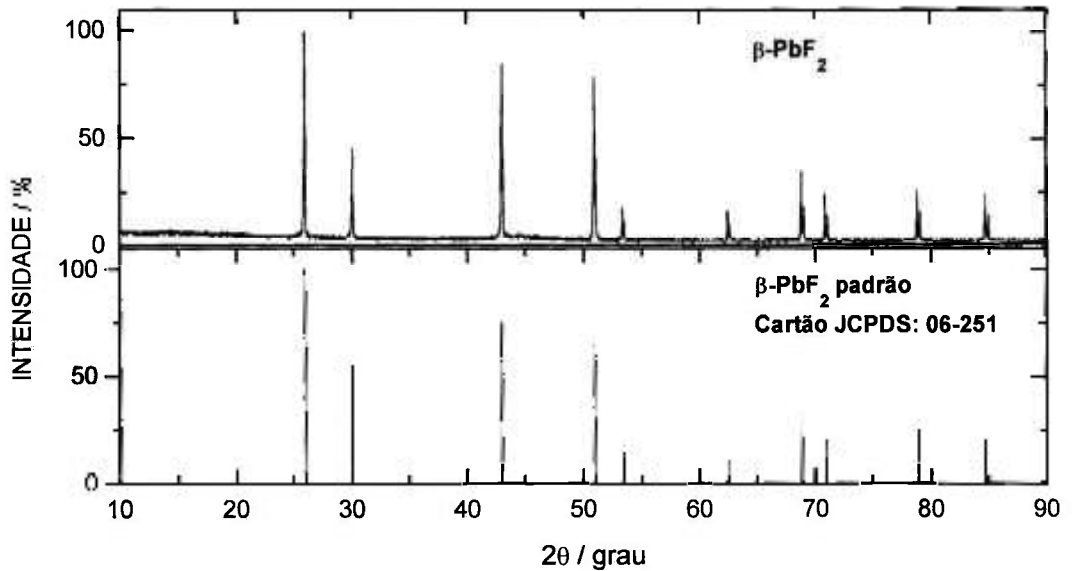
**Figura 3.7:** Análise termogravimétrica do pó de  $\text{PbF}_2$ .

A área superficial específica, medida pelo método B.E.T., múltiplos pontos, aumentou cerca de 5,4 vezes após a obtenção da fase  $\beta\text{-PbF}_2$ . A área superficial específica da fase  $\alpha\text{-PbF}_2$  foi de  $0,31\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  e da fase  $\beta\text{-PbF}_2$ ,  $1,65\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . O diâmetro médio dos poros aumentou cerca de 1,6 vezes para a fase  $\beta\text{-PbF}_2$ .

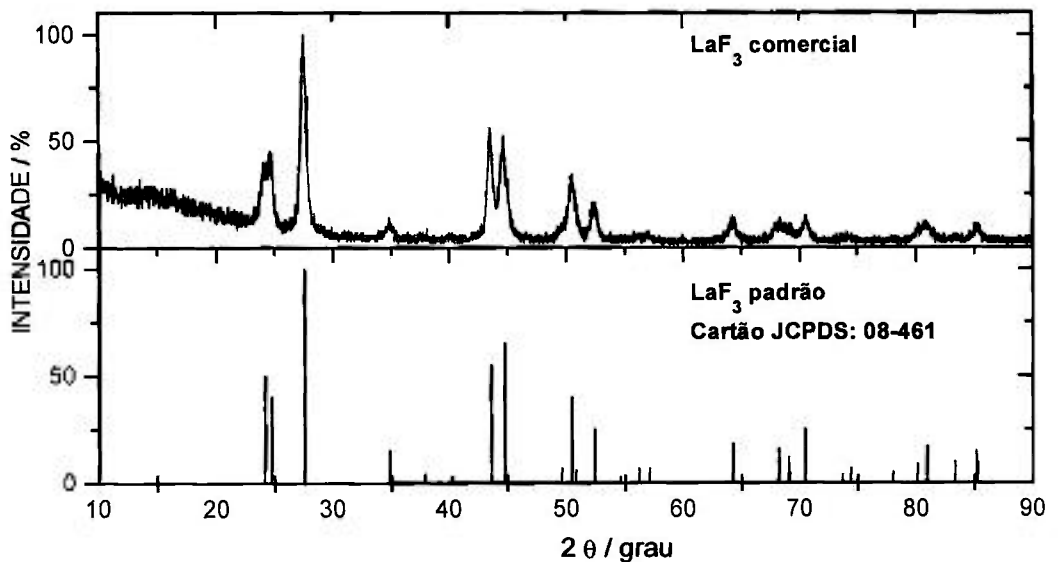
Medidas de difração de raios X permitiram a identificação da fase  $\beta\text{-PbF}_2$  obtida após tratamento térmico e resfriamento do pó à temperatura ambiente. O difratograma é mostrado na **Figura 3.8** com o difratograma do  $\beta\text{-PbF}_2$ , padrão

JCPDS, estrutura cúbica de face centrada, tipo fluorita. Verifica-se que não há contaminantes no pó, dentro dos limites desta técnica.

O fluoreto de lantânio comercial foi analisado por difratometria de raios X. A **Figura 3.9** mostra o resultado. Nenhum contaminante foi detectado no produto.



**Figura 3.8:** Difratogramas de raios X do  $\beta\text{-PbF}_2$  e do padrão JCPDS.

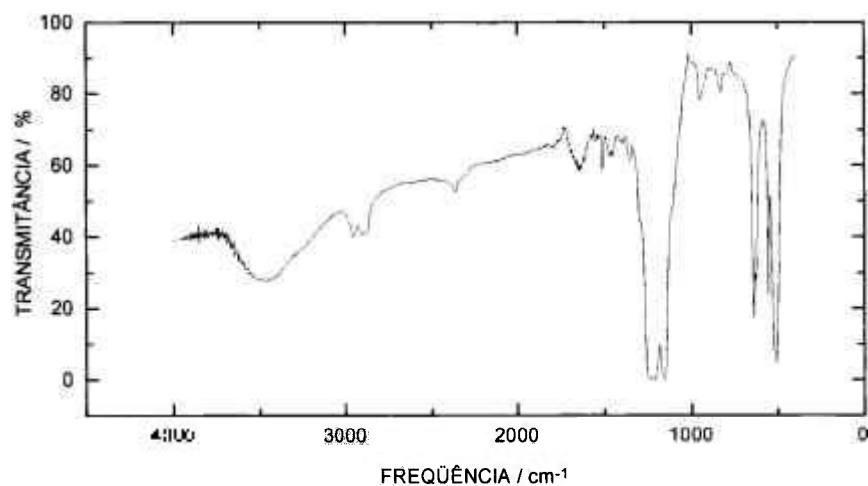


**Figura 3.9:** Difratogramas de raios X do  $\text{LaF}_3$  comercial e do padrão JCPDS.

Até o presente momento procurou-se estudar o comportamento do pó desde a fase  $\alpha\text{-PbF}_2$  na temperatura ambiente até a transformação para a fase

$\beta$ -PbF<sub>2</sub>, próximo de 350 °C. Nos itens seguintes, será discutido o comportamento das fases alfa e beta conformadas em pastilhas, objetivando a construção do sensor. A ênfase do trabalho será dada ao  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> sintetizado no nosso laboratório, já que possui propriedades semelhantes ao do PbF<sub>2</sub> comercial. A ausência das fases contaminantes no  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> motivaram à escolha deste material.

A solução de *ptfe* 30 apresentou um teor médio de sólidos de  $(75 \pm 1)\%$  e foi identificada pela técnica de espectroscopia de transmitância óptica na região do infravermelho, com transformada de Fourier, por meio do banco de dados do próprio equipamento. O espectro é mostrado na **Figura 3.10**.



**Figura 3.10:** Espectro de transmitância óptica do *ptfe* na região do infravermelho.

O emprego do *ptfe*, a partir de 1% em peso, conferiu maior facilidade na conformação dos corpos-de-prova e no trabalho de engenharia da montagem das diversas células eletroquímicas. Foram preparadas fitas de compósitos PbF<sub>2</sub>-*ptfe* de grande maleabilidade, corpos-de-prova de PbF<sub>2</sub> cilíndricos perfurados com broca e cilíndricos com cavidades, peças moldadas, para preenchimento com o material de referência em íon flúor, e prensados em conjunto. Usou-se no compósito taxas de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup> sem o aparecimento de trincas na transição de fase do material. Também obteve-se uma melhor aderência entre o eletrólito sólido  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>-*ptfe* e os sais utilizados como eletrodos de referência em flúor.

### 3.2 Contribuição ao estudo da transição de fase do PbF<sub>2</sub>

#### 3.2.1 Variação dimensional da pastilha de PbF<sub>2</sub>

Variações dimensionais em pastilha do composto  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>-*ptfe* a 10% em peso, conformada por prensagem uniaxial, foram verificadas por análise dilatométrica. Obteve-se uma dilatação térmica linear de 9%, no momento da transição de fase a 338 °C, em concordância com resultados anteriores [1.83]. A Figura 3.11 mostra a curva obtida.

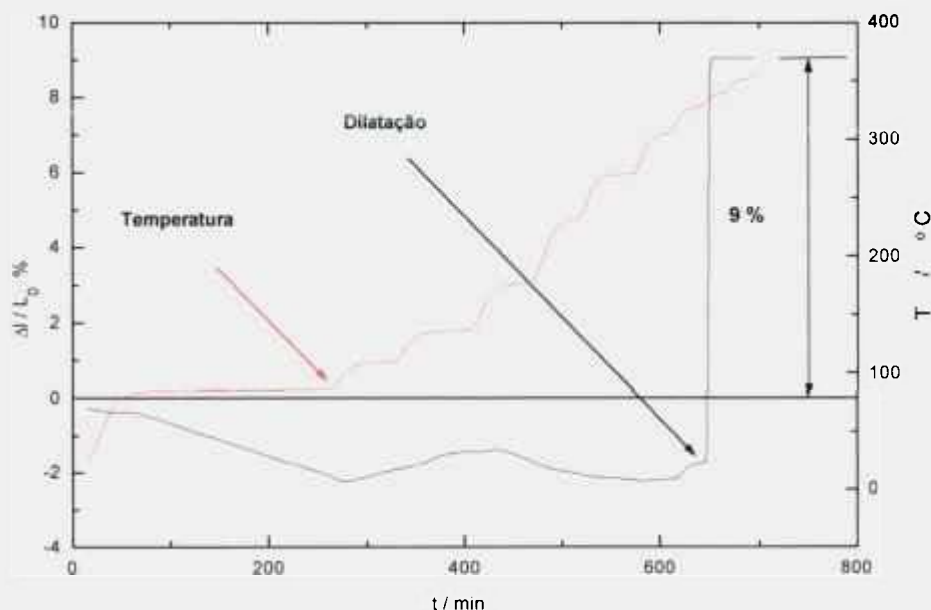


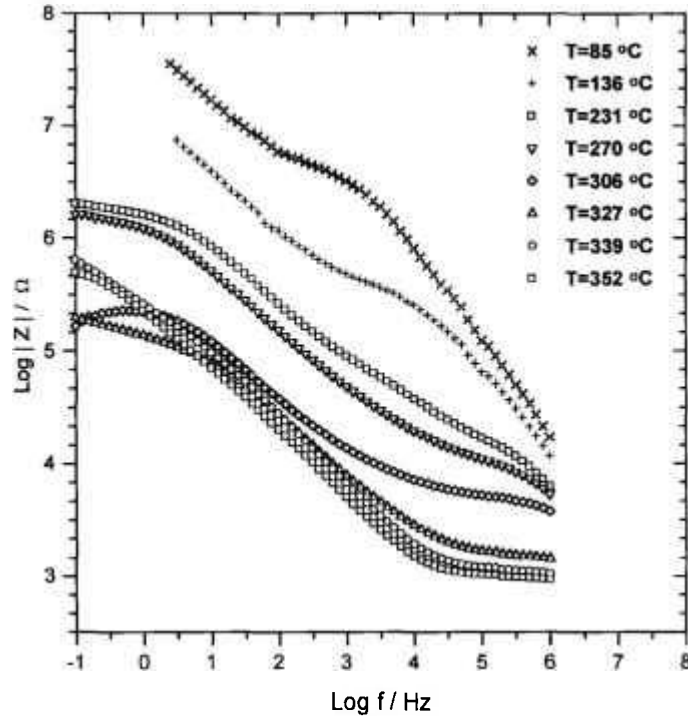
Figura 3.11: Análise dilatométrica do pó de PbF<sub>2</sub>.

#### 3.2.2 Comportamento elétrico da pastilha de PbF<sub>2</sub>, entre 85 °C e 360 °C, por espectroscopia de impedância

Simultaneamente à análise dilatométrica foi efetuada análise por *EI* da pastilha de PbF<sub>2</sub>, já que se sabe que ambas as fases têm condutividades distintas a 150 °C, sendo a da fase  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>,  $6 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , maior que a condutividade da fase  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>,  $5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [3.2-3.3].

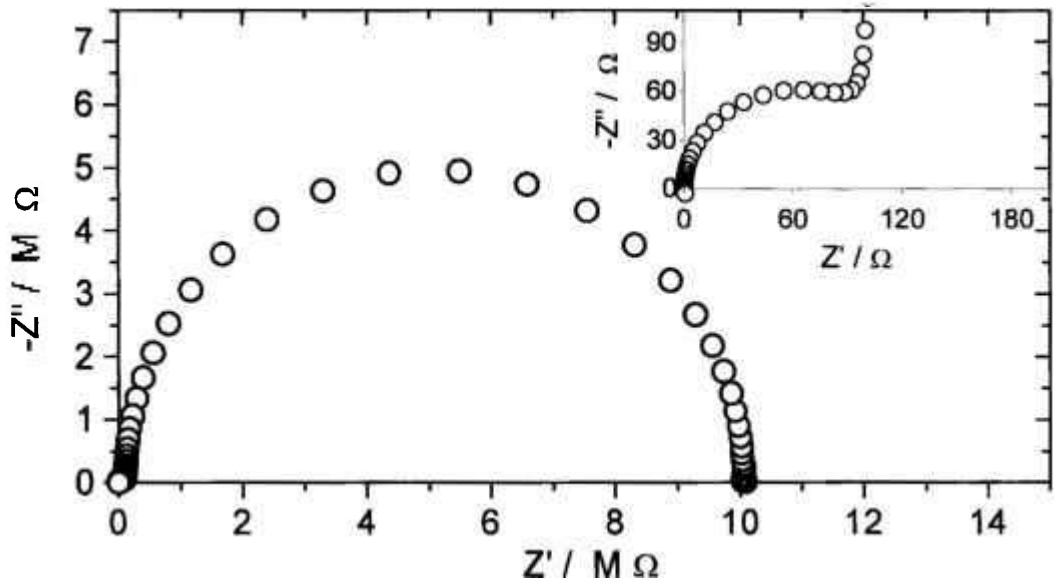
Para a verificação do comportamento elétrico da pastilha, simultaneamente com a análise dilatométrica, estabeleceu-se um programa térmico com uma taxa de aquecimento de  $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e 10 patamares de temperatura, entre  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Um circuito elétrico com eletrodos de folha de platina foi montado entre ambas as faces da pastilha e o sistema de dilatométrica. A correção dimensional foi levantada, sem o corpo-de-prova e com os elementos do sistema de ensaio, para a eliminação dos erros de medida. A curva correspondente em temperatura é mostrada na **Figura 3.11**. Em cada patamar de temperatura foi feita a medida de  $EI$ . A **Figura 3.12** mostra os diagramas de Bode característicos, a algumas temperaturas. Dois comportamentos distintos são verificados: o primeiro encontra-se na faixa de temperatura entre  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ , no qual predominam elementos capacitivos em alta frequência (*próximas de  $10^6\text{ Hz}$* ) correspondentes à fase ortorrômbica; o segundo ocorre a partir de  $306\text{ }^{\circ}\text{C}$ , no qual pode ser observada uma variação na inclinação que tende para os diagramas obtidos a temperaturas superiores:  $327\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $337\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $352\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Cabe ressaltar que a partir de  $337\text{ }^{\circ}\text{C}$  a curva de dilatométrica e as análises em DSC comprovaram a transição de fase ortorrômbica  $\rightarrow$  cúbica do pó de  $\text{PbF}_2$ . Mesmo não havendo a transição de fase a  $306\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nesta temperatura é possível haver a influência dos mecanismos de condução de ambas as fases. A partir de  $306\text{ }^{\circ}\text{C}$  nota-se a participação de elementos resistivos nas frequências próximas de  $10^6\text{ Hz}$ .

A determinação dos elementos de um circuito elétrico equivalente, para cada célula estudada com o eletrólito sólido  $\text{PbF}_2$  e em função da temperatura de trabalho, foi feita a partir dos diagramas de Bode, dos diagramas de Nyquist, do diagrama bidimensional ( $\phi \times \text{Log } |Z|$ ), com  $d\phi/(\text{log } |Z|)=0$  e do diagrama tridimensional ( $\text{log } f \times \text{log } |Z| \times \phi$ ). Tais diagramas foram úteis na obtenção e visualização de elementos resistivos do  $\text{PbF}_2$  e, dependendo do circuito, dos elementos capacitivos. Um dispositivo ideal foi construído a partir de dois conjuntos de resistências ( $R_1=100\ \Omega$  e  $R_2=10.000\ \Omega$ ) e capacitâncias ( $C_1=2,2\ \mu\text{F}$  e  $C_2=0,22\ \mu\text{F}$ ) dispostas em modo paralelo, tal como na **Figura 1.9 (a)**, para a avaliação das medidas.

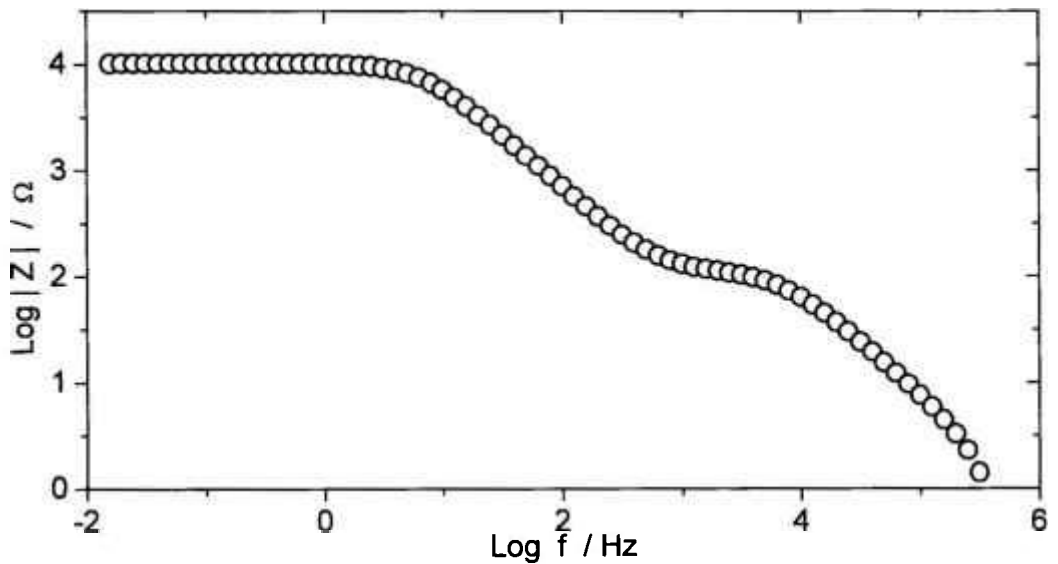


**Figura 3.12:** Diagramas de Bode por EI de uma pastilha de  $PbF_2$  com eletrodos de folha de Pt, a temperaturas entre  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

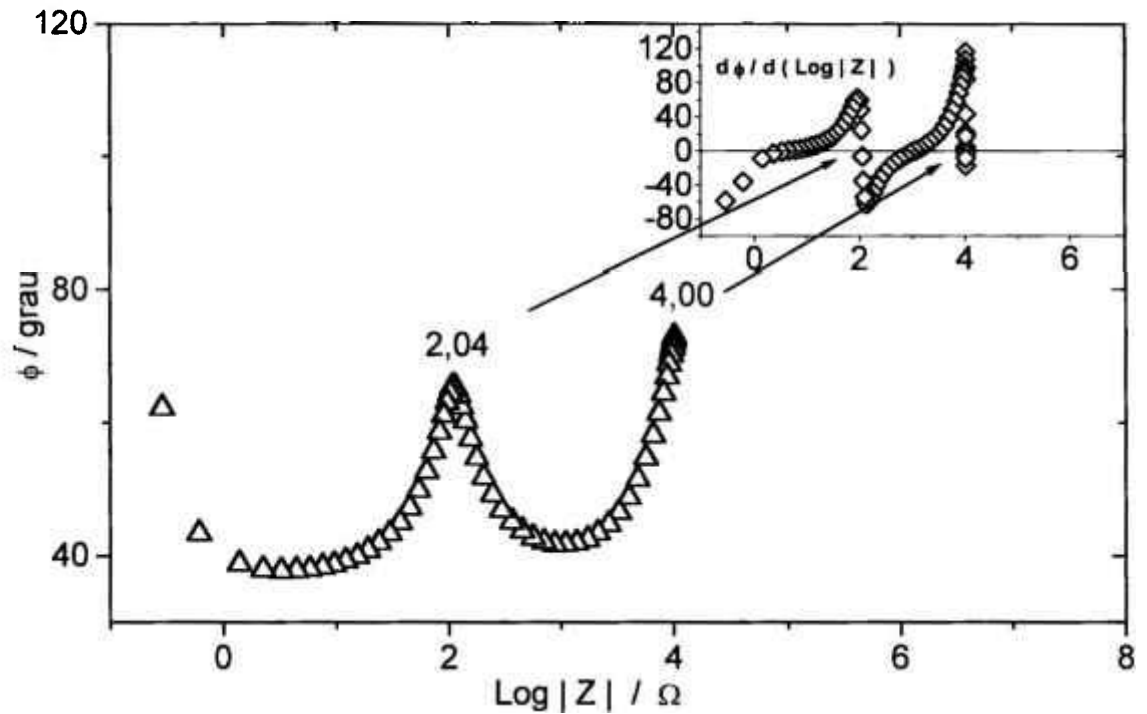
Na **Figura 3.13 (a)** é mostrado o diagrama de Nyquist do circuito elétrico padrão; na **Figura 3.13 (b)**, o diagrama de Bode; na **Figura 3.13 (c)**, o diagrama ( $\phi \times \text{Log } |Z|$ ) com a derivada da curva ( $d\phi / d(\text{log } |Z|)$ ) e na **Figura 3.13 (d)**, o diagrama ( $\text{Log } f \times \text{Log } |Z| \times \phi$ ). A resistência menor ( $100\ \Omega$ ) apresentou erro de medida, este erro relativo ficou próximo de 9%. Os elementos capacitivos extraídos do gráfico, por meio da relação:  $\omega CR=1$  [1.27], apresentaram um erro relativo de 4% para o elemento capacitivo de  $0,22\ \mu\text{F}$  e de 5% para o elemento capacitivo de  $2,2\ \mu\text{F}$ .



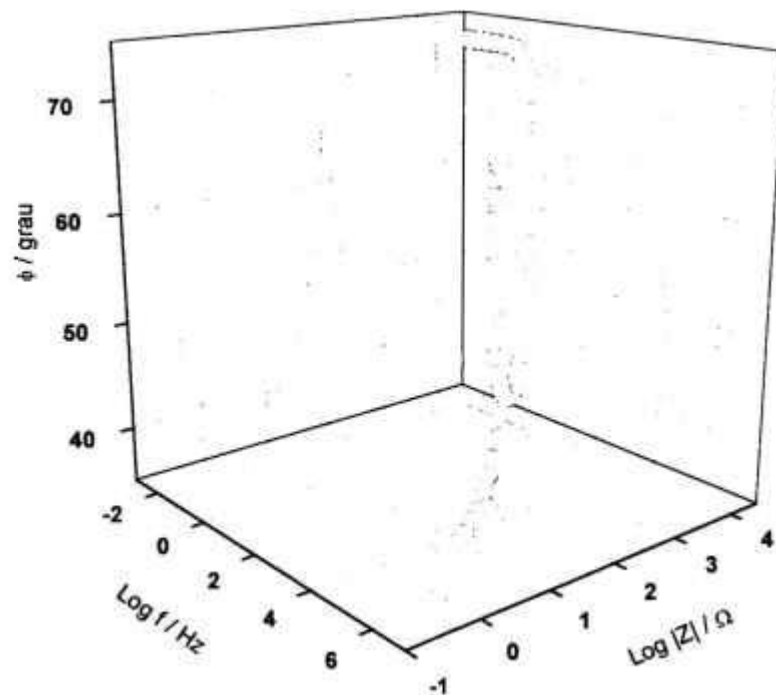
**Figura 3.13 (a):** Diagrama de Nyquist de um circuito elétrico padrão, tipo RC paralelo:  $R_1 = 100 \Omega$ ;  $R_2 = 10.000 \Omega$ ;  $C_1 = 2,2 \mu F$ ;  $C_2 = 0,22 \mu F$ . Em detalhe, região de alta frequência.



**Figura 3.13 (b):** Diagrama de Bode de um circuito elétrico padrão, tipo RC paralelo:  $R_1 = 100 \Omega$ ;  $R_2 = 10.000 \Omega$ ;  $C_1 = 2,2 \mu F$ ;  $C_2 = 0,22 \mu F$ .



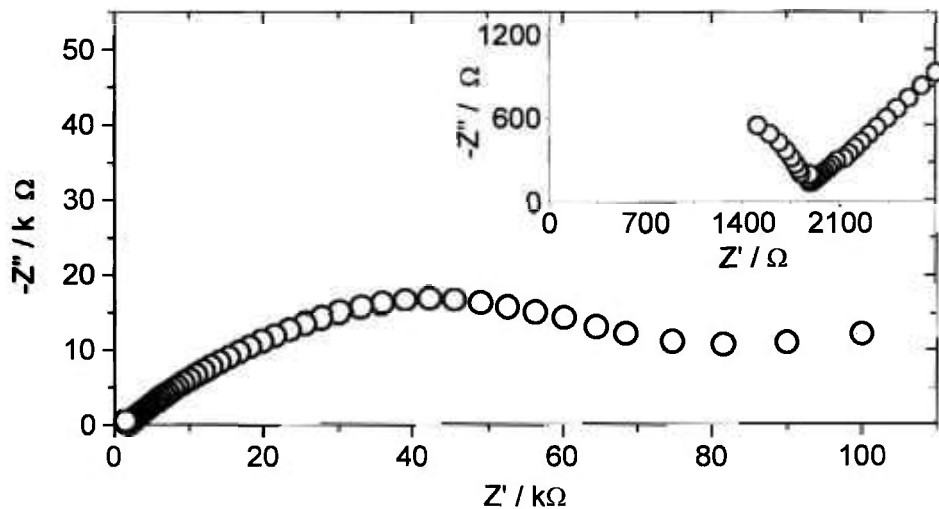
**Figura 3.13 (c):** Diagrama bidimensional ( $\phi \times \text{Log } |Z|$ ) de um circuito elétrico padrão, tipo RC paralelo:  $R_1 = 100 \, \Omega$ ;  $R_2 = 10.000 \, \Omega$ ;  $C_1 = 2,2 \, \mu\text{F}$ ;  $C_2 = 0,22 \, \mu\text{F}$ . Detalhe: 1ª derivada.



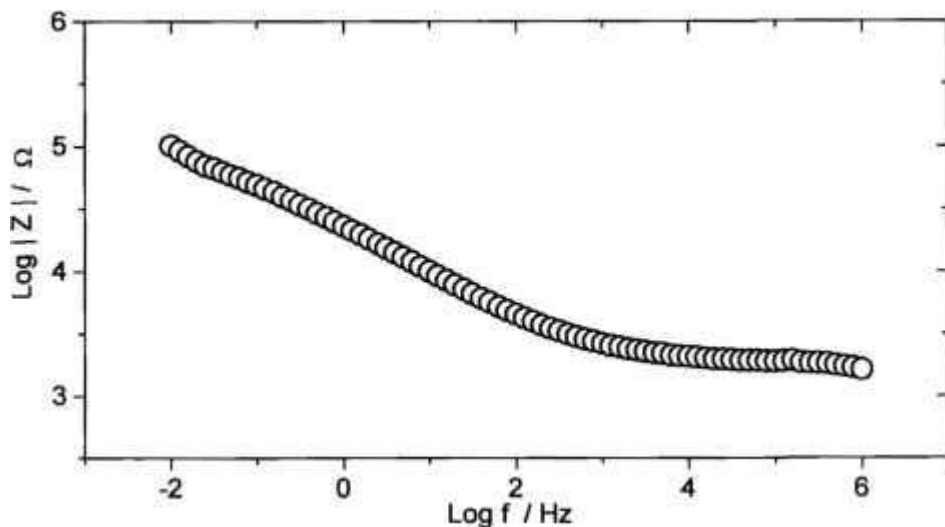
**Figura 3.13 (d):** Diagrama ( $\text{Log } f \times \text{Log } |Z| \times \phi$ ) em perspectiva tridimensional de um circuito elétrico padrão, tipo RC paralelo:  $R_1 = 100 \, \Omega$ ;  $R_2 = 10.000 \, \Omega$ ;  $C_1 = 2,2 \, \mu\text{F}$ ;  $C_2 = 0,22 \, \mu\text{F}$ .

A obtenção dos elementos resistivos, bem como dos elementos capacitivos, pode ser feita por intermédio da curva ( $d\phi / d(\log |Z|)$ ); porém, deve-se analisar os diagramas de Bode e Nyquist, em conjunto, para evitar erros de interpretação.

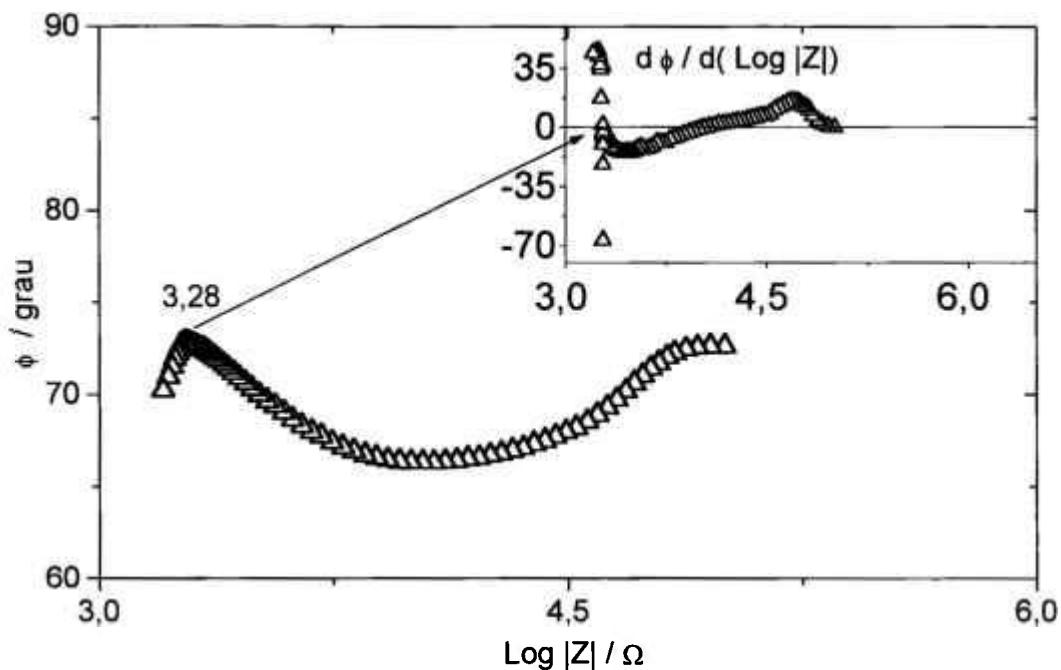
No circuito padrão, os parâmetros elétricos são bem mais fáceis de serem obtidos do que nas amostras do eletrólito sólido. As **Figuras 3.14 (a) até (d)** mostram curvas experimentais por  $EI$  de uma pastilha de  $\alpha\text{-PbF}_2$  a 487 K, com eletrodos superficiais de grafite.



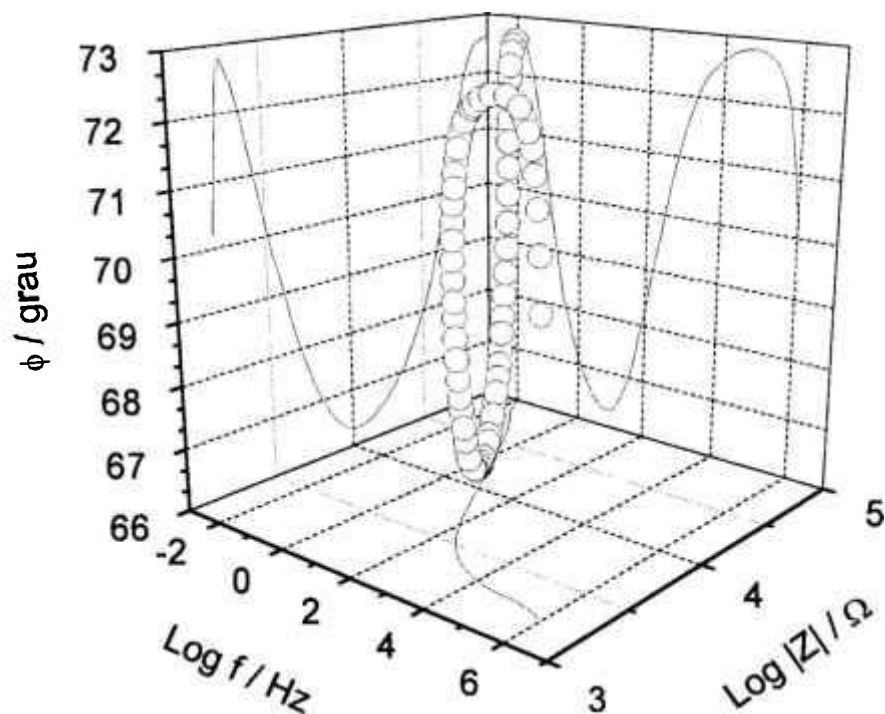
**Figura 3.14 (a):** Diagrama de Nyquist de uma pastilha de  $\alpha\text{-PbF}_2$  com eletrodos de grafite; temperatura 487 K. Em detalhe, região de alta frequência.



**Figura 3.14 (b):** Diagrama de Bode de uma pastilha de  $\alpha\text{-PbF}_2$  com eletrodos de grafite; temperatura 487 K.



**Figura 3.14 (c):** Diagrama ( $\phi \times \text{Log } |Z|$ ) de uma pastilha de  $\alpha\text{-PbF}_2$  com eletrodos de grafite; temperatura 487 K. Detalhe, 1ª derivada.



**Figura 3.14 (d):** Diagrama ( $\text{Log } f \times \text{Log } |Z| \times \phi$ ) em perspectiva tridimensional de uma pastilha de  $\alpha\text{-PbF}_2$  com eletrodos de grafite; temperatura 487 K.

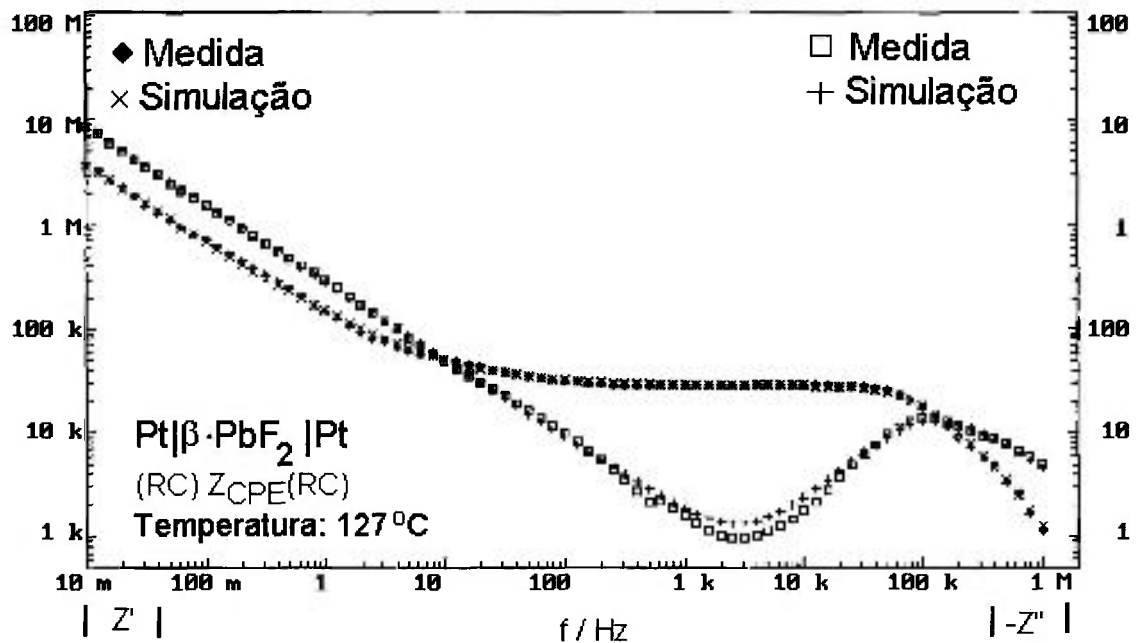
Observa-se, das **Figuras 3.14 (a) até (d)**, que as curvas experimentais diferem das curvas do circuito elétrico ideal, **Figuras 3.13 (a) até (d)**, o que demonstra a existência de outros elementos no circuito elétrico real, tais como os elementos de fase constante (*CPE*) e Warburg (*W*), reportados na literatura para outras temperaturas de trabalho [1.50-1.52, 3.4].

Um estudo de simulação por circuitos elétricos equivalentes foi desenvolvido para a célula  $\text{Pt}|\beta\text{-PbF}_2|\text{Pt}$  a 400 K, por intermédio do software de circuitos elétricos equivalentes “*Equivcrt*” e do programa desenvolvido em nossos laboratórios [2.1].

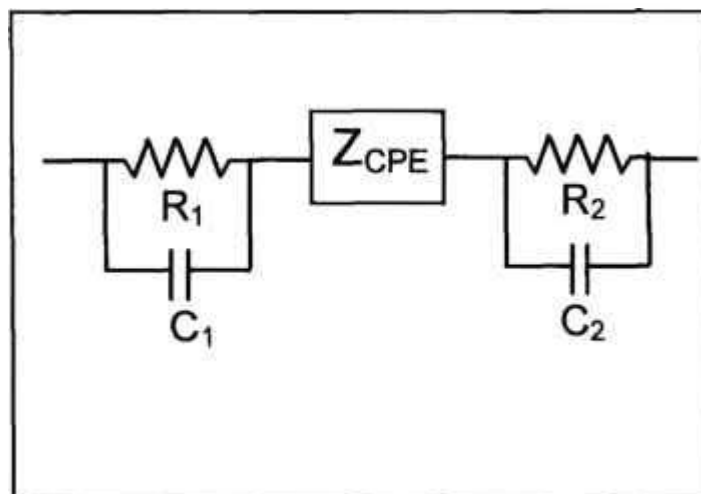
A curva característica da célula junto com os dados da simulação encontra-se na **Figura 3.15**. A representação dos elementos do circuito elétrico, simulado, pode ser verificada na **Figura 3.16**.

Estudos similares, com simulação dos elementos de circuito elétrico equivalente, foram feitos na célula  $\text{Pt}|\alpha\text{-PbF}_2|\text{Pt}$ . A **Figura 3.17** mostra uma curva de simulação para a célula e a **Figura 3.18** os elementos do circuito elétrico equivalente.

Por intermédio dos diagramas apresentados e dos parâmetros geométricos da pastilha (área e espessura) foi calculada a condutividade elétrica ( $\sigma$ ) em função da temperatura. A curva está representada em um diagrama de Arrhenius na **Figura 3.19**.



**Figura 3.15:** Diagramas:  $|Z'|$  e  $|-Z''|$  experimental e simulado, em função da frequência, da célula  $\text{Pt}|\beta\text{-PbF}_2|\text{Pt}$ , eletrodos na forma de folha, na temperatura de 400 K.



**Figura 3.16:** Representação dos elementos do circuito elétrico da célula  $\text{Pt}|\beta\text{-PbF}_2|\text{Pt}$  a 400 K. Os valores aproximados de cada elemento são:  $R_1 = 2,4 \times 10^4 \Omega$ ;  $R_2 = 4,4 \times 10^3 \Omega$ ;  $C_1 = 5,7 \times 10^{-11} \text{ F}$ ;  $C_2 = 7 \times 10^{-11} \text{ F}$ ;  $Z_{\text{CPE}} = 8,4 \times 10^{-7}$ ; e  $n = 0,74$ .

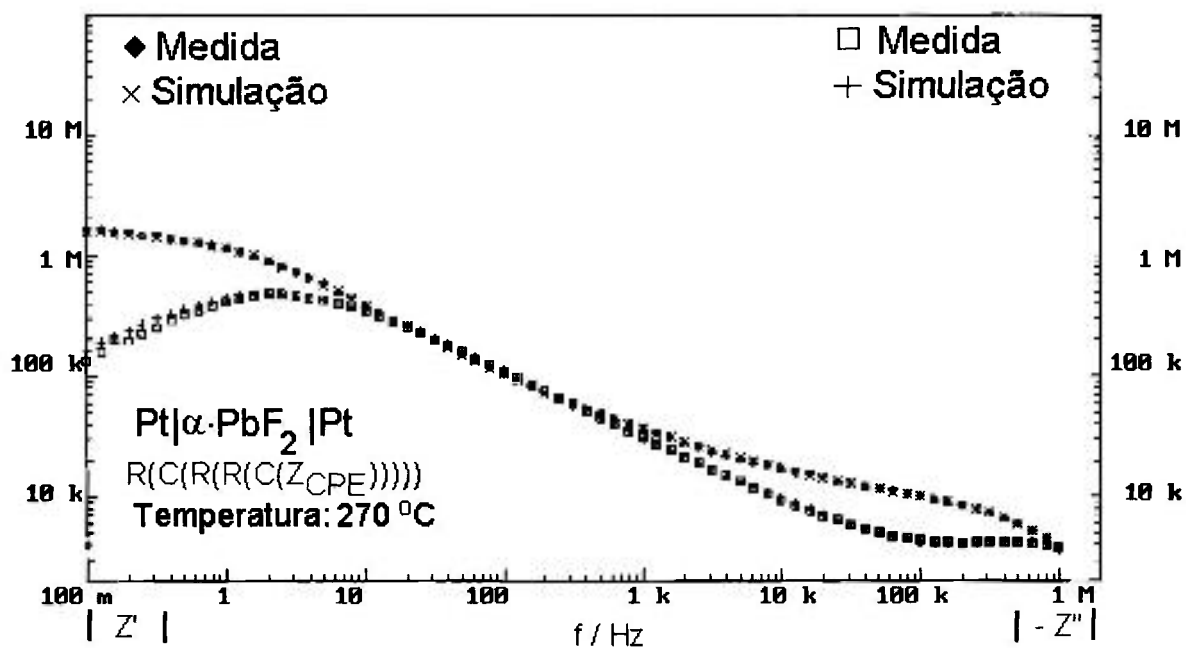


Figura 3.17: Diagramas:  $|Z'|$  e  $|-Z''|$  experimental e simulado, em função da frequência, da célula  $Pt|\alpha\text{-PbF}_2|Pt$ , eletrodos na forma de folha, na temperatura de 543 K.

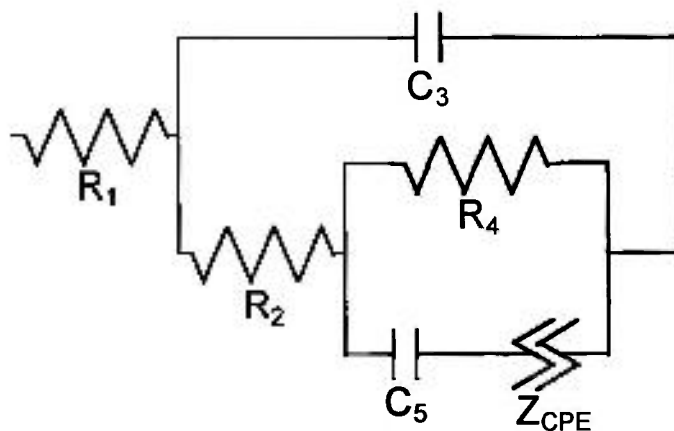
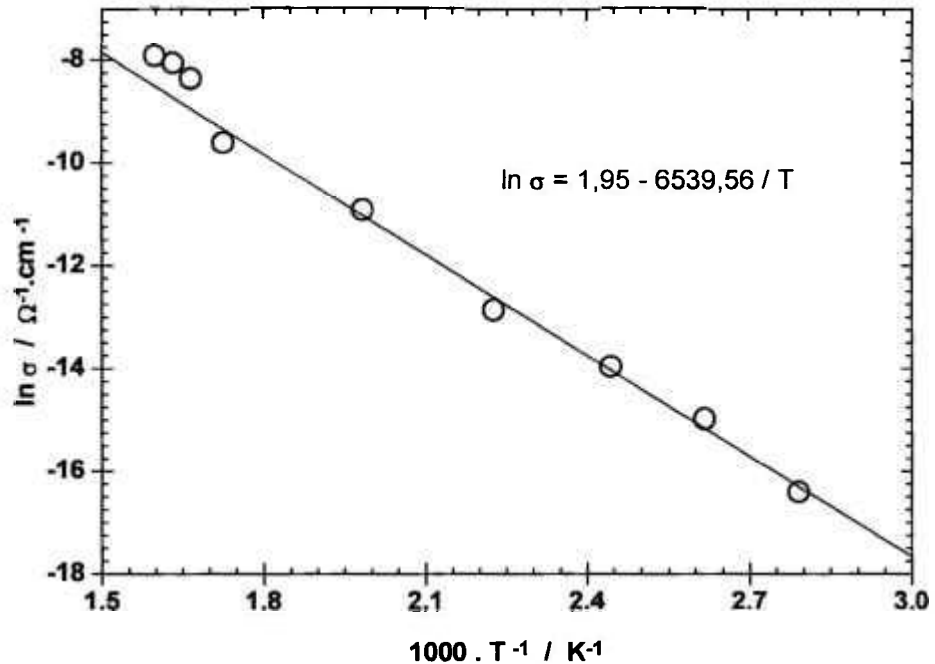


Figura 3.18: Representação dos elementos do circuito elétrico da célula  $Pt|\alpha\text{-PbF}_2|Pt$  a 473 K. Os valores aproximados de cada elemento, são:  $R_1 = 1,7 \times 10^3 \Omega$ ;  $R_3 = 7,4 \times 10^3 \Omega$ ;  $R_4 = 1,6 \times 10^6 \Omega$ ;  $C_2 = 3,2 \times 10^{-11} \text{ F}$ ;  $C_5 = 9 \times 10^{-5} \text{ F}$ ;  $Z_{CPE} = 2,2 \times 10^{-7}$ ; e  $n = 0,53$ .

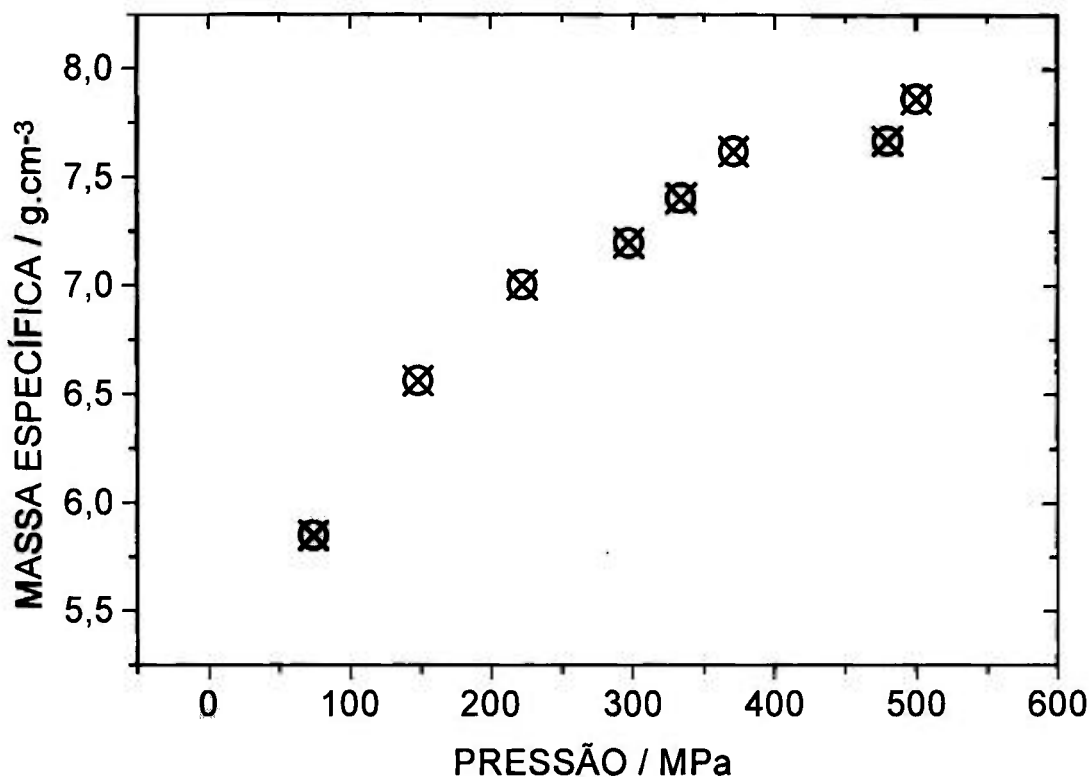


**Figura 3.19:** Diagrama de Arrhenius de uma pastilha de  $\alpha\text{-PbF}_2$  com eletrodos de platina.

Do diagrama de Arrhenius extraiu-se a energia de ativação,  $E_a$ , da célula  $\text{Pt}|\alpha\text{-PbF}_2|\text{Pt}$ . Observa-se que 3 pontos não foram considerados na avaliação, por corresponderem à região de transição de fase. O valor obtido é 0,55 eV, em concordância com valores conhecidos (0,48 - 0,56 eV) [1.83].

### 3.2.3 Comportamento elétrico e variações microestruturais das pastilhas de $\beta\text{-PbF}_2$ , preparadas por pressões de compactação entre 37 MPa e 500 MPa; espectroscopia de impedância; determinação da massa específica; e difratometria de raios X

O estudo da densificação do pó de  $\beta\text{-PbF}_2$  foi feito em amostras preparadas por prensagem uniaxial, entre 37 MPa e 500 MPa, sem *ptfe*, objetivando-se chegar o mais próximo possível da massa específica teórica dessa fase que é  $7,750 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Na Figura 3.20 é mostrada a curva correspondente.



**Figura 3.20:** Massa específica do  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> em função da pressão de compactação.

O comportamento da curva da **Figura 3.20** pode ser melhor entendido após a interpretação dos difratogramas de raios X, **Figuras 3.21 (a)** e **3.21 (b)**, e das medidas elétricas por *EI*, **Figura 3.22**, de cada pastilha compactada. Ambas as determinações demonstraram que, quanto maior a pressão usada na compactação das pastilhas de  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, maior o teor da fase ortorrômbica: *pela presença dos picos referentes à fase  $\alpha$  e pela variação na resistividade elétrica, respectivamente, Figura 3.22 (a)*. Nas pastilhas compactadas a pressões próximas e superiores a 400 MPa há uma grande participação da fase  $\alpha$ . Tem sido reportado que pressões de compactação da ordem de 400 MPa são suficientes para a reconversão de fase [1.83]. Tanto os difratogramas das pastilhas quanto as medidas elétricas demonstraram que a transformação de fase não ocorre instantaneamente com a pressão e sim gradativamente. Observa-se pelas **Figuras 3.21 (a)** e **(b)** que a partir de 148 MPa há uma pequena participação da fase  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> no difratograma, planos (012), (020) e (111), que crescem gradativamente com o aumento da pressão de compactação.

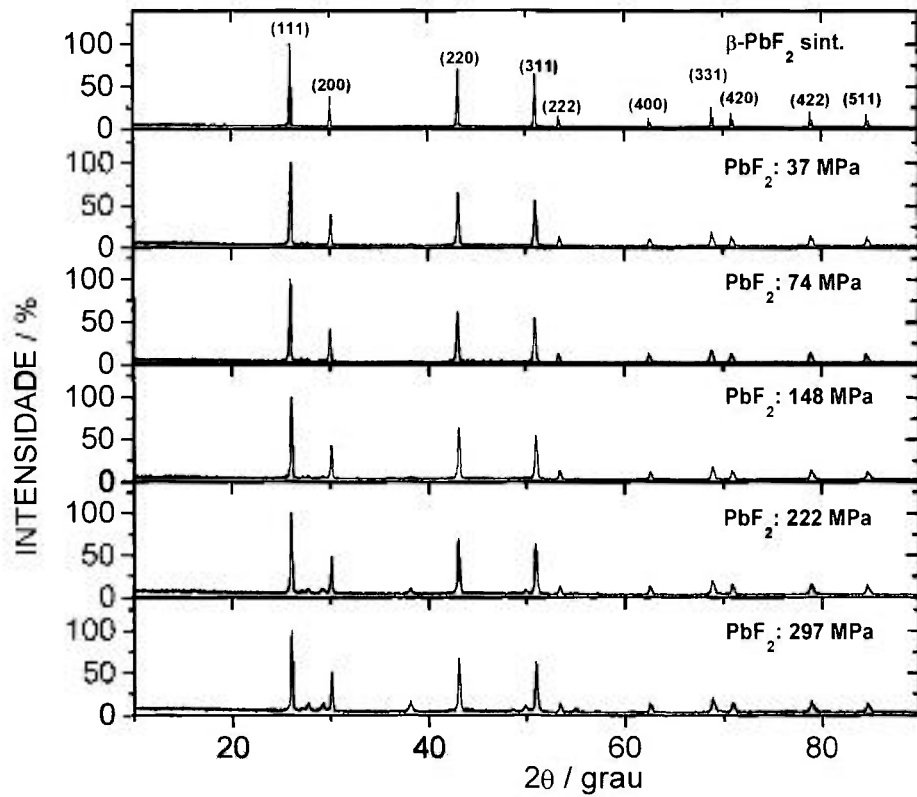


Figura 3.21 (a): Difratoogramas de raios X do  $\text{PbF}_2$  após prensagem uniaxial das pastilhas até 297 MPa.

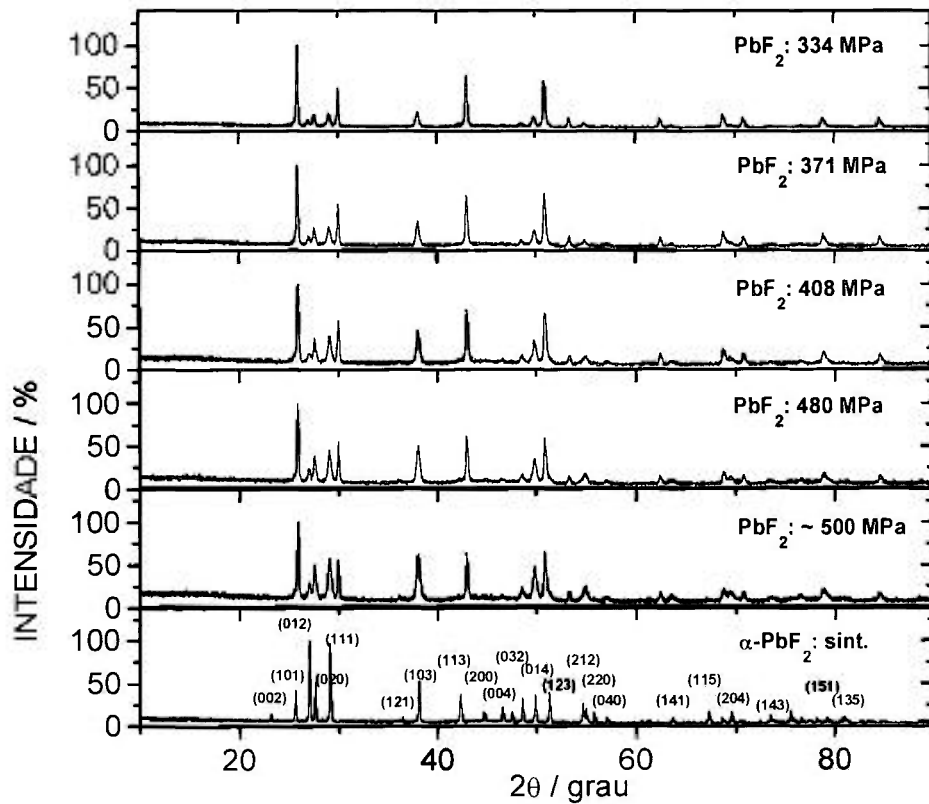
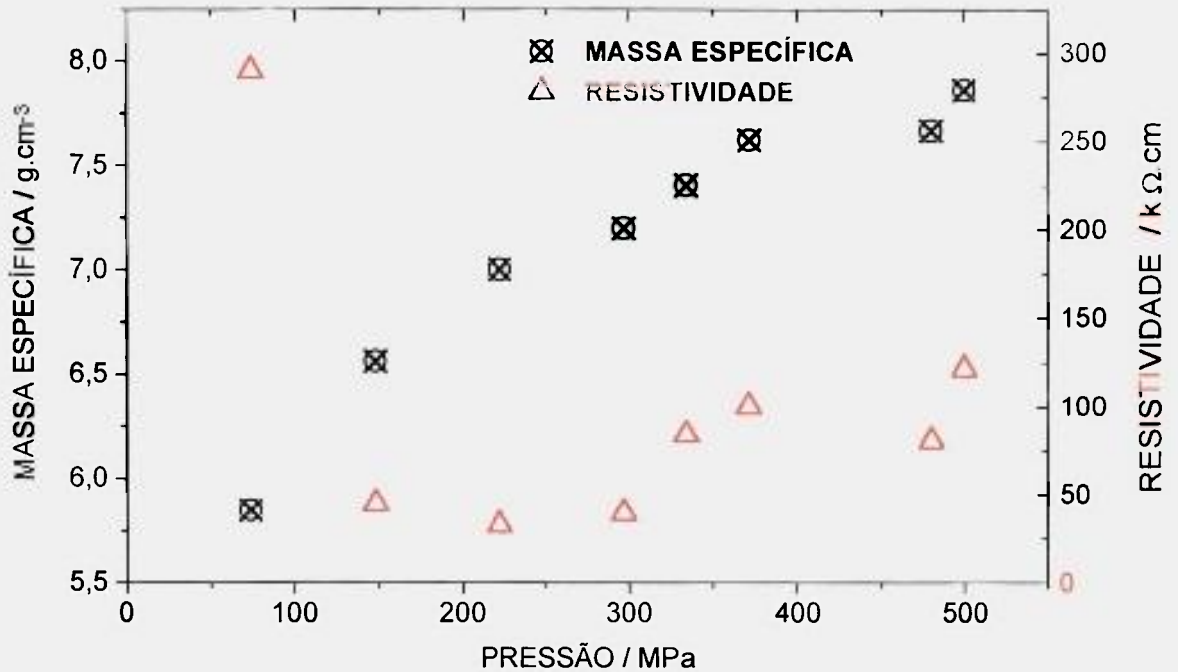


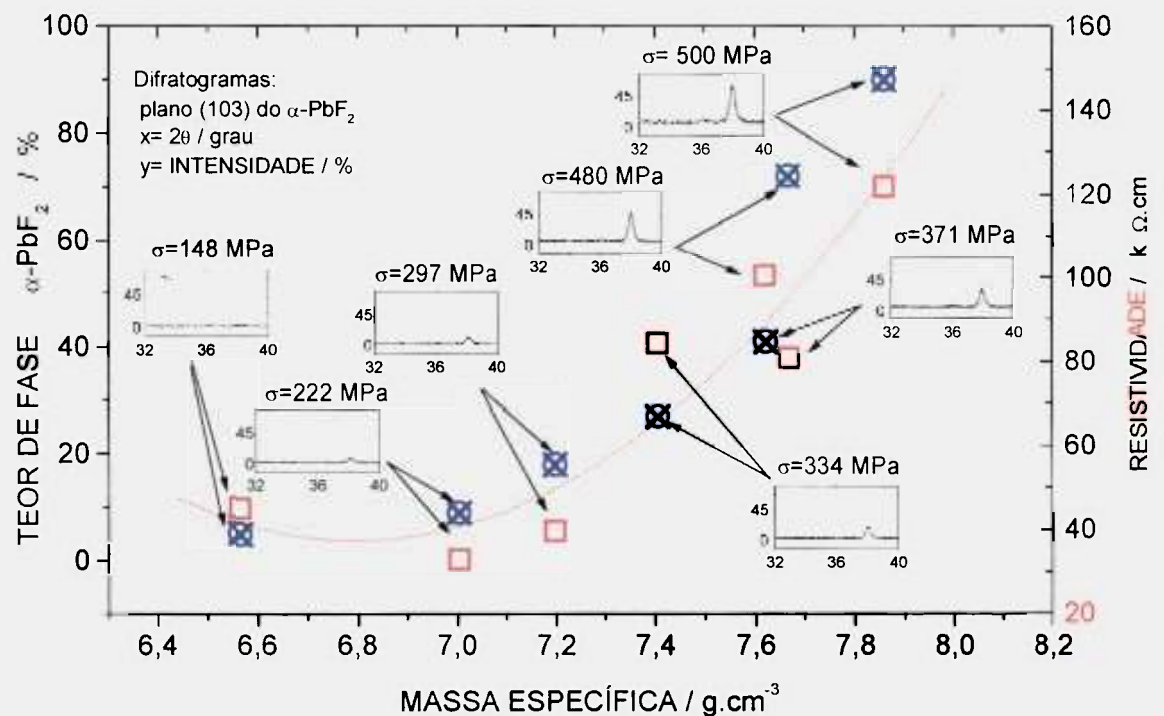
Figura 3.21 (b): Difratoogramas de raios X do  $\text{PbF}_2$  após diferentes condições de compactação (334 MPa a ~ 500 MPa e do pó  $\alpha\text{-PbF}_2$ ).

A determinação dos parâmetros elétricos por  $EI$  de cada pastilha, a 125 °C com eletrodos superficiais de grafite, mostrou uma variação da resistividade elétrica com a compactação, ou seja, com o aumento da massa específica do material, conforme é mostrado na **Figura 3.22**. Nota-se que a resistividade inicialmente alta, influência da alta porosidade da pastilha (pastilha com 75,5% da massa específica teórica), cai para patamares da ordem de  $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  e a partir de 300 MPa, tende a aumentar a patamares da ordem de  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ . Tais valores comprovam uma grande participação da fase  $\alpha\text{-PbF}_2$  nas pastilhas. Como mencionado na **INTRODUÇÃO** deste trabalho, há uma diferença de uma ordem de grandeza entre as condutividades das duas fases sendo a fase  $\beta\text{-PbF}_2$  a mais condutora. A porcentagem de fase alfa, em cada pastilha prensada, foi determinada pelo cálculo da área do pico de difração do plano (103). Considerou-se a área do pico referente à pastilha prensada a 148 MPa como sendo equivalente a 5% do total de fase na mistura (limite de detecção da técnica de difração de raios X). Desta forma, a aproximadamente 500 MPa há cerca de 90% de fase alfa. A curva da resistividade elétrica e massa específica do material em função do teor de fase alfa nas pastilhas, pode ser vista na **Figura 3.22 (a)** em conjunto com difratogramas de raios X da região do plano (103) da fase alfa.

Após a apresentação dos resultados da difratometria de raios X e de resistividade elétrica, a dependência da massa específica com a pressão de compactação mostrada na **Figura 3.20** pode ser explicada pelo aumento do teor da fase alfa, massa específica  $8,445 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .



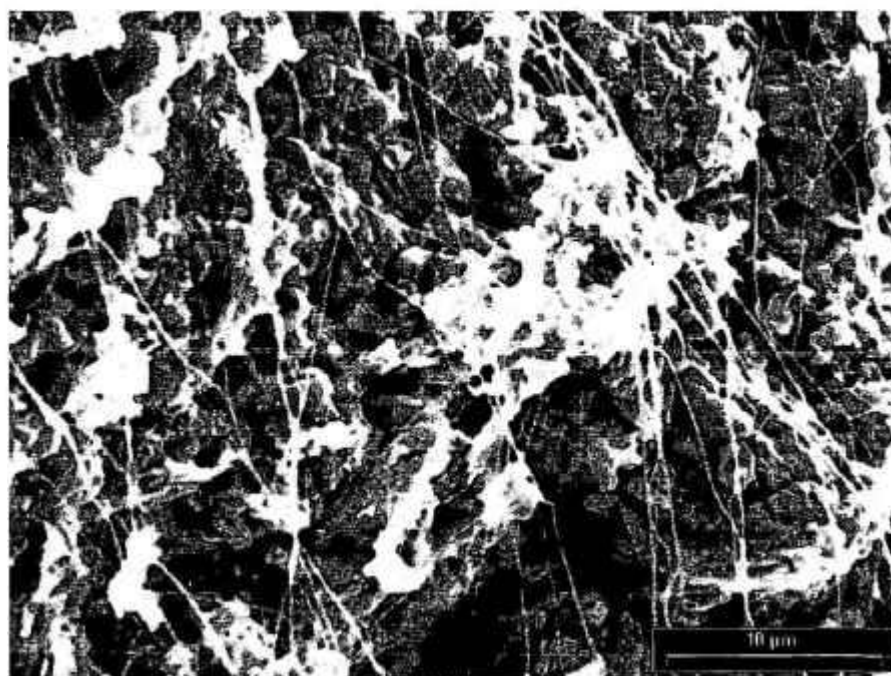
**Figura 3.22:** Massa específica e resistividade elétrica do material a 125 °C em função da pressão de compactação.



**Figura 3.22 (a):** Teor de fase  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> e resistividade elétrica a 125 °C em função da massa específica da pastilha. As figuras menores mostram os difratogramas de raios X na região do plano (103) e a pressão de compactação.

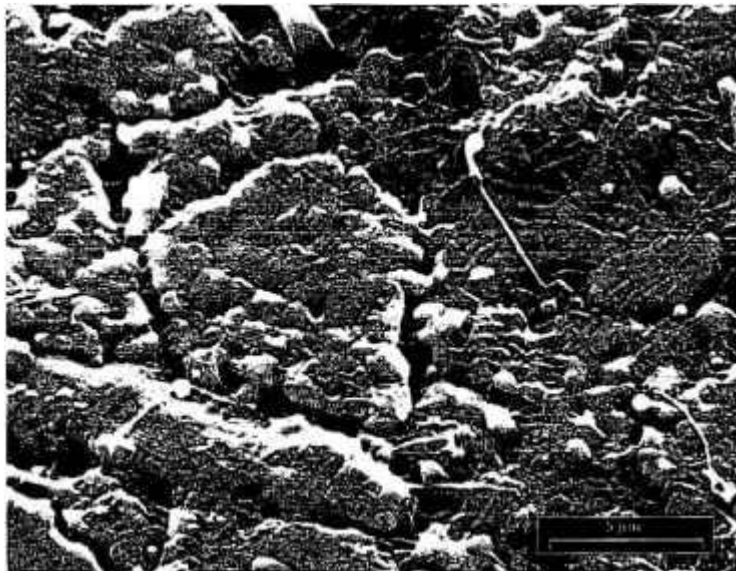
### 3.3 Microscopia eletrônica de varredura

A micrografia de uma superfície de fratura do composto  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>-*ptfe* a 10% em peso é mostrada na **Figura 3.23** e revela a malha ou rede formada pelo polímero entre as partículas do eletrólito.



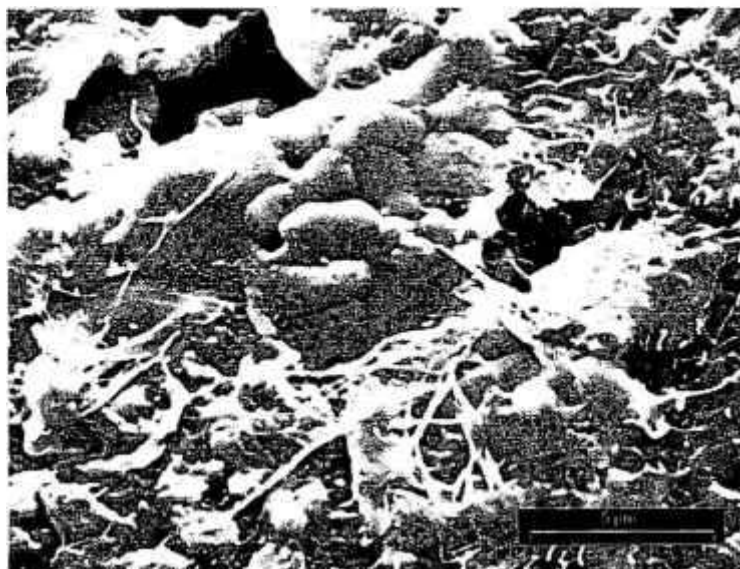
**Figura 3.23:** *Micrografia da superfície de fratura de uma pastilha de  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> por microscopia eletrônica de varredura. Ampliação de 2319 vezes.*

Pelo aquecimento do composto  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>-*ptfe* a 10% em peso, a uma temperatura próxima de 360 °C (temperatura superior à da transformação de fase ortorrômbica → cúbica), é observada uma estrutura de grãos com fibras poliméricas interligantes, evidenciando um início de sinterização do material. A foto é mostrada na **Figura 3.24**. É uma estrutura com poros intergranulares e intragranulares. Um maior nível de detalhes pode ser visto na **Figura 3.25**.

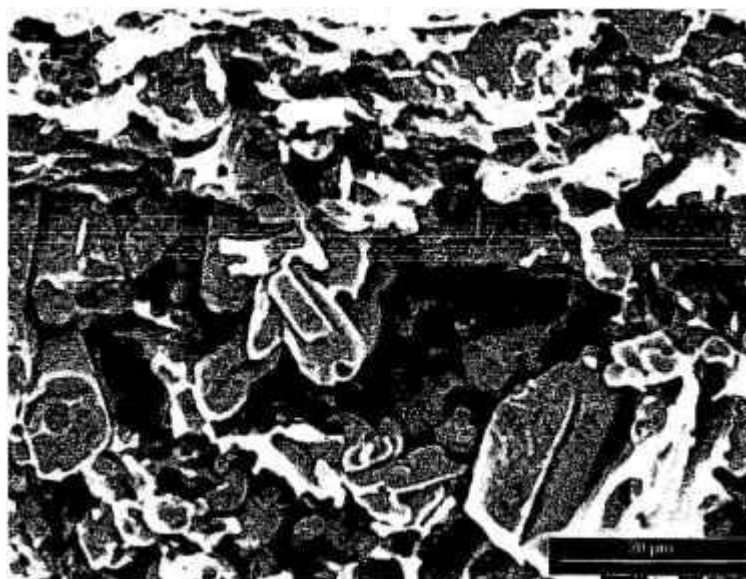


**Figura 3.24:** *Micrografia da superfície de fratura de uma pastilha de  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> por microscopia eletrônica de varredura. Ampliação de 3865 vezes.*

Parte das fibras do *ptfe* e dos grãos fraturados do eletrólito sólido  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> podem ser visualizadas na **Figura 3.26**, em uma superfície de fratura da pastilha.



**Figura 3.25:** *Micrografia da superfície de fratura de uma pastilha de  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> por microscopia eletrônica de varredura. Ampliação de 4638 vezes.*



**Figura 3.26:** *Micrografia da superfície de fratura de uma pastilha de  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> por microscopia eletrônica de varredura. Ampliação de 1500 vezes.*

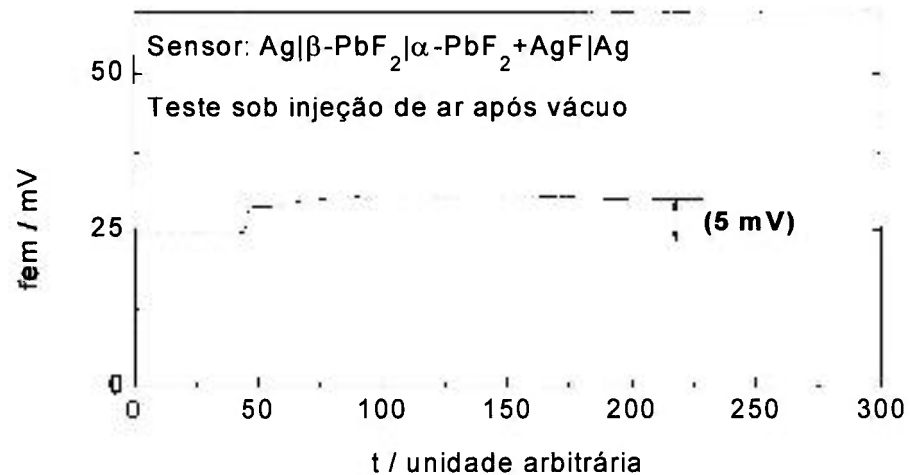
### **3.4 Projeto, montagem e testes do sensor eletroquímico com o compósito $\beta$ -PbF<sub>2</sub>-ptfe como eletrólito sólido**

Foram projetados alguns modelos básicos de sensores eletroquímicos com o compósito  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>-ptfe como eletrólito sólido. Partiu-se de modelos conhecidos de sensores comerciais para oxigênio (zircônia-ítria, por exemplo). Em alguns casos, foram usados materiais de referência, tais como AgF e LaF<sub>3</sub> com o intuito de fixar a concentração de íon flúor e conseqüentemente, fixar o potencial eletroquímico. O projeto do sensor foi consecutivamente alterado, tanto em desenho quanto nos materiais de referência, para melhorar a magnitude de resposta e a praticidade da conformação, ou seja, facilitar a confecção do sensor e de alguma forma, diminuir os custos de produção. Nas células eletroquímicas e legendas esquematizadas na seqüência deste trabalho foi evitado o termo compósito  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>-ptfe mantendo-se simplesmente o  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> por ser o eletrólito sólido.

Na **Figura 2.11** é mostrado um esquema da configuração de um sensor formado com a célula **Ag| $\beta$ -PbF<sub>2</sub>| $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>+AgF|Ag**. As **Figuras 3.27 a 3.31** mostram as respostas do sensor (*fem* em função do tempo) em diferentes

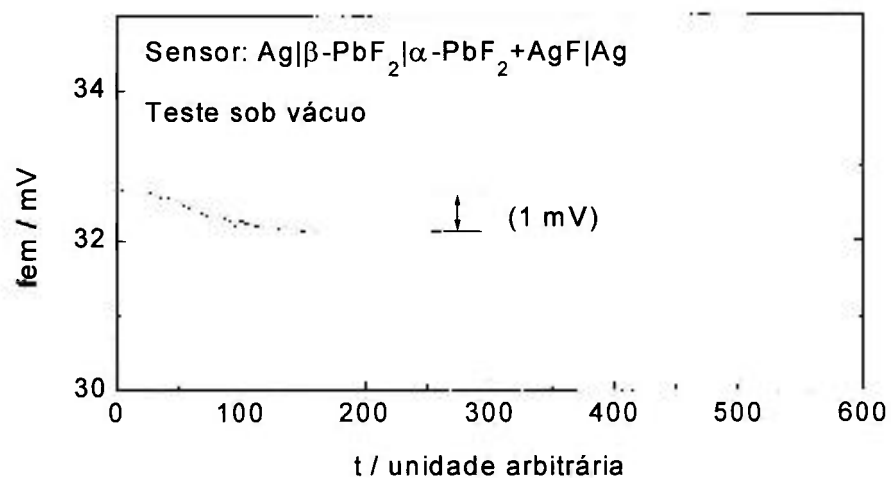
ambientes: ar, vácuo,  $O_2$ ,  $SF_6$ , e HF. A resposta do sensor a outros gases e vapores foi publicada [1.103].

Ao ar, a *fem* do sensor alterou 5 mV e sob vácuo dinâmico de bomba rotatória ( $\sim 10^{-2}$  mmHg) a alteração foi de 1 mV. Na presença de oxigênio o sensor também apresentou uma alteração da *fem* de 1 mV, como pode ser visto na **Figura 3.29**.



**Figura 3.27:** Resposta do sensor  $Ag|\beta-PbF_2|\alpha-PbF_2+AgF|Ag$  a atmosfera ambiente.

Resposta mais significativa em termos de magnitude de força eletromotriz, 76 mV, é mostrada na **Figura 3.30**, e foi obtida ao expor o sensor a vapores de HF.



**Figura 3.28:** Resposta do sensor  $Ag|\beta-PbF_2|\alpha-PbF_2+AgF|Ag$  sob vácuo.

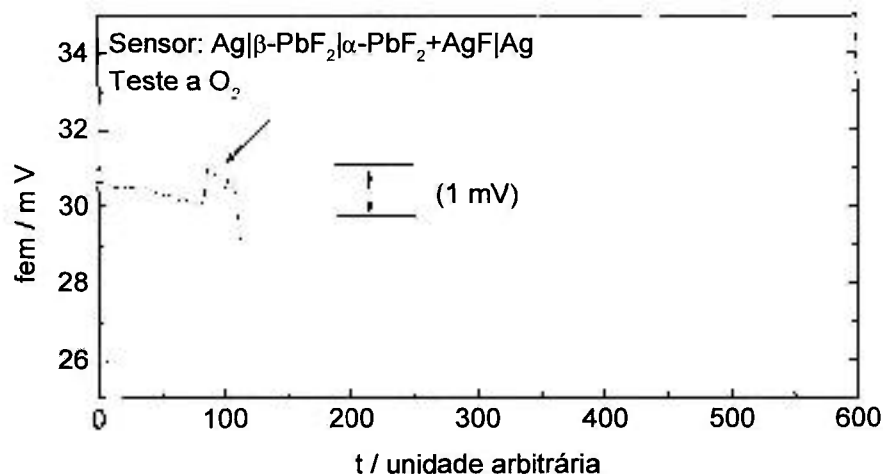


Figura 3.29: Resposta do sensor  $\text{Ag}|\beta\text{-PbF}_2|\alpha\text{-PbF}_2+\text{AgF}|\text{Ag}$  a  $\text{O}_2$ .

A Figura 3.30 mostra, ainda, alterações na *fem* a cada vez que o frasco de HF foi aberto perto da superfície exposta do sensor. Podem estar ocorrendo reações eletroquímicas ou de óxido-redução dos vapores de HF com o eletrólito sólido e/ou condutor metálico na superfície exposta do sensor. Na seqüência serão mostrados resultados de testes de desempenho de alguns sensores, realizados 6 meses após a montagem e primeiros testes.

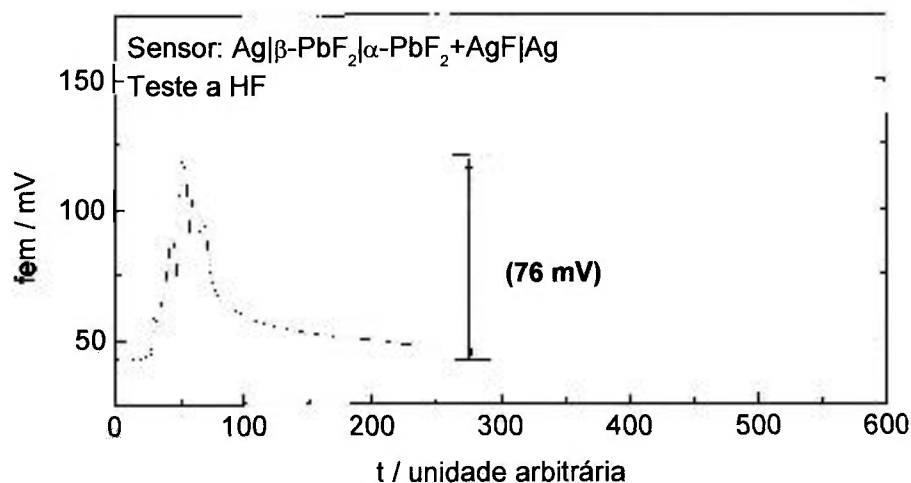
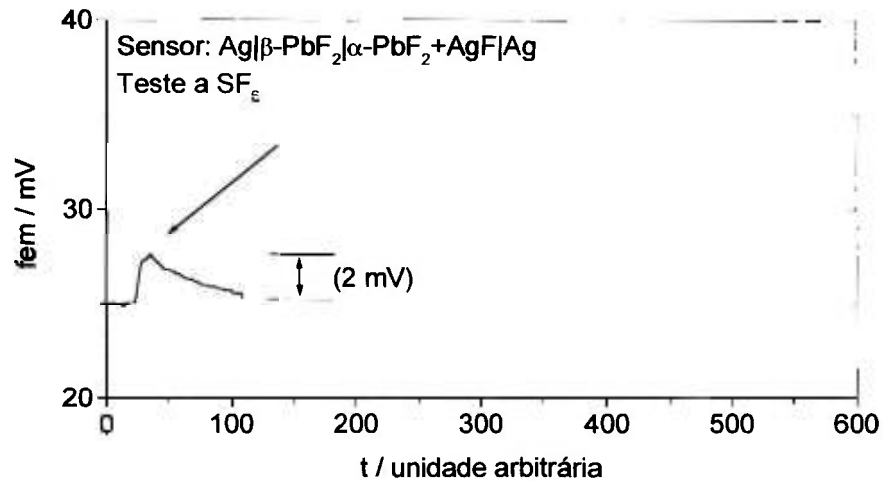


Figura 3.30: Resposta do sensor  $\text{Ag}|\beta\text{-PbF}_2|\alpha\text{-PbF}_2+\text{AgF}|\text{Ag}$  a vapores de HF.

A resposta a  $\text{SF}_6$  foi desprezível, **Figura 3.31**.



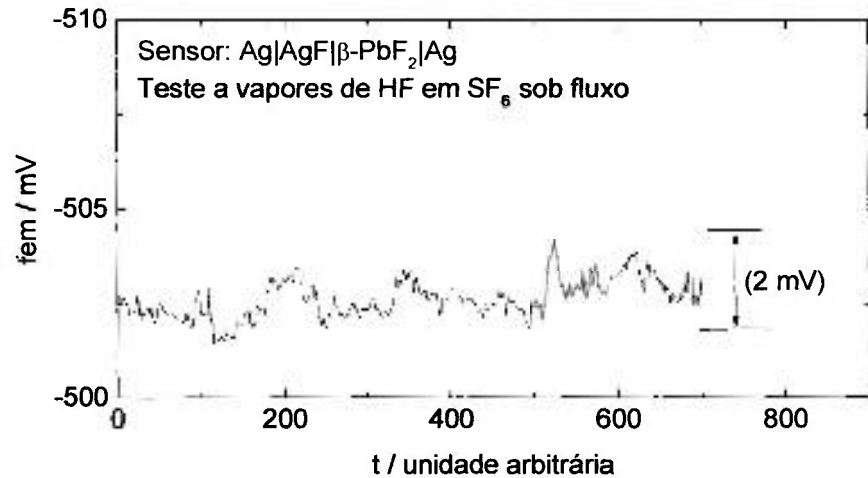
**Figura 3.31:** Resposta do sensor  $\text{Ag}|\beta\text{-PbF}_2|\alpha\text{-PbF}_2+\text{AgF}|\text{Ag}$  a  $\text{SF}_6$ .

A pequena variação da magnitude da *fem* à atmosfera ambiente, a oxigênio e a  $\text{SF}_6$  permite propor o uso deste dispositivo na monitoração da degradação de  $\text{SF}_6$ . Experimentalmente este projeto fica dificultado pela reprodução da *fem* do sensor / detector, já que os eletrodos de referência são conformados a partir da mistura dos sais  $\alpha\text{-PbF}_2+\text{AgF}$  e  $\text{Ag}$ . Torna-se difícil miniaturizar e automatizar o dispositivo. Além desta desvantagem, o sal  $\text{AgF}$  é sensível à luz e todo processo de preparação, pesagem e mistura deve ser efetuado em ambiente escuro.

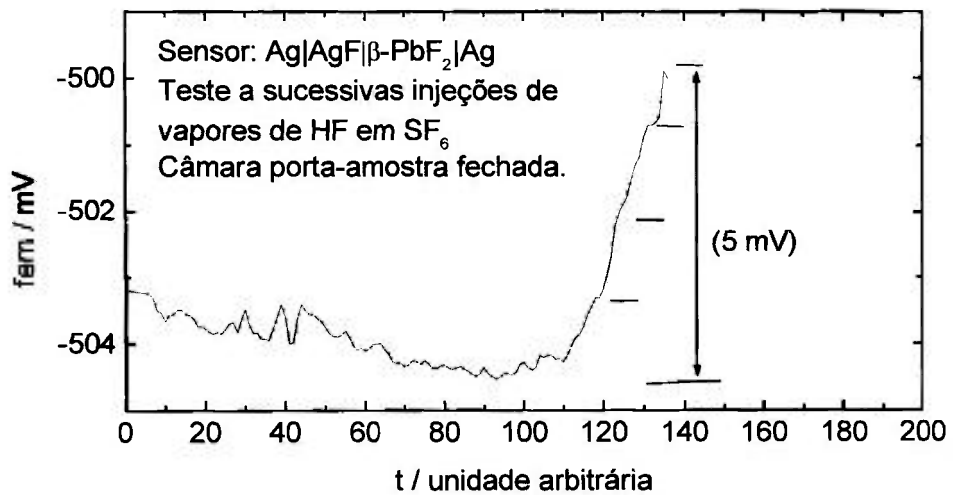
A desvantagem da mistura de sais para o eletrodo de referência em íon flúor do sensor da **Figura 2.11** foi eliminada pela montagem de um sensor com célula  $\text{Ag}|\text{AgF}|\beta\text{-PbF}_2|\text{Ag}$ , **Figura 2.13**. A resposta deste sensor foi obtida sob fluxo de gás  $\text{SF}_6$  com periódicas injeções de vapores de HF. Na **Figura 3.32** é mostrada a curva da *fem*, com pequenas variações conseqüentes da alteração da concentração de vapores de HF no meio, em função do tempo de medida.

A resposta do sensor também foi obtida com a câmara fechada contendo  $\text{SF}_6$  e consecutivas injeções de vapores de HF. Apesar de um baixo sinal da *fem* (5 mV), observa-se na **Figura 3.33** que o sinal é acumulativo. Este teste é importante por demonstrar a presença de HF no ambiente  $\text{SF}_6$ . O HF é um dos subprodutos originários por reações secundárias do  $\text{SF}_6$  nas subestações

elétricas. Devido a sua alta reatividade química com os materiais metálicos presentes, o HF dificilmente pode ser detectado por técnicas analíticas [3.5].



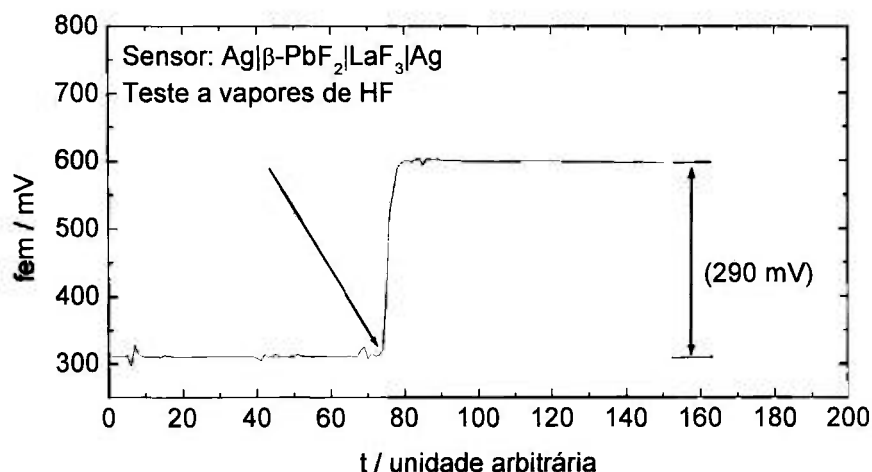
**Figura 3.32:** Resposta do sensor **Ag|AgF|β-PbF<sub>2</sub>|Ag** a injeções múltiplas de HF em ambiente sob fluxo de SF<sub>6</sub>.



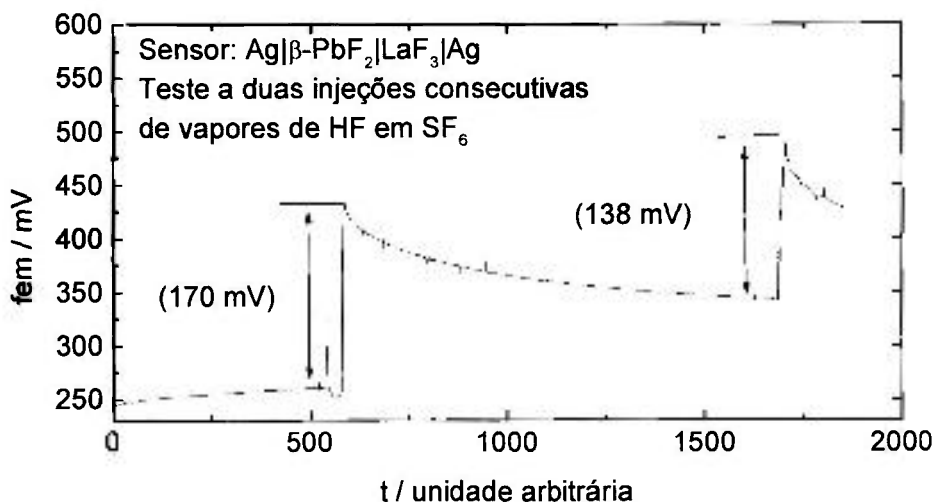
**Figura 3.33:** Resposta do sensor **Ag|AgF|β-PbF<sub>2</sub>|Ag** a sucessivas injeções de vapores de HF, em ambiente fechado contendo SF<sub>6</sub>.

Uma outra configuração básica de sensor com o composto β-PbF<sub>2</sub>-*ptfe* foi testada, usando-se LaF<sub>3</sub> como referência no lugar de AgF e mantendo-se a prata nos eletrodos de referência e trabalho. Experimentalmente, este sensor tem como vantagens a estabilidade do LaF<sub>3</sub> na temperatura e condições ambientais e o íon flúor como referência.

A variação da *fem* do sensor, devida a um aumento da concentração do HF no meio, pode ser vista na **Figura 3.34**. Além das vantagens já destacadas, a magnitude do sinal (aproximadamente 290 mV) é bem maior do que as já obtidas para as outras configurações. Testes consecutivos do sensor a HF mostram magnitudes próximas em função do tempo (170 mV na primeira injeção e 138 mV na segunda injeção de HF). As alterações na *fem* do sensor podem ser vistas na **Figura 3.35**. A falta de reprodutibilidade pode ser devida a concentrações diferentes de HF no ambiente de medida e da saturação do sensor.

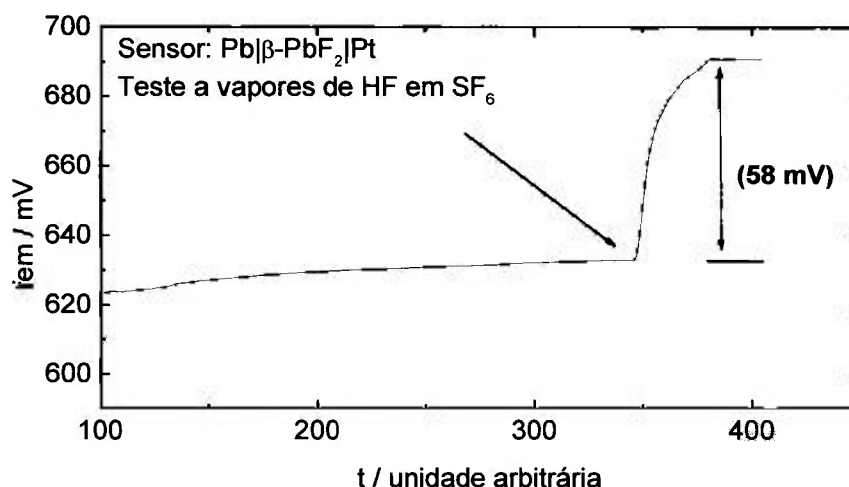


**Figura 3.34:** Resposta do sensor  $\text{Ag}|\beta\text{-PbF}_2|\text{LaF}_3|\text{Ag}$  a HF.



**Figura 3.35:** Resposta do sensor  $\text{Ag}|\beta\text{-PbF}_2|\text{LaF}_3|\text{Ag}$  a duas exposições a vapores de HF.

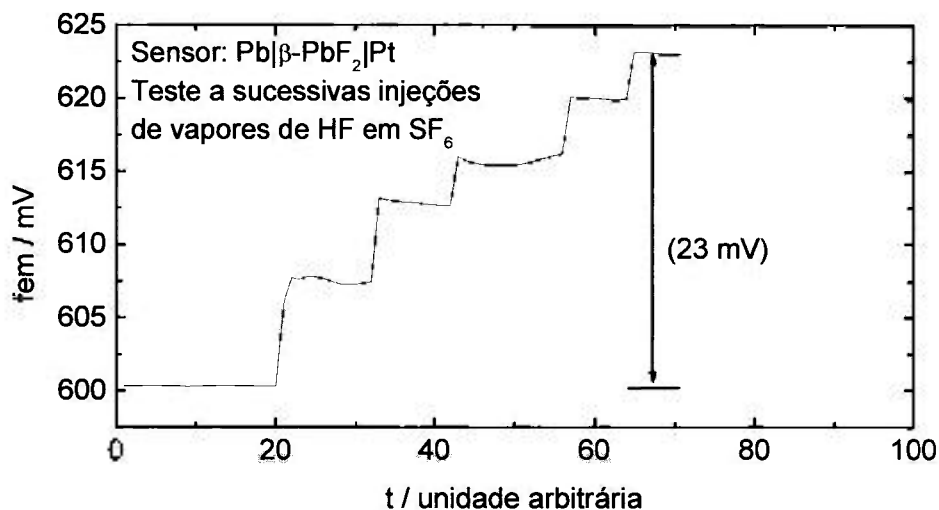
Visto que as configurações de sensores, contendo composições com íon flúor como referência, apresentaram respostas a vapores de HF, a pressão parcial de  $F_2$  no eletrólito sólido foi mantida, retirando-se os materiais de referência em  $F_2$  e conformando-se o eletrodo de referência com chumbo metálico e o composto  $\beta\text{-PbF}_2\text{-ptfe}$ , eletrodo reversível. O eletrodo de medida (superfície exposta) foi feito com malha de Pt, conforme esquema apresentado na **Figura 2.14**. A alteração da *fem* do sensor  $\text{Pb}|\beta\text{-PbF}_2|\text{Pt}$  devida a uma variação de HF no meio  $\text{SF}_6$ , pode ser vista na **Figura 3.36**.



**Figura 3.36:** Resposta do sensor  $\text{Pb}|\beta\text{-PbF}_2|\text{Pt}$  a injeção de vapores de HF em ambiente com  $\text{SF}_6$ .

As vantagens desta configuração em relação às demais são, além do menor custo, a rápida conformação, a magnitude de sinal elétrico e a facilidade de obtenção da pressão parcial de flúor na interface  $\text{Pb}|\text{PbF}_2$ .

Confinado em um ambiente estanque com atmosfera de  $\text{SF}_6$ , sob o qual fez-se sucessivas injeções de HF, a resposta do sensor  $\text{Pb}|\beta\text{-PbF}_2|\text{Pt}$  pode ser vista na **Figura 3.37** e foi mais intensa (5 vezes maior) do que a obtida pelo sensor  $\text{Ag}|\text{AgF}|\beta\text{-PbF}_2|\text{Ag}$  conforme mostrado na **Figura 3.33**.



**Figura 3.37:** Resposta do sensor  $Pb|\beta-PbF_2|Pt$  a injeções de vapores de HF em  $SF_6$ , ambiente fechado.

### 3.5 Força eletromotriz do sensor de $\beta-PbF_2$ em presença de flúor

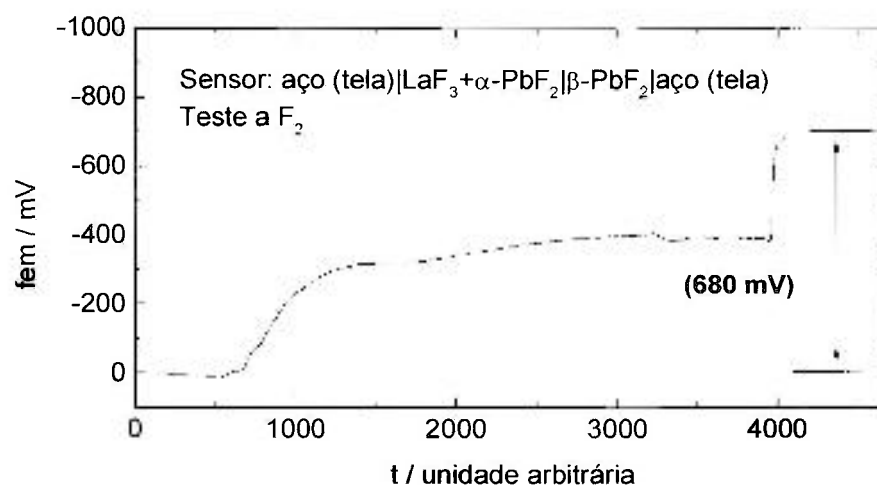
Visto que os tipos de sensores/detectores desenvolvidos alteraram a *fem* em presença de HF tanto no ar ambiente quanto no  $SF_6$ , procurou-se testar alguns tipos de sensores com o eletrólito sólido formado pelo compósito  $\beta-PbF_2$ -*ptfe* na presença de  $F_2$ . Este teste foi adiado até que pelo menos uma configuração básica de sensor pudesse ser obtida. Primeiro, pela dificuldade na geração do  $F_2$  e segundo, pela dificuldade de manuseio e transporte do gás em câmaras isoladas do meio ambiente, alta toxidez e reatividade química.

Algumas técnicas para a produção de  $F_2$  encontram-se disponíveis [1.13-1.14, 3.5-3.8], sendo a eletrólise do sal  $KHF_2$  fundido [3.8], uma das técnicas usadas neste trabalho, em virtude da infra-estrutura disponível. O  $F_2$  gerado na célula eletrolítica foi então canalizado para uma câmara maior contendo o sensor aço (tela)| $LaF_3+\alpha-PbF_2$  a 50%| $\beta-PbF_2$ |aço (tela), Figura 2.12. Esta forma foi testada por ser simples de ser produzida. A resposta do sensor em presença do  $F_2$  pode ser vista na Figura 3.38.

O método da eletrólise do  $KHF_2$  fundido, apesar de ter demonstrado a eficácia do sensor, tem algumas desvantagens experimentais: a) gera uma grande quantidade de  $F_2$  no ambiente, que rapidamente satura o sensor,

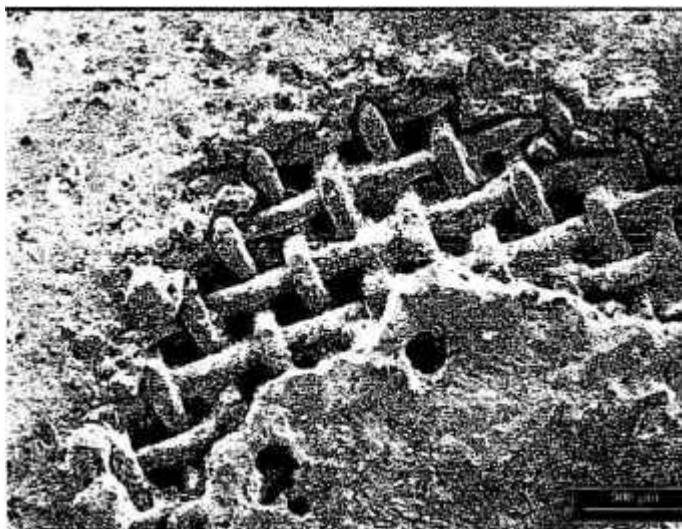
dificultando na resposta e o retorno do sinal elétrico à linha base; b) causa uma decomposição do sal, após a fusão térmica, a subprodutos, tal como o HF por exemplo, que pode interferir na resposta; e c) necessita de aproximadamente 100 g de sal por experiência e alta temperatura para a fusão. Além dessas desvantagens, há a necessidade de uma montagem especial para canalizar o gás e evitar sua perda, para o ambiente.

Procurou-se métodos mais práticos para a produção de  $F_2$ , como a eletrólise de uma pastilha de AgF, contida entre dois eletrodos de tela de aço [3.6]. A micrografia da superfície da pastilha, feita por microscopia eletrônica de varredura, pode ser vista na **Figura 3.39**.

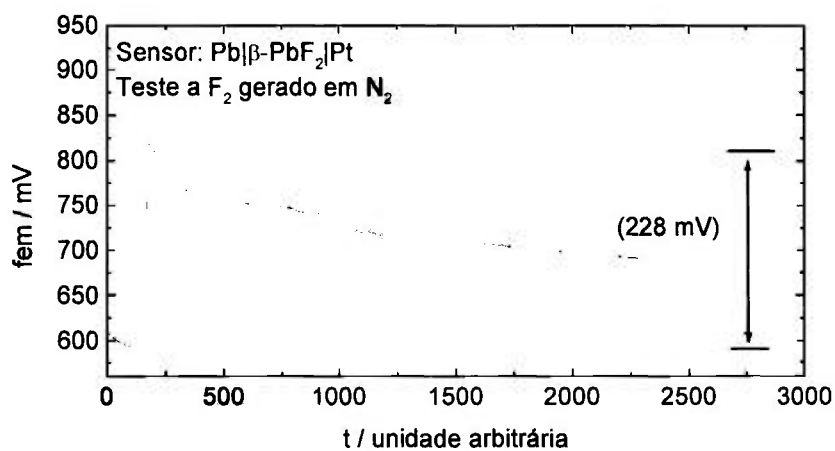


**Figura 3.38:** Resposta do sensor **aço (tela)| $LaF_3 + \alpha-PbF_2$ | $\beta-PbF_2$ |aço (tela)** em presença de  $F_2$  gerado pela decomposição eletrolítica do sal  $KHF_2$ .

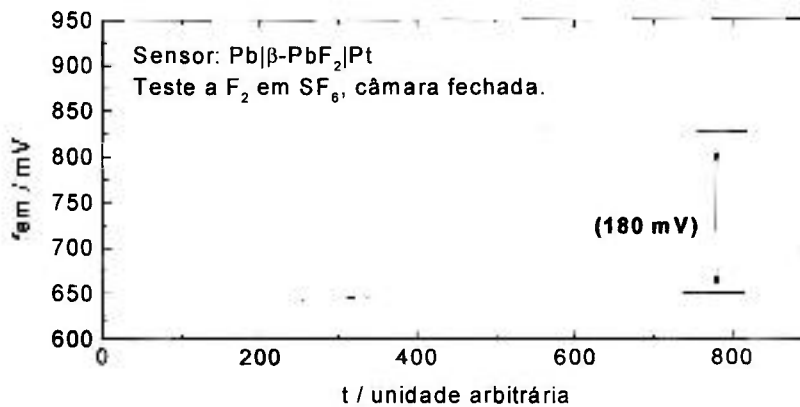
O sensor **Pb| $\beta-PbF_2$ |Pt**, **Figura 2.14**, foi usado na detecção de flúor proveniente da decomposição eletrolítica da pastilha de AgF, sob  $N_2$  (**Figura 3.40**) e em uma câmara fechada com  $SF_6$ , **Figura 3.41**. A alteração da *fem* e a presença de prata metálica depositada sobre a tela de aço inoxidável, verificada por M.E.V. e pela análise da microrregião por energia dispersiva, confirmam a produção de  $F_2$ . A **Figura 3.42** mostra depósitos de prata metálica sobre o aço, com aparência de escamas esbranquiçadas.



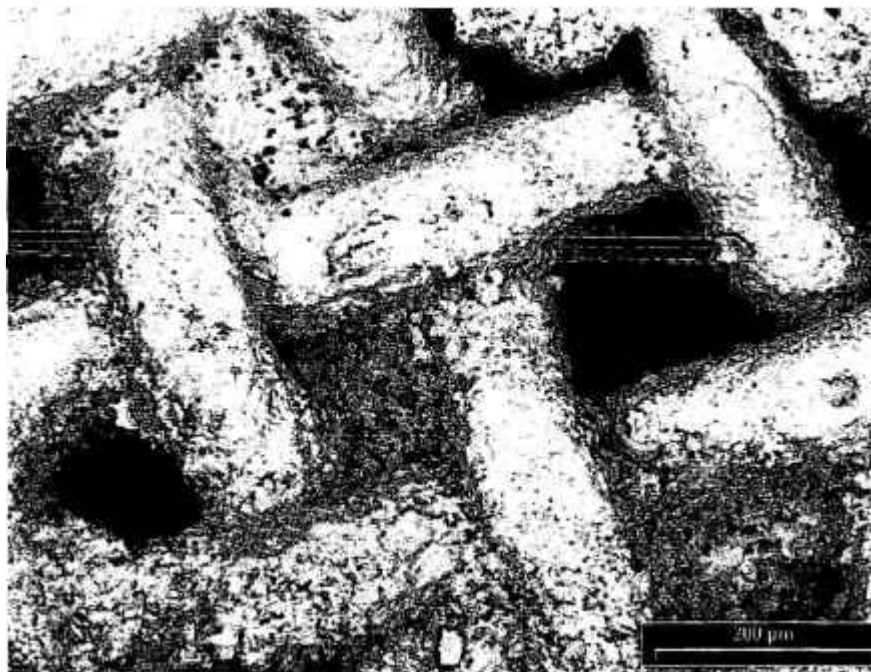
**Figura 3.39:** Micrografia da superfície da pastilha de AgF após eletrólise. Ampliação de 37 vezes.



**Figura 3.40:** Resposta do sensor **Pb|β-PbF<sub>2</sub>|Pt** em presença de F<sub>2</sub> gerado pela decomposição eletrolítica do AgF, em N<sub>2</sub>.



**Figura 3.41:** Resposta do sensor **Pb|β-PbF<sub>2</sub>|Pt** em presença de F<sub>2</sub> gerado pela decomposição eletrolítica de AgF, em SF<sub>6</sub>.



**Figura 3.42:** Micrografia da superfície da tela de aço inoxidável da pastilha de AgF, após eletrólise. Ampliação de 150 vezes.

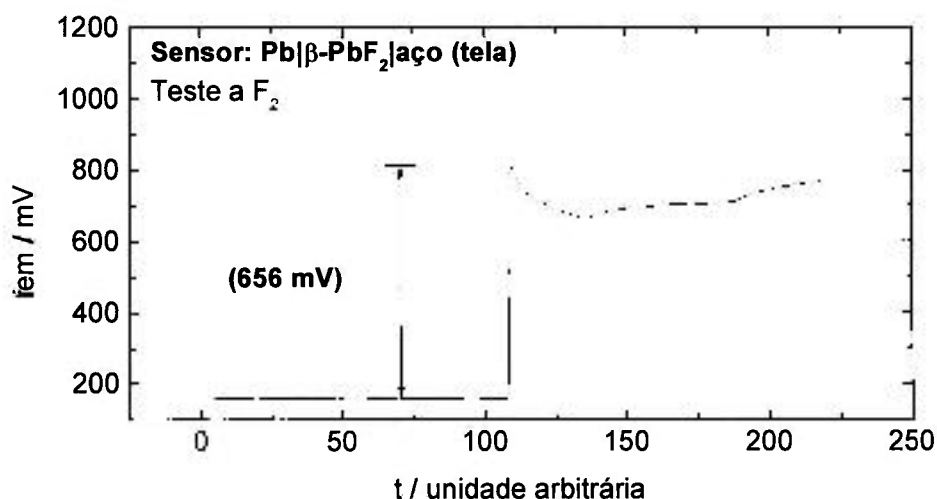
As *fems* dos sensores com o eletrólito sólido  $\beta\text{-PbF}_2\text{-ptfe}$  foram maiores em presença de  $\text{F}_2$  do que em HF difundidos tanto em ar atmosférico quanto em  $\text{N}_2$  e  $\text{SF}_6$ . Ambos os gases são subprodutos da degradação de  $\text{SF}_6$  e de difícil análise, pela alta reatividade com outros materiais do ambiente [1.16-1.18]. É recomendável a análise de HF como subproduto da decomposição de  $\text{SF}_6$  durante operações normais, manutenções, nas subestações isoladas a gás  $\text{SF}_6$  [3.9].

Trocando a tela de platina por uma tela de aço inoxidável numa célula do tipo  $\text{Pb}[\beta\text{-PbF}_2|\text{aço (tela)}$ , a variação da *fem* devida a alterações na concentração do  $\text{F}_2$  no meio também foi intensa, conforme é mostrado na **Figura 3.43**. Por ser de simples conformação, menor custo e dar bom sinal elétrico na presença de  $\text{F}_2$ , esta célula parece ser uma alternativa viável como sensor de  $\text{F}_2$  e detector de HF na temperatura e atmosfera ambientes e um bom indicador da presença destes subprodutos em  $\text{SF}_6$ , objetivo deste trabalho. O modelo adotado para este tipo de sensor foi o modelo 1 da **Figura 2.9**, cujo desenho esquemático está representado na **Figura 2.10**. A vantagem da aplicação deste modelo é que, após a vida útil do sensor, pode-se trocar a

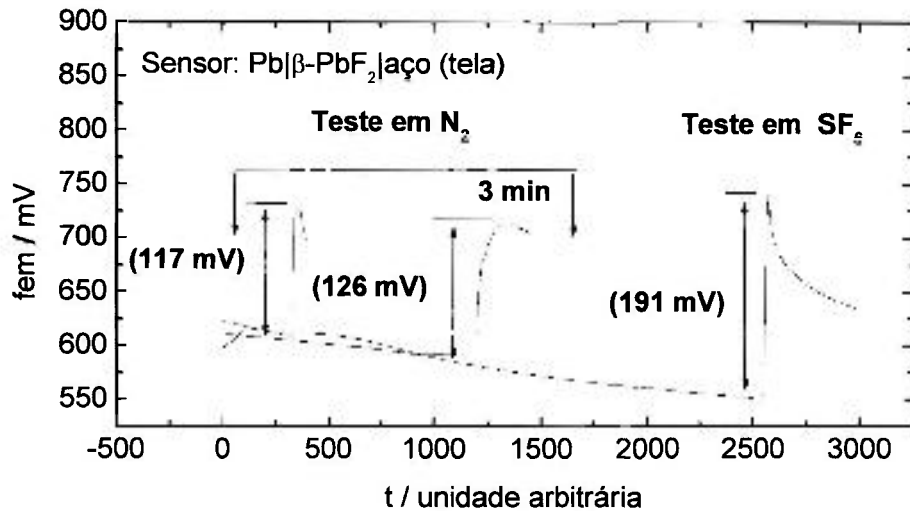
pastilha do eletrólito sólido, contendo o eletrodo de referência, ou seja, se o dispositivo elétrico do sensor permitir ajuste da *fem*, este projeto pode funcionar como um sistema de refil.

Na decomposição térmica do  $\text{SF}_6$  em câmara fechada e com resistência de Pt aquecida ao rubro, a magnitude da *fem* do sensor foi alterada. Para verificar se essa resposta não estava relacionada com uma possível variação térmica dos eletrodos, além dos subprodutos gerados, testes similares foram efetuados na câmara com  $\text{N}_2$ . A resposta do sensor ao teste em  $\text{SF}_6$  foi mais intensa do que em  $\text{N}_2$ , mesmo variando-se o tempo de permanência da resistência aquecida ao rubro em presença de  $\text{N}_2$ , **Figura 3.44**. A variação do sinal do sensor em  $\text{N}_2$  e  $\text{SF}_6$ , cerca de 60 mV, pode estar relacionada com a geração de subprodutos, tais como  $\text{F}_2$  e HF.

Todas as células eletrolíticas testadas mostraram uma lenta recuperação do sinal elétrico da linha de base.



**Figura 3.43:** Resposta do sensor  $\text{Pb}|\beta\text{-PbF}_2|\text{aço (tela)}$  em presença de  $\text{F}_2$  gerado pela decomposição eletrolítica de  $\text{AgF}$  em atmosfera ambiente.

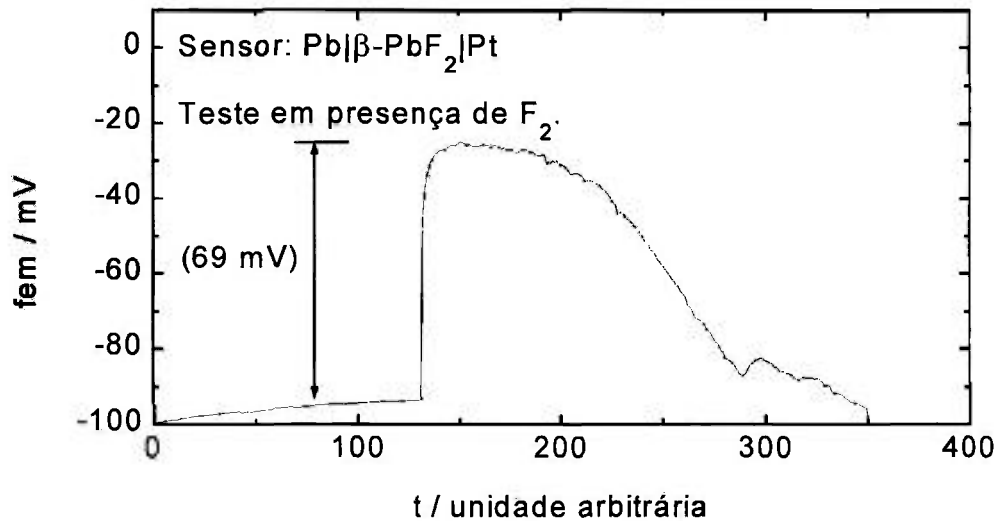


**Figura 3.44:** Resposta do sensor  $\text{Pb}|\beta\text{-PbF}_2|\text{açço (tela)}$  pela decomposição térmica do  $\text{SF}_6$  e teste similar em  $\text{N}_2$ .

### 3.6 Resposta do sensor em função do tempo

A resposta de alguns sensores a  $\text{F}_2$  e HF, foi verificada 6 meses após os primeiros testes realizados na presença destes gases. O objetivo foi avaliar se o sensor ainda apresentava alteração na *fem* (desempenho) e, de uma certa maneira, avaliar a degradação do sensor por reações químicas ocorridas entre os gases, o eletrodo de trabalho e o eletrólito sólido.

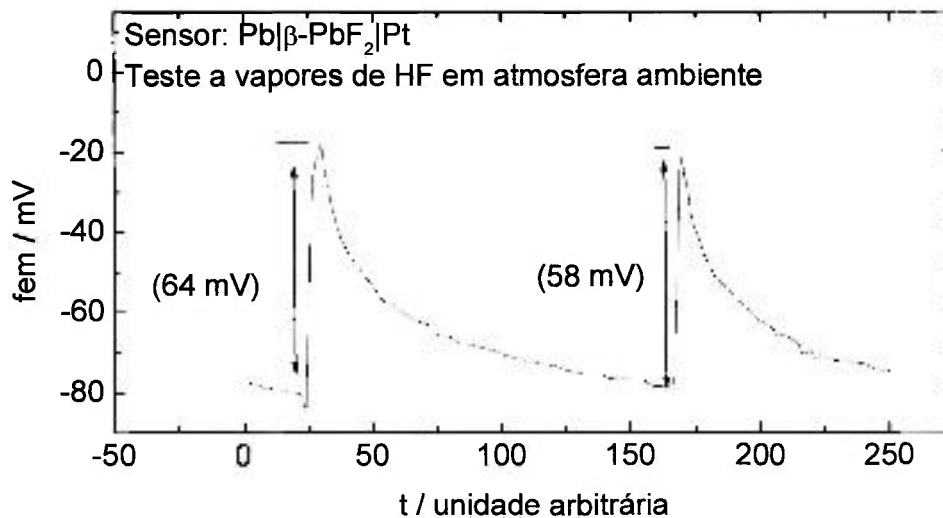
Verificou-se a resposta do sensor  $\text{Pb}|\beta\text{-PbF}_2|\text{Pt}$  em presença de flúor, gerado por eletrólise do sal AgF, em câmara fechada e atmosfera ambiente. A variação da *fem* do sensor pode ser vista na **Figura 3.45**. Observa-se, comparando esse resultado com os das **Figura 3.40** e **3.41** que o sensor ainda apresenta um bom desempenho.



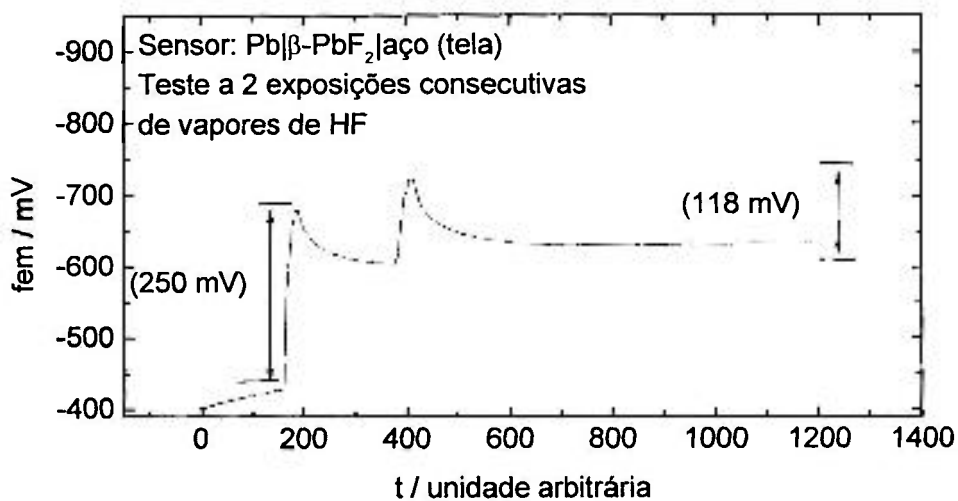
**Figura 3.45:** Resposta do sensor  $\text{Pb}|\beta\text{-PbF}_2|\text{Pt}$  a  $\text{F}_2$  na atmosfera ambiente. Desempenho após 6 meses da fabricação do sensor.

Sob duas exposições consecutivas a vapores de HF em atmosfera ambiente, a resposta do sensor pode ser vista na **Figura 3.46**.

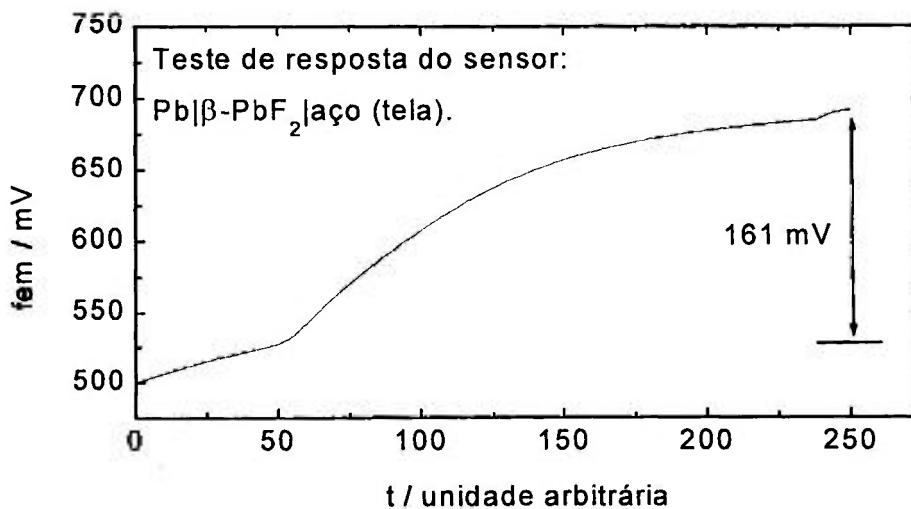
Para o sensor com célula eletroquímica  $\text{Pb}|\beta\text{-PbF}_2|\text{aço}$  (tela) na presença de vapores de HF e  $\text{F}_2$ , as *fems* podem ser vistas nas **Figuras 3.47** e **3.48**, respectivamente.



**Figura 3.46:** Resposta do sensor  $\text{Pb}|\beta\text{-PbF}_2|\text{Pt}$  a injeções consecutivas de vapores de HF em atmosfera ambiente. Teste 6 meses após a fabricação do sensor.



**Figura 3.47:** Resposta do sensor  $\text{Pb}|\beta\text{-PbF}_2|\text{aço (tela)}$  a injeções consecutivas de vapores de HF em atmosfera ambiente. Teste 6 meses após a fabricação do sensor.



**Figura 3.48:** Resposta do sensor  $\text{Pb}|\beta\text{-PbF}_2|\text{aço (tela)}$  a  $\text{F}_2$  gerado por decomposição eletrolítica do sal  $\text{AgF}$  em atmosfera ambiente. Teste 6 meses após a fabricação do sensor.

## 4. CONCLUSÕES

A transição de fase  $\alpha\text{-PbF}_2 \Rightarrow \beta\text{-PbF}_2$  é melhor visualizada pelo diagrama de Bode quando eletrólitos sólidos de  $\text{PbF}_2$  são caracterizados eletricamente por meio de espectroscopia de impedância.

Uma transição parcial de fase  $\alpha\text{-PbF}_2 \Rightarrow \beta\text{-PbF}_2$  e a coexistência de ambas fases foram comprovadas por meio de difratometria de raios X para pressões de compactação de 74 MPa a ~ 500 MPa.

Foi elaborado um roteiro experimental, baseado nos diagramas de Bode, de Nyquist e de  $\Phi \times \log |Z|$ , para a avaliação de componentes de circuitos elétricos equivalentes de sistemas físicos.

O processamento de  $\text{PbF}_2$  com *ptfe* possibilitou a construção de dispositivos sensores sem as trincas que geralmente ocorrem durante a transição térmica  $\alpha\text{-PbF}_2 \Rightarrow \beta\text{-PbF}_2$ ;

Foram desenvolvidos programas originais de computador para:

- 1) a operação de eletrômetros programáveis, que permitem a coleta, o armazenamento e a visualização gráfica em tempo real da *fem* do dispositivo sensor;
- 2) a coleta de dados do sistema de medida de impedância e a simulação de dados de circuitos elétricos equivalentes. O modo interativo da tela do programa permitiu a visualização rápida do circuito elétrico equivalente e dos erros da simulação.

São apresentados um roteiro para a síntese e a caracterização do eletrólito sólido  $\text{PbF}_2$  e projetos para a construção de dispositivos sensores para  $\text{F}_2$  e detectores de HF, gases provenientes da decomposição de  $\text{SF}_6$ . As principais conclusões relativas aos sensores estudados são:

- a célula do tipo  $\text{Ag} | \beta\text{-PbF}_2 | \alpha\text{-PbF}_2 + \text{AgF} | \text{Ag}$  apresenta resposta significativa a HF e desprezível para  $\text{O}_2$ , ar e  $\text{SF}_6$ . Sensores construídos com esta célula podem ser usados para detectar HF nas atmosferas ambiente e de  $\text{SF}_6$ ;
- a célula  $\text{Ag} | \beta\text{-PbF}_2 | \text{AgF} | \text{Ag}$  é sensível à variação na pressão parcial de HF em  $\text{SF}_6$ ;
- a célula  $\text{Ag} | \beta\text{-PbF}_2 | \text{LaF}_3 | \text{Ag}$  apresenta melhor resposta a HF e  $\text{F}_2$  relativamente à anterior;
- a célula  $\text{Pb} | \beta\text{-PbF}_2 | \text{Pt}$  apresenta resposta a  $\text{F}_2$  em  $\text{N}_2$  e  $\text{SF}_6$ . A resposta a HF é cumulativa; e
- a célula  $\text{Pb} | \beta\text{-PbF}_2 | \text{tela de aço ou Pt}$  apresenta resposta a  $\text{F}_2$  e HF.

Três montagens de célula para sensor são destacadas:

- 1)  $\text{Pb} | \text{compósito } \beta\text{-PbF}_2 + \text{ptfe} | \text{Pt}$ , pela facilidade de montagem e pelas resposta a HF e  $\text{F}_2$ ;
- 2) a que contém  $\text{LaF}_3$  no eletrodo de referência, pela estabilidade do sinal; e
- 3) a com tela de aço inoxidável no eletrodo de medida ou trabalho, pelo baixo custo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1.1] ICHINOSE, N. Ceramic sensors in the microprocessor industry. **High Tech Ceramics**. Elsevier Science (1987) 95-104
- [1.2] KOBAYASHI, H. Development process for automotive sensors. **Sensors and Actuators**, 19 (1989) 415-426
- [1.3] BUCK, R. P. Expanding technology for sensor design and fabrication. **Electrochimica Acta**, 36, 2 (1991) 243-251
- [1.4] ICHINOSE, N.; TANAKA, Y. Preparation and humidity-sensitive characteristics of fluorapatite compounds. **Sensors and Materials**, 2 (1988) 073-081
- [1.5] CHANDRA, S.; HASHMI, S. A. Humidity sensor using a proton conductor ammonium paratungstate pentahydrate (APT.5H<sub>2</sub>O). **Solid State Ionics**, 40/41 (1990) 460-462
- [1.6] MAIER, J.; LAUER, U.; GÖPEL, W. Gas sensitivity of AgCl interfaces. **Solid State Ionics**, 40/41 (1990) 463-467
- [1.7] MENNE, A.; WEPPNER, W. Selectivity, response time and chemical aspects of gas sensitive AgCl layers for gas sensors. **Solid States Ionics**, 40/41 (1990) 468-471
- [1.8] MUTO, S.; ANDO, A.; OCHIAI, T.; ITO, H.; SAWADA, H.; TANAKA, A. Simple gas sensor using dye-doped plastic fibers. **Japan. J. Appl. Phys.**, 28, 1 (1989) 125-127
- [1.9] YASUDA, A.; YAMAGA, N.; DOI, K.; FUJIOKA, T.; KUSANAGI, S. Electrochemical characteristics of the planar electrochemical carbon monoxide sensor with a perfluorosulfonate ionomer film. **Solid State Ionics**, 40/41 (1990) 476-479
- [1.10] NAGASHIMA, K.; HOB0, T. Electrochemical gas sensor using PEO electrolyte. **Solid State Ionics**, 40/41 (1990) 480-482
- [1.11] WEIMAR, I.; SCHIERBAUM, K. D.; GÖPEL, W. Pattern recognition methods for gas mixture analysis: application to sensor arrays based upon SnO<sub>2</sub>. **Sensors and Actuators**, B1 (1990) 93-96

- [1.12] JANATA, J. Chemical sensors. **Anal. Chem.**, 62 (1990) 33R-44R
- [1.13] BROSANAN, D. A. Technology and regulatory consequences of fluorine emissions in ceramic manufacturing. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, 71, 12 (1994) 1798-1802
- [1.14] HANSEN, L. Dry Scrubbing-controls kiln emissions. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, 73, 7 (1994) 60-63
- [1.15] ICHINOSE, N. **Introduction to fine ceramics**: Applications in engineering. John Wiley & Sons. Great Britain, 1987. 160p
- [1.16] KUSUMOTO, S.; ITOH, S.; TSUCHIYA, Y.; MUKAE, H.; MATSUDA, S.; TAKAHASHI, K. Diagnostic technique of gas insulated substation by partial discharge detection. **IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems**, Pas-99, 4 (1980) 1456-1462.
- [1.17] MAUTHE, G.; PETTERSSON, K. Handling of SF<sub>6</sub> and its decomposition products in gas insulated switchgear (GIS). **ELECTRA**, 136 (1991) 69-89
- [1.18] BAKER, A.; DETHLEFSEN, R.; DODDS, J.; OSWALT, N.; VOUIROS, P. Study of arc by-products in gas-insulated equipment. **Electrical Power Research Institute**, California. Research Project 1204-1, 1980.
- [1.19] PRADAYROL, C.; CASANOVAS, A. M.; DEHARO, I.; GUELFUCCI, J. P.; CASANOVAS, J. Absorption coefficients of SF<sub>6</sub>, SF<sub>4</sub>, and SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> in the vacuum ultraviolet. **J. Phys.** III, 6 (1996) 603-612
- [1.20] WITTLE, J. K.; HOUSTON, J. M.; CARLSON, G. J.; DAVIS, W. D.; ITANI, A. M.; JEWELL, J. G.; PERRY, M.P.; RAUTENBERG, T. H. Fault detection sensors for gas-insulated equipment. **Electrical Power Research Institute**, California. Research Project 1360-2, 1982.
- [1.21] FOULETIER, J.; FRANCO, J. I.; WALSÖE DE RECA, N. E. Sensores de gases. **Industria Y Quimica**, 299, 2 (1990) 17-28
- [1.22] FOULETIER, J.; PELLOUX, A. Analyse des gaz par voie électrochimique. **RGE**, 3 (1992) 60-67

- [1.23] FOULETIER, J. Capteurs pour gaz a base de céramiques. **Ann. Chim. Fr.**, 20 (1995) 461-468
- [1.24] LUCAT, C. **Recherche de nouveaux conducteurs ioniques fluorés. Corrélations entre propriétés électriques et structurales.** Thèse Docteur D'État ès Sciences , L'Université de Bordeaux I, 1980
- [1.25] FABRY, P.; SIEBERT, E. Les céramiques conductrices ioniques dans les capteurs électrochimiques de type potentiométrique. **L'Industrie Céramique**, 12, 866 (1991) 800-866
- [1.26] FOULETIER, J. Gas analysis with potentiometric sensors. A review. **Sensors and Actuators**, 3 (1982/83) 295-314
- [1.27] DEPORTES, C.; DUCLOT, M.; FABRY, P.; FOULETIER, J.; HAMMOU A.; KLEITZ, M.; SIEBERT, E.; SOUQUET, J.-L. **Electrochimie des solides.** Presses Universitaires, Grenoble, France, 1994. 437p
- [1.28] SIEBERT, E. **Capteur potentiométrique à oxygène fonctionnant à température inférieure à 200 °C.** Thèse Docteur D'État ès Sciences , L'Université Scientifique & Médicaux de Grenoble, França, 1983.
- [1.29] SBERVEGLIERI, G.; GROPELLI, S.; NELLI, P.; LANTTO, V.; TORVELA, H.; ROMPPAINEN, P.; LEPPÄVUORI, S. Response to nitric oxide of thin and thick SnO<sub>2</sub> films containing trivalent additives. **Sensors and Actuators**, B1, (1990) 79-82
- [1.30] MATSUSHIMA, S.; TERAOKA, Y.; MIURA, N.; YAMAZOE, N. Electronic interaction between metal additives and tin dioxide in tin-dioxide based gas sensors. **Japan. J. Appl. Phys.**, 27, 10 (1988) 1798-1802
- [1.31] LEE, D D.; CHUNG, W. Y. Gas-sensing characteristics of SnO<sub>2-x</sub> thin film with added Pt fabricated by the dipping method. **Sensors and Actuators**, 20 (1989) 301-305

- [1.32] XU, D. L.; TANG, S. H.; XU, J. F. The effect of doping methods on gas sensing properties of tin oxide film. **Proceedings of The Fourth International Meeting on Chemical Sensors**. Japan, 1992. 40-43
- [1.33] FUKUI, K.; KOMATSU, K. H<sub>2</sub> gas sensor of sintered SnO<sub>2</sub>. **Proceedings of The International Meeting on Chemical Sensors**. Fukuoka, Japan, 1983. 52-56
- [1.34] KOMORI, N.; SAKAI, S.; KOMATSU, K. Sintered SnO<sub>2</sub> sensor for methane. **Proceedings of The International Meeting on Chemical Sensors**. Fukuoka, Japan, 1983. 57-61
- [1.35] GARCIA, C. M.; BERG, E. F.; SOUZA, G. P de; PORTELLA, K. F.; ANTUNES, S. R. M. Caracterização de SnO<sub>2</sub> dopado com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para sensores de gases. *in*: **Seminário de Materiais no Setor Elétrico**, SEMEL, V. Curitiba, 18-21 ago. 1996. Anais. 2v. p. 418-424
- [1.36] SEMANCIK, S.; FRYBERGER, T. B. Model studies of SnO<sub>2</sub>-based gas sensors: vacancy defects and Pd additive effects. **Sensors and Actuators**, B1 (1990) 97-102
- [1.37] FERGUS, J. W.; HUL, S. Solid-state barium-vapor detector. **J. Electrochem. Soc.**, 142, 8 (1995) L135-L137
- [1.38] KUWANO, J.; ASANO, M.; SHIGEHARA, K.; KATO, M. Ambient temperature solid-state oxygen sensor using fast ion conductors, PbSnF<sub>4</sub> and Ag<sub>6</sub>I<sub>4</sub>WO<sub>4</sub>. **Solid State Ionics**, 40/41 (1990) 472-475
- [1.39] YLILAMMI, M. Thermodynamics of sensors. **Sensors and Actuators**, 18 (1989) 167-178
- [1.40] SALARDENNE, J. Utilisation de matériaux conducteurs de l'ion fluor a la detection de certains gaz. **Le Vide, Couches Minces**, 210, 37 (1982) 51-54

- [1.41] CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE;  
SALARDENNE, J.; PORTIER, J.; COUTURIER, G.; DANTO, Y.;  
HAKAM, A. I.; LUCAT, C.; KLEITZ, M.; COT, L.;  
HAGENMULLER, P. **Dispositif potentiométrique utilisable  
comme capteur pour déterminer la pression d'un gaz.** FR  
Pat. 8014686. 1<sup>er</sup> juillet 1980.
- [1.42] TSENTR NAUCHNO-TEKHNICHESKOGO TVORCHESTVA  
MOLODEZHI <<GALS>>. - SU. SMIRNOV, A. N.; GLUMOV, O.  
V.; SAMUSIK, D. B.; SHAKHOVA, T. I. **Electrolyte solide et  
procédé pour son obtention.** FR Pat. 9010197. 9 août. 1990.
- [1.43] AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA RECHERCHE  
(ANVAR); DANTO, Y; PISTRE, J. D.; SMUTEK, P.;  
SALARDENNE, J.; LUCAT, C.; REAU, J. M.; PORTIER, J.;  
HAGENMULLER, P. **Conducteurs anioniques fluorés en  
couches minces, leur fabrication et leurs applications  
électrochimiques.** FR Pat. 7728113. 16 sept 1977.
- [1.44] MITSUBISHI ELECTRIC CORP. SHIRO, Y.; TAKEO, Y.; HIROSHI,  
M.; KATSUMI, M. **Gas sensor.** Japan Pat. 06288974 A, 18 oct.  
1994.
- [1.45] VASILIEV, A. A.; GODOVSKI, D. Y.; BEZMELNITSYN, V.N.;  
GAZKOV, V. S. F<sup>-</sup>-ion conducting composite material for  
chemical sensors based on LaF<sub>3</sub> and tetrafluoroethylene.  
**Sensors and Actuators B**, 13-14 (1993) 649-652
- [1.46] BEAUDOIN R.; MÉNARD, H. Étude des complexes fluorés et  
chlorés du plomb dans les mélanges eau-HF. **Can. J. Chem.**, 65  
(1987) 528-533
- [1.47] COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics.  
I. Alternating current characteristics. **J. Chem. Phys.**, 9 (1941)  
341-351
- [1.48] BAUERLE, J. E., Study of solid electrolyte polarization by a complex  
admittance method. **J. Phys.Chem. Sol.**, 30 (1969) 2657-2670

- [1.49] MACDONALD, J.R., Simplified impedance/ frequency-response results for intrinsically conducting solids and liquids. **J. Chem. Phys.**, 61, 10 (1974) 3977-3997
- [1.50] RAISTRICK, I. D.; HO, C.; HU, Y. W.; HUGGINS, R. A. Ionic conductivity and electrode effects on  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. **J. Electroanal. Chem.**, 77 (1977) 319-337
- [1.51] FRANCESCHETTI, D. R.; SCHOONMAN, J.; MACDONALD, J. R. The small-signal a. c. response of  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. **Solid State Ionics**, 5 (1981) 617-620
- [1.52] MACDONALD, J.R.; SCHOONMAN, J.; LEHNEN, A. P. Three dimensional perspective plotting and fitting of imittance data. **Solid State Ionics**, 5 (1981) 137-140
- [1.53] WANG, J. C. Realizations of generalized Warburg impedance with RC ladder networks and transmission lines. **J. Electrochem. Soc.**, 134, 8 (1987) 1915-1920
- [1.54] MULDER, W. H.; SLUYTERS, J. H. An explanation of depressed semi-circular arcs in impedance plots for irreversible electrode reactions. **Electrochimica Acta**, 13, 1 (1988) 303-310
- [1.55] IRVINE, J. T. S.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. **Adv. Mater.**, 2, 3 (1990) 132-138
- [1.56] GABRIELLI, C. Use and applications of electrochemical impedance techniques. Schlumberger Technologies, **Technical Report**. PN 128600013, Issue A. England, 1990.
- [1.57] FLETCHER, J. G.; WEST, A. R.; IRVINE, J. T. S. The a. c. impedance response of the physical interface between yttria-stabilized zirconia and YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>. **J. Electrochem. Soc.**, 142, 8 (1995) 2650-2654
- [1.58] BONNE, R. W.; SCHOONMAN, J. Complex admittance study of  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> single crystals. **Solid State Comm.**, 18 (1976) 1005-1007

- [1.59] KENNEDY, J. H.; MILES, R. C.; HUNTER, J. Solid electrolyte properties and crystal forms of lead fluoride. **J. Electrochem. Soc.**, 120, 11 (1973) 1441-1446
- [1.60] JONES, D. A. Growth of lead fluoride crystals from the melt. **Proc. Phys. Soc.**, 65B (1955) 165-170
- [1.61] SCHOONMAN, J.; DIRKSEN, G. J.; BLASSE, G. Anisotropic conductivity of PbFCl. **J. Sol. State Chem.**, 7 (1973) 245-249
- [1.62] RÉAU, J. M.; LUCAT, C.; PORTIER, J.; HAGENMULLER, P.; COT, L.; VILMINOT, S. Etude des proprietes structurales et electriques d'un nouveau conducteur anionique. **Mat. Res. Bull.**, 13 (1978) 877-882
- [1.63] KUDO, T.; FUEKI, K. Solid State Ionics. **Kodansha**. Tokyo, 1990. 241p
- [1.64] DERRINGTON, C. E.; O'KEEFFE, M. Anion conductivity and disorder in lead fluoride. **Nature**, 246 (1973) 44-46
- [1.65] BOYCE, J. B.; HUBERMAN, B. A. Superionic conductors: transitions, structures, dynamics. **Phys. Rep.**, 51, 4 (1989) 189-265
- [1.66] SEKAR, P.; HARIDASAN, T. M. Debye-waller factors of ions near isolated anion point defects in  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. **Phil. Mag. A.**, 59, 2 (1989) 313-319
- [1.67] CATLOW, C. R. A.; COMINS, J. D.; GERMANO, F. A.; HARLEY, R. T.; HAYES, W. Brillouin scattering and theoretical studies of high-temperature disorder in fluorite crystals. **J. Phys. C.: Solid State Phys.**, 11 (1978) 3197-3212
- [1.68] KOSACKI, I. Anion disordering and band structure of PbF<sub>2</sub> superionic crystals. **Solid State Ionics**, 28-30 (1988) 449-451
- [1.69] PALCHOU DHURI, S.; BICHILE, G. K. Dielectric and electrical conductivity studies in  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. **Solid State Comm.**, 69, 3 (1989) 271-275

- [1.70] MAKUR, M.; GHOSH, S., Liquid-like defects in superionic fluorites. **Pramāna-J.Phys.**, 35, 2 (1990) 151-157
- [1.71] AURORA, T. S.; PEDERSON, D. O.; DAY, S. M. Analysis of thermal variation of length and refractive index of lead fluoride to study its optical properties. **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.**, 172 (1990) 295-300
- [1.72] MAKUR, M.; GHOSH, S. Acoustic absorption in superionic  $\text{PbF}_2$  across transition temperature. **Pramāna-J.Phys.**, 37, 6 (1991) 505-511
- [1.73] GOFF, J. P.; HAYES, W.; HULL, S.; HUTCHINGS, M. T. Neutron powder diffraction study of the fast-ion transition and specific heat anomaly in  $\beta$ -lead fluoride. **J. Phys.: Condens. Matter**, 3 (1991) 3677-3687
- [1.74] MAKUR, M.; GHOSH, S. Dielectric properties of superionic lead fluoride. **Pramāna-J.Phys.**, 36, 4 (1991) 393-398
- [1.75] ITO, Y.; KOTO, K.; YOSHIKADO, S.; OHACHI, T.; KANAMARU, F.; MUKOYAMA, T. Variable-temperature X-ray diffraction analysis of the behavior of the mobile fluorine ions in a superionic conductor,  $\beta$ - $\text{PbF}_2$ . **J. Sol. State Chem.**, 95 (1991) 94-98
- [1.76] BENENSON, R. E.; ROTH, W. L.; GIBSON, W. M.; DAUDIN, B.; DUBUS, M.; JONES, C. C.; GUGGENHEIM, H. Investigation of the phase transition in lead fluoride by proton channeling. **Phys. Rev B**, 44, 13 (1991) 6663-6673
- [1.77] EICKEN, J.; GUNSSER, W.; CHERNOV, S. V.; GLUMOV, A. V.; MURIN, I. V. Electrical and EPR studies of heterovalent solid solutions based on superionic  $\beta$ - $\text{PbF}_2$ . **Solid State Ionics**, 53/56 (1992) 843-848
- [1.78] TATENO, J.; MASAKI, N. Dielectric anomaly at the superionic phase transition in  $\text{PbF}_2$ . **Solid State Ionics**, 51 (1992) 75-78

- [1.79] KOSACKI, I.; EDDRIEF, M.; JULIEN, C.; BALKANSKI, M. Studies of cation-anion interaction and lattice disordering in  $\text{PbF}_2$  superionic crystals. **Mat. Sci. Eng.**, B15 (1992) 67-69
- [1.80] KOSACKI, I.; ZALIBOWSKI, K. Polarization phenomena in  $\text{PbF}_2$  superionic crystals. **Phys. Stat. Sol.** 108, (1988) 765-770
- [1.81] MEIJERINK, A.; WRIGHT, J. C. Defect dynamics in superionic  $\text{PbF}_2:\text{Eu}^{3+}$ . **Phys. Rev. B**, 47, 6 (1993) 2970-2979
- [1.82] DERRINGTON, C. E.; NAVROTSKY, A.; O'KEEFFE, M. High temperature heat content and diffuse transition of lead fluoride. **Solid State Comm.**, 18 (1976) 47-49
- [1.83] SAMARA, G. A. Pressure and temperature dependences of the ionic conductivities of cubic and orthorhombic lead fluoride ( $\text{PbF}_2$ ). **J. Phys. Chem. Sol.**, 40 (1979) 509-522
- [1.84] LIANG, C.C.; JOSHI, A. V. Conduction characteristics of polycrystalline lead fluoride. **J. Electrochem. Soc.**, 122, 4 (1975) 466-470
- [1.85] SATO, H. Some theoretical aspects of solid electrolytes. *in: Solid Electrolytes*, c2, Springer-Verlag Berlin, Heiderberg. New York, 1977. 3-37
- [1.86] SCHOONMAN, J.; KORTEWEG, G. A.; BONNE, R. W. Ionic and electronic conduction in  $\beta\text{-PbF}_2$ . **Solid State Comm.**, 16 (1975) 9-11
- [1.87] JOSHI, A. V.; LIANG, C. C. The electronic conductivity of lead fluoride and the d. c. polarization theory. **J. Phys. Chem. Sol.**, 36 (1975) 927-930
- [1.88] KENNEDY, J. H.; MILES, R. C. Ionic conductivity of doped beta-lead fluoride. **J. Electrochem. Soc.**, 123, 11 (1976) 47-51
- [1.89] SCHOONMAN, J.; EBERT, L.B.; HSIEH, C. H.; HUGGINS, R. A. Ionic motion in  $\beta\text{-PbF}_2$ . **J. Appl. Phys.**, 46, 7 (1975) 2873-2876
- [1.90] BONNE, R. W.; SCHOONMAN, J. The ionic conductivity of beta lead fluoride. **J. Electrochem. Soc.**, 124, 1 (1977) 28-35

- [1.91] BONNE, R. W.; SCHOONMAN, J. Electrode processes of lead halides. Part 2:  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. **J. Electrochem. Soc.**, 125, 10 (1978) 1628-1632
- [1.92] FANG, W. C.; RAPP, R. A. The electrical conductivity of  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. **J. Electrochem. Soc.**, 125, 5 (1978) 683-687
- [1.93] BILLMEYER JR., F. W. **Ciencia de los polímeros**. Editorial Reverté, Spain, 1971. 591p
- [1.94] PORTELLA, K.F.; GARCIA, C. M.; MUCCILLO, R.; Síntese e caracterização elétrica de eletrólitos sólidos cerâmicos de PbF<sub>2</sub>. *in*: **Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 38. Anais. Blumenau, 18-21 jun. 1994. 3v. p. 939-944
- [1.95] PORTELLA, K. F.; GARCIA, C. M.; SOUZA, G. P. de; PORTO, M. S.; MUCCILLO, R. Projeto sensores: estudos e potencialidades dos sensores de gases. Emprego no setor elétrico. *in*: **Seminário de Materiais no Setor Elétrico**, SEMEL, IV. Curitiba, 15-18 ago. 1994. Anais. 1v. p. 761-767
- [1.96] PORTELLA, K. F.; GARCIA, C. M.; SOUZA, G. P. de; MUCCILLO, R. Interpretação do diagrama de impedância complexa da célula C| $\alpha$ -PbF<sub>2</sub>|C. *in*: **Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 17. Caxambu, MG, 1994.
- [1.97] PORTELLA, K. F.; GARCIA, C. M.; SOUZA, G. P. de; MUCCILLO, R. Estudo da transformação de fase ortorrômbica-cúbica em cerâmicas de PbF<sub>2</sub> por espectroscopia de impedância. *in*: **Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 39. Águas de Lindóia, 10-13 jun. 1995.
- [1.98] PORTELLA, K. F.; GARCIA, C. M.; SOUZA, G. P. de; MUCCILLO, R. Contribucion al estudio de la transformacion de fase  $\alpha \rightarrow \beta$  (ortorrômbica a cubica) en PbF<sub>2</sub>. **First Argentina - USA Bilateral Symposium on Material Science and Engineering - FAUSASMAT 95**, Argentina, 1995.

- [1.99] GARCIA, C. M.; PORTELLA, K. F.; SOUZA, G. P. de. Simulação de medições de impedância eletroquímica. *in*: **Seminário de Materiais no Setor Elétrico**, SEMEL, V. Curitiba, 18-21 ago. 1996. Anais. 2v. p. 927-934
- [1.100] PORTELLA, K. F.; GARCIA, C. M.; SOUZA, G. P. de; BARON, O.; MUCCILLO, R. Estudo das características físico-químicas de  $\text{PbF}_2$  para utilização como sensor de gás flúor. *in*: **Seminário de Materiais no Setor Elétrico**, SEMEL, V. Curitiba, 18-21 ago. 1996. Anais. 2v. p.425-430
- [1.101] PORTELLA, K. F.; GARCIA, C. M.; SOUZA, G. P. de; BARON, O.; MUCCILLO, R. CANTÃO, M. P. Estudo do comportamento eletroquímico de células  $\text{Pt}|\text{PbF}_2|\text{Pt}$  por espectroscopia de impedância. *in*: **Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, SIBEE, X**. Anais. São Carlos, 27-30 out. 1996. 1v. p. 40-42
- [1.102] GARCIA, C. M.; PORTELLA, K. F.; SOUZA, G. P. de, Simulação de medições de impedância eletroquímica. *in*: **Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, SIBEE, X**. Anais. São Carlos, 27-30 out. 1996. 1v. p. 466-468
- [1.103] PORTELLA, K. F.; GARCIA, C. M.; SOUZA, G. P. de; MUCCILLO, R. Projeto, montagem e testes de um sensor eletroquímico com  $\beta\text{-PbF}_2$  como eletrólito. *in*: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, CBECIMAT, 12**. Anais. Águas de Lindóia, 8-11 dez. 1996. 3v. p. 117-120
- [1.104] DICKENS, M. H.; HAYES, W.; HUTCHINGS, M. T.; SMITH, C. Investigation of anion disorder in  $\text{PbF}_2$  at high temperatures by neutron diffraction. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 15 (1982) 4043-4060

- [2.1] BARON, O; GARCIA, C. M. "Construção de uma célula para produção de F<sub>2</sub> a nível de laboratório". **Relatório de atividades**. Iniciação Tecnológica Industrial. CNPq/RHAE, Proc. Ind. 160347/94-71996.
- [3.1] CUTLER, I. B., Active Powders. **IN: ONODA JR, G.Y.; HENCH, L. L. Ceramic processing before firing**. John Wiley & Sons, USA, (1978). 21-30
- [3.2] KOSACKI, I.; ZALIBOWSKI, K. Dielectric properties of superionic lead fluoride. **Acta Phys. Pol.**, A73 (1988) 403 apud MAKUR, M.; GHOSH, S. **Pramāna-J. Phys.**, 4, 36 (1991) 393-398.
- [3.3] OWENS, B. B.; OXLEY, J. E.; SAMMELLS, A. F. Applications of Halogenide Solid Electrolytes. In: **GELLER, S. Solid Electrolytes**. Springer-Verlag, New York, N.Y. (1977). 41-64
- [3.4] SCHOONMAN, J.; STIL, L. J.; MACDONALD, J. R.; FRANCESCHETTI, D. R. Interfacial phenomena of some fluorites. **Solid State Ionics**, 3,4 (1981) 365-371
- [3.5] QIAN, S. Y.; CONWAY, B. E. On the origins of cathode hyperpolarization effects in electrolytic fluorine production from KF.2HF melts. **J. Appl. Electrochem.**, 24 (1994) 195-200
- [3.6] DENNIS, L. M.; VEEDER, J. M. ; ROCHOW, E.G. The preparation of fluorine by electrolysis. **J. Am. Chem. Soc.**, 53 (1931) 3263-3270
- [3.7] GLEMSE, O. Inorganic fluorine chemistry. **J. Fluorine Chem.**, 33 (1986) 45-69
- [3.8] DIDES F., M.; PADILLA S. Celda electrolitica de facil construccion para la produccion de fluor elemental. **U. Nucleotecnica**, 10, 18 (1990) 55-56

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

26

27

28

29

30