



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**IMPLANTAÇÃO DA TÉCNICA POTENCIOMÉTRICA PARA
MEDIDAS *IN SITU* DA SOLUBILIDADE DE ÓXIDOS EM
MEIO DE SAIS FUNDIDOS. ELETRODO INDICADOR
DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA**

GISELE RIBEIRO FELIX

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador:
Dra. Elizabete Jorge Pessine

**São Paulo
1996**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**IMPLANTAÇÃO DA TÉCNICA POTENCIOMÉTRICA PARA MEDIDAS
IN SITU DA SOLUBILIDADE DE ÓXIDOS EM MEIO DE SAIS FUNDIDOS.
ELETRODO INDICADOR DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA.**

GISELE RIBEIRO FÉLIX

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientadora: Dra. Elisabete Jorge Pessine

São Paulo

1996



*Aos meus pais, irmã e ao
meu esposo Luciano.*

Agradecimentos

À Dra. Elisabete Jorge Pessine pela colaboração e orientação durante a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, à Diretoria de Materiais Nucleares e chefia do Departamento de Metalurgia Nuclear pela oportunidade de executar este trabalho.

Ao RHAE/CNPq pelo apoio financeiro durante parte do trabalho.

Ao Olandir Vercino Correa pelo auxílio durante todo o trabalho.

À Célia A. L. dos Santos pelo incentivo e apoio na elaboração dos desenhos e gráficos durante a etapa de redação da dissertação.

Ao engenheiro Gerhard Ett pelo apoio durante a execução da parte experimental do trabalho.

Ao Marc Henault (Universidde J. Fourier) pelo fornecimento dos tubos de zircônia estabilizada utilizado na construção dos eletrodos indicadores.

Ao Dr. Jacques Bouteillon (Universidde J. Fourier) pelo auxílio nos testes com o eletrodo indicador.

À amiga Yone Vidotto França pela dedicação e auxílio durante todas as etapas do desenvolvimento desta dissertação.

Ao Dr. Luis Filipe C. P. de Lima pela orientação inicial e o acompanhamento durante a execução deste trabalho.

Agradecimentos

À Dra. Elisabete Jorge Pessine pela colaboração e orientação durante a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, à Diretoria de Materiais Nucleares e chefia do Departamento de Metalurgia Nuclear pela oportunidade de executar este trabalho.

Ao RHAE/CNPq pelo apoio financeiro durante parte do trabalho.

Ao Olandir Vercino Correa pelo auxílio durante todo o trabalho.

À Célia A. L. dos Santos pelo incentivo e apoio na elaboração dos desenhos e gráficos durante a etapa de redação da dissertação.

Ao engenheiro Gerhard Ett pelo apoio durante a execução da parte experimental do trabalho.

Ao Marc Henault (Université J. Fourier) pelo fornecimento dos tubos de zircônia estabilizada utilizado na construção dos eletrodos indicadores.

Ao Dr. Jacques Bouteillon (Université J. Fourier) pelo auxílio nos testes com o eletrodo indicador.

À amiga Yone Vidotto França pela dedicação e auxílio durante todas as etapas do desenvolvimento desta dissertação.

Ao Dr. Luis Filipe C. P. de Lima pela orientação inicial e o acompanhamento durante a execução deste trabalho.

Aos engenheiros e técnicos do IEO/IPEN, Fábio, Sabino e Gildo, pelas sugestões durante a fabricação da câmara e dos componentes do equipamento.

À Elizabete E. M. Mello pelo fornecimento dos cadinhos de alumina.

À Ivana C. Cosentino pelas informações específicas sobre a zircônia estabilizada.

Ao técnico Luis Carlos E. da Silva pelo auxílio na etapa de redação da dissertação da tese.

Ao meu esposo Luciano pela paciência e incentivo.

Às pessoas que direta ou indiretamente colaboraram para a execução deste trabalho.

**IMPLANTAÇÃO DA TÉCNICA POTENCIOMÉTRICA PARA MEDIDAS
IN SITU DA SOLUBILIDADE DE ÓXIDOS EM MEIO DE SAIS FUNDIDOS.
ELETRODO INDICADOR DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA.**

GISELE RIBEIRO FÉLIX

RESUMO

A técnica potenciométrica, que utiliza como eletrodo indicador a zircônia estabilizada, permite determinar *in situ* a solubilidade de óxidos fundidos e também o estudo eletroquímico dos oxoânions. As medidas por serem diretas, são mais precisas e rápidas quando comparadas às técnicas convencionais.

A avaliação da eficiência desta técnica, bem como da aparelhagem projetada, foi verificada no estudo da solubilidade do Ce_2O_3 em meio de NaCl-KCl equimolar no intervalo de temperatura entre 700°C e 850°C . Os produtos de solubilidade (pK_s) do sistema foram determinados.

**THE POTENTIOMETRIC TECHNIQUE IMPLANTATION TO *IN SITU*
OXIDE SOLUBILITY MEASUREMENTS IN MOLTEN SALTS MEDIUM.
THE STABILIZED ZIRCONIA INDICATOR ELECTRODE.**

GISELE RIBEIRO FÉLIX

ABSTRACT

The potentiometric technique that uses the stabilized zirconia as indicator electrode allows either the *in situ* oxide solubility in molten salts as the oxoanions electrochemistry study. The measurements are straightforward and can be more precise and quicker compared with conventional techniques.

This technique and the projected *apparatus* effectiveness evaluation were checked with the Ce_2O_3 solubility into a equimolar NaCl-KCl mixture at 700°C to 850°C temperature interval.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Introdução	1
1.1.1. Considerações Gerais	1
1.2. Revisão Bibliográfica	2

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 - Sais Fundidos	5
2.1.1. Considerações Gerais	5
2.1.1.1. Estrutura do Sal Fundido	5
2.1.1.2. Propriedades Termodinâmicas dos Sais Fundidos	8
2.1.2. A Equação de Nernst	11
2.1.3. Teoria da Oxoacidez em Meio de Sais Fundidos	11
2.1.3.1. Conceito da Oxoacidez	11
2.1.3.2. Medidas da Oxoacidez	13
2.1.4. Eletrodos Reversíveis	16
2.1.5. Eletrodos Indicadores	17
2.1.5.1. Características Gerais	17
2.1.5.2. Tipos de Eletrodos Indicadores	18
2.1.5.3. Princípio do Funcionamento do Eletrodo Indicador de Membrana Permeável	21
2.2 - Zircônia Estabilizada	25
2.2.1. Propriedades da Zircônia Estabilizada	25
2.2.1.1. Estrutura Cristalina	25
2.2.1.2. Estabilização de Fases	26
2.2.1.3. O Sistema ZrO_2 - Y_2O_3	26
2.2.2. Aplicações da Membrana ZrO_2 - 9 mol% Y_2O_3 como Membrana Seletiva em Eletrodos Indicadores.	28

CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Introdução	30
3.2. Materiais	30
3.2.1. Procedência e Análise	30
3.3. Tratamento dos Reagentes	33
3.3.1. Nitrogênio	33
3.3.2. Preparação do Soluta NaCl-KCl (1:1)	34
3.3.3. Desidratação do $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	35
3.3.4. Tratamento do CaCO_3	39
3.4. Construção dos Eletrodos	39
3.4.1. Construção do Eletrodo Indicador	39
3.4.2. Construção do Eletrodo de Referência	42

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

4.1. Resultados	46
4.1.1. Desempenho do Eletrodo Indicador	46
4.1.1.1. Ao ar	46
4.1.1.2. Em Meio de NaCl-KCl (1:1) Fundido	49
4.1.2. Desempenho do Eletrodo de Referência (Ag/Ag^+)	55
4.1.3. Elaboração das Curvas de Solubilidade do Ce_2O_3	57
4.1.3.1. Intervalos de Temperatura de 700°C a 850°C	57

4.2. Discussão	70
4.2.1. Determinação dos Produtos de Solubilidade do Ce_2O_3 , nos Intervalos de 700°C a 850°C	70
4.2.2. Cálculo do Limite da Solubilidade do Ce_2O_3	74
4.3. Conclusões	76
4.4. Sugestões para Trabalhos Futuros	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do cristal do cloreto de sódio	5
Figura 2. Desmantelamento de um cristal iônico	6
Figura 3. Esquema do eletrodo de vidro	18
Figura 4. Esquema do eletrodo de eletrólito sólido	19
Figura 5. Esquema do eletrodo de membrana sólida heterogênea	19
Figura 6. Esquema do eletrodo de membrana permeável	20
Figura 7. Variação dos potenciais na célula eletroquímica	23
Figura 8. Estrutura cúbica da zircônia - ZrO_2 sem estabilização	26
Figura 9. Estrutura cúbica da zircônia (ZrO_2 - 9% mol Y_2O_3)	28
Figura 10. Esquema da câmara de eletrólise com cadinho, eletrodos e refrigeração	31
Figura 11. Visão da tampa de refrigeração com os eletrodos e termopar	32
Figura 12. Visão esquemática do arranjo experimental	33
Figura 13. Arranjo experimental para o tratamento do gás	34
Figura 14. Esquema de desidratação do $CeCl_3$	36
Figura 15. Difração de raios - X do $CeCl_3$	38
Figura 16. Esquema do eletrodo indicador	41
Figura 17. Visão do eletrodo indicador	42
Figura 18. Esquema do eletrodo de referência	44

Figura 19. Visão do eletrodo de referência	45
Figura 20. Desempenho do eletrodo indicador ao ar	48
Figura 21. Desempenho do eletrodo indicador em NaCl-KCl (1:1) a 700 ⁰ C	52
Figura 22. Desempenho do eletrodo indicador em NaCl-KCl (1:1) a 750 ⁰ C	53
Figura 23. Desempenho do eletrodo indicador em NaCl-KCl (1:1) a 800 ⁰ C	54
Figura 24. Desempenho do eletrodo indicador em NaCl-KCl (1:1) a 850 ⁰ C	55
Figura 25. Desempenho do eletrodo de referência	56
Figura 26. Curva de solubilidade do Ce ₂ O ₃ em NaCl-KCl (1:1), a 700 ⁰ C	67
Figura 27. Curva de solubilidade do Ce ₂ O ₃ em NaCl-KCl (1:1), a 750 ⁰ C	68
Figura 28. Curva de solubilidade do Ce ₂ O ₃ em NaCl-KCl (1:1), a 800 ⁰ C	69
Figura 29. Curva de solubilidade do Ce ₂ O ₃ em NaCl-KCl (1:1), a 850 ⁰ C	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distâncias internucleares para um cristal iônico e um sal fundido	7
Tabela 2. Variação do volume durante a fusão	7
Tabela 3. Composições dos vidros empregados como eletrodos	18
Tabela 4. Análise semi-quantitativa de impurezas presentes no $\text{CeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, técnica empregada : espectrográfica de emissão	37
Tabela 5. Análise semi-quantitativa de impurezas presentes no CeCl_3 , técnica empregada : espectrográfica de emissão	37
Tabela 6. Valores dos picos do difratograma do CeCl_3 .	38
Tabela 7. Concentrações das adições de CO_3^{2-} medidas a 700°C e seus respectivos potenciais	51
Tabela 8. Concentrações das adições de CO_3^{2-} medidas a 750°C e seus respectivos potenciais	52
Tabela 9. Concentrações das adições de CO_3^{2-} medidas a 800°C e seus respectivos potenciais	53
Tabela 10. Concentrações das adições de CO_3^{2-} medidas a 850°C e seus respectivos potenciais	54
Tabela 11. Determinação dos valores de (E/V) e $p\text{O}^{2-}$, a 700°C , utilizando-se a equação $E = -917 + 102,6 p\text{O}^{2-}$	59
Tabela 12. Determinação dos valores de (E/V) e $p\text{O}^{2-}$, a 750°C , utilizando-se a equação $E = -912 + 101,9 p\text{O}^{2-}$	60
Tabela 13. Determinação dos valores de (E/V) e $p\text{O}^{2-}$, a 800°C , utilizando-se a equação $E = -905 + 110 p\text{O}^{2-}$	61
Tabela 14. Determinação dos valores de (E/V) e $p\text{O}^{2-}$, a 850°C , utilizando-se a equação $E = -902 + 112 p\text{O}^{2-}$	62

Tabela 15. Valores de potencial (E/V) e pO^{2-} obtidos na temperatura de $700^{\circ}C$	63
Tabela 16. Valores de potencial (E/V) e pO^{2-} obtidos na temperatura de $750^{\circ}C$	64
Tabela 17. Valores de potencial (E/V) e pO^{2-} obtidos na temperatura de $800^{\circ}C$	65
Tabela 18. Valores de potencial (E/V) e pO^{2-} obtidos na temperatura de $850^{\circ}C$	66
Tabela 19. Valores das constantes de equilíbrio pK_1 , pK_2 e pK_s do Ce_2O_3 , para a temperatura de $700^{\circ}C$	72
Tabela 20. Valores das constantes de equilíbrio pK_1 , pK_2 e pK_s do Ce_2O_3 , para a temperatura de $750^{\circ}C$	72
Tabela 21. Valores das constantes de equilíbrio pK_1 , pK_2 e pK_s do Ce_2O_3 , para a temperatura de $800^{\circ}C$	73
Tabela 22. Valores das constantes de equilíbrio pK_1 , pK_2 e pK_s do Ce_2O_3 , para a temperatura de $850^{\circ}C$	73
Tabela 23. Valores das constantes de equilíbrio pK_s , no intervalo de $700^{\circ}C$ a $850^{\circ}C$, pela interpolação dos resultados obtidos por Reinhard e Nawmann ^[5]	74
Tabela 24. Valores das constantes de equilíbrio pK_1 , pK_2 e pK_s , obtidos por Combes ^[9] , na temperatura de $727^{\circ}C$	74
Tabela 25. Limite da solubilidade do Ce_2O_3 no intervalo de temperaturas entre $700^{\circ}C$ a $850^{\circ}C$	75

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. INTRODUÇÃO

1.1.1. Considerações Gerais

O Grupo de Sais Fundidos do IPEN tem desenvolvido nos últimos anos pesquisa em eletroquímica, voltada para os estudos da eletrodeposição, eletrorrecuperação, corrosão e preparação de revestimentos envolvendo essencialmente os lantanídeos, actinídeos e intermetálicos formados por um metal refratário e o boro.

O solvente empregado nesses estudos é constituído de uma mistura fundida de cloretos ou fluoretos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e do íon em estudo; o soluto, em geral, é um óxido.

Na rota de beneficiamento do minério que contém o íon metálico em estudo, o composto obtido freqüentemente está na forma óxida. Assim, prefere-se trabalhar com óxido, para evitar outras etapas de preparação química em compostos, tais como os haletos, carbonatos, nitratos, etc.

A solubilidade destes óxidos nos eletrólitos fundidos é baixa ^[1,2]. Como conseqüência têm-se um rendimento menor durante o processo de eletroobtenção dos metais.

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

Outra técnica utilizada é a da retirada de amostras a cada adição do soluto na mistura e posterior análise por meio da difração de raios X ou espectroscopia de absorção, para determinar se ocorreu dissolução completa do soluto.

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

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

Assim, o objetivo da presente dissertação de mestrado é a implantação da técnica potenciométrica para medidas *in situ* da solubilidade de óxidos em eletrólitos fundidos, utilizando um eletrodo indicador com membrana seletiva de zircônia estabilizada.

1.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As pesquisas bibliográficas sobre a solubilidade dos óxidos em meio de sais fundidos revelaram um progresso considerável no desenvolvimento das técnicas, utilizadas, principalmente a potenciométrica, que é a de nosso interesse neste trabalho.

Em 1952, Brown e Porter^[3] descreveram um método para a determinação da solubilidade de óxidos de actínidos em fluoretos fundidos. A técnica aplicada foi a de adições sucessivas do óxido até a saturação no meio, separação de amostras por filtração e análise pelo processo “inert - gás fusion”.

West e Martin^[4], em 1962, propuseram um método visual para a avaliação da solubilidade dos óxidos em cloretos fundidos. O método consiste na adição de quantidades conhecidas do óxido sobre o meio e a observação do ponto de saturação completo desse óxido utilizando-se um telescópio. Os resultados obtidos por essa técnica são considerados pouco reprodutíveis devido as dificuldades de observação da mistura.

O primeiro trabalho sobre a determinação da solubilidade do Ce_2O_3 em meio de cloretos fundidos foi desenvolvido por Reinhard e Naumann^[5], em 1968. O método utilizado foi da diluição isotópica do Ce^{141} . Os valores de pKs encontrados são reprodutíveis e considerados padrão para se avaliar a solubilidade do Ce_2O_3 . A técnica, apesar de reprodutível, apresenta algumas desvantagens pois além de requerer muito tempo para coleta de dados, retém elevados custos para execução.

Com o desenvolvimento dos processos de eletrodeposição de metais e ligas em sais fundidos, fora da escala laboratorial, tendo como soluto os respectivos óxidos, foram observadas algumas limitações sendo uma delas a própria solubilidade dos óxidos no meio. Para resolver o problema surgiu a necessidade de procurar métodos mais diretos para se conhecer a solubilidade desses óxidos e melhorar o rendimento nesses processos.

Tremillon^[6], em 1975, publicou um trabalho clássico sobre a determinação da solubilidade de óxidos em haletos fundidos. A técnica utilizada foi a potenciométrica empregando como eletrodo indicador o de membrana de zircônia estabilizada, desenvolvido por Morlotti e Pizzini^[7], em 1965, para medidas da concentração de oxigênio no ar. Neste trabalho, foi demonstrada a grande versatilidade da nova técnica em comparação com as outras até então empregadas para as medidas de solubilidade.

Mamantov^[8], juntamente com o grupo de Tremillon, aprofundou os estudos sobre o mecanismo das reações ocorridas no eletrodo indicador, entre o eletrólito interno e o meio fundido, através da membrana de zircônia estabilizada. Estabeleceu novas técnicas para a calibração desse eletrodo indicador nos cloretos fundidos.

Combes et al^[9-11] dedicou-se inicialmente a aplicar a técnica potenciométrica na determinação da solubilidade do Ce_2O_3 em meio de NaCl-KCl à pressão e temperatura constantes ($723^{\circ}C$). Posteriormente estendeu seus trabalhos para outros óxidos. Os valores de pKs encontrados para o cério foram compatíveis aos encontrados anteriormente por Reinhard e Naumann^[5], porém com resultados mais reprodutíveis utilizando uma técnica bem mais rápida e direta.

Picard et al^[12], em 1979, utilizou a técnica potenciométrica para as medidas de solubilidade do óxido de alumínio em misturas de LiCl-KCl à temperatura de $450^{\circ}C$. Os valores de Ks obtidos para o Al_2O_3 , com o emprego do eletrodo de membrana seletiva de zircônia estabilizada foram compatíveis com os resultados apresentados em tabelas de constantes fisico-químicas ("Handbook"), ampliando o uso desse eletrodo em misturas eutéticas com pontos de fusão inferiores a $600^{\circ}C$.

Na década de 80, Stern^[13-15] ampliou o emprego do eletrodo de zircônia estabilizada na técnica potenciométrica, para o estudo da dissociação de vários oxoânions em meio de fluoretos fundidos. Nestes trabalhos, também estão descritos o emprego de novos materiais mais resistentes ao meio agressivo dos fluoretos e a grande aplicabilidade e reprodutibilidade do eletrodo de zircônia em misturas de carbonatos e sulfatos fundidos.

Stern^[16], foi pioneiro em aplicar a técnica potenciométrica com eletrodo de zircônia estabilizada, para a determinação da solubilidade do óxido de ítrio em meio de cloretos e sulfatos fundidos. Morrice^[17], em 1988 reproduz o mesmo estudo em meio de fluoretos.

Martinot^[18] utilizou a mesma metodologia no estudo da solubilidade e na determinação do coeficiente de atividades de actínídeos, em meio de fluoretos fundidos.

Rapp et al^[19-21], aplicaram a técnica potenciométrica para o estudo da dissociação de vários oxoânions (óxidos de cobalto, alumínio, ferro II e ferro III) em misturas de sulfatos fundidos a 1000°C, e na determinação da respectiva solubilidade.

Castrillejo et al^[22], vêm verificando a aplicabilidade do eletrodo de membrana de zircônia, para medidas de pO^{2-} no estudo de óxidos de magnésio e chumbo II. O intervalo de temperatura em estudo se estende de 400 a 1200°C.

Boyarchuk e Khailova^[23], em 1993, estudaram o comportamento do óxido de céσιο em misturas de cloretos fundidos. A técnica potenciométrica foi utilizada empregando o eletrodo de zircônia estabilizada com 9 mol% de Y_2O_3 que se mostrou eficiente para as medidas dos íons livres no meio.

Uchida^[24] e Yamazaki^[25] trabalharam com a aplicação da técnica potenciométrica para os estudos de solubilidade de alguns óxidos, variando a pressão de CO_2 e O_2 em intervalos de temperatura acima de 1000°C.

O considerável conjunto de resultados produzidos para o estudo da solubilidade do sistema óxido/meio fundido, quando se emprega um eletrodo indicador de zircônia estabilizada na técnica potenciométrica, vem confirmar a sua aplicabilidade frente ao restrito e pouco reprodutível método visual ou de qualquer outra medida não direta.

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este capítulo tem como objetivo expor de forma geral, alguns aspectos sobre a estrutura, as propriedades e a teoria da oxoacidez dos Sais Fundidos, como também, sobre a membrana de zircônia estabilizada e os eletrodos indicadores de íons-seletivos.

2.1. SAIS FUNDIDOS

2.1.1. Considerações Gerais

2.1.1.1. Estrutura do Sal Fundido

Os sais fundidos podem ser descritos, como uma classe dos líquidos iônicos de alta temperatura completamente dissociados, compostos de íons positivos e negativos que interagem devido forte atração ou repulsão. A figura 1 mostra a estrutura cristalina do cloreto de sódio (NaCl).

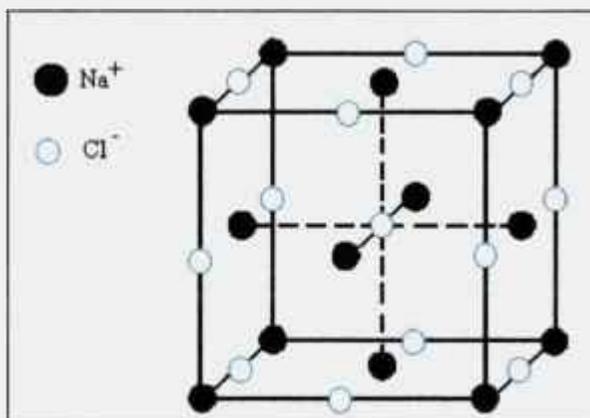


FIGURA 1. Estrutura do cristal do cloreto de sódio.

A energia térmica pode vencer as forças coesivas existentes em um retículo cristalino sólido e, da mesma forma que a água, desagregar os íons daquele arranjo ordenado. Na figura 2 pode-se ter uma visão deste dismantelamento cristalino.

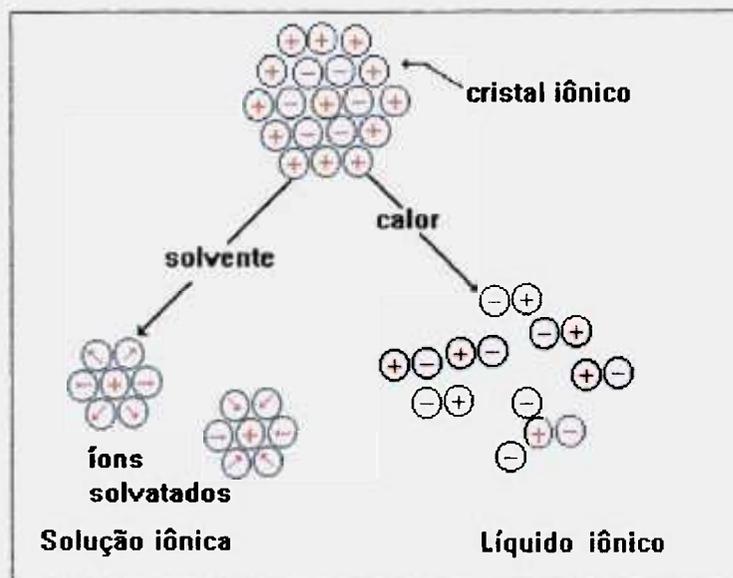


FIGURA 2. Dismantelamento de um cristal iônico sob a ação tanto de um solvente como de aquecimento^[26].

Um sal fundido, por ainda manter as mesmas interações eletrostáticas de curto alcance apresenta um certo ordenamento, da mesma natureza do que existia no retículo cristalino iônico de partida, principalmente próximo da linha **liquidus** e que pode ser identificável tanto por difração de raios X, como também por difração de nêutrons. Este comportamento sugere que o sal fundido mantém ainda memória do seu estado anterior.

No processo de fusão ocorre liberação das unidades estruturais individuais do cristal da forma original rígida de confinamento no interior do retículo. O líquido iônico ou sal fundido resultante, apesar de poder ser considerado como que constituído unicamente por íons, devido a presença das fortes forças de atração entre as espécies de cargas opostas, tem limitado o grau de liberdade de movimentação quando é exposto a um campo elétrico. Esta livre movimentação modifica as distâncias entre as partículas. Na tabela 1 têm-se alguns exemplos destas alterações.

TABELA 1. Distâncias internucleares para um cristal iônico e um sal fundido

Distâncias entre as cargas opostas $\left(\overset{0}{\text{Å}}\right)$		
Sal	Cristal	Sal Fundido
LiCl	2,66	2,47
LiBr	2,85	2,68
LiI	3,12	2,85
KCl	3,26	3,10
NaI	3,35	3,15
CsCl	3,57	3,53

Desta forma, os sais quando vão ao estado fundido aumentam consideravelmente de volume, entre 10% e 30% (tabela 2), indicando que além da existência das espécies iônicas há presença de espaços vazios.

TABELA 2. Variação de volume durante a fusão

Porcentagem do aumento de volume nos Sais Fundidos			
Sal	%volume	Sal	%volume
NaF	27,4	LiBr	24,3
NaCl	25,0	LiI	-
NaBr	22,4	KF	17,2
NaI	18,6	KCl	17,3
CdCl ₂	20,0	KBr	16,6
LiF	29,4	KI	15,9
LiCl	26,2	CdBr ₂	28,0

Qualquer modelo que se propõe para estabelecer uma estrutura para o sal fundido deve então obrigatoriamente explicar o aumento de volume após a mudança de fase e também, justificar porque a distância interiônica não aumenta. A essa variação de volume sem a correspondente variação na distância interiônica é que sugere a incorporação de espaços vazios ou lacunas que se transformam em caminhos livres para esta movimentação. Os íons não semelhantes vão estar mais próximos, os íons semelhantes mais espalhados e acrescenta-se alguns buracos na estrutura para levar em conta este volume extra de expansão, justificando assim porque pode ocorrer a condução iônica nos sais fundidos.

O modelo estrutural mais aceito é o desenvolvido por Temkin^[27], em que se admite que no sal fundido se estabelece uma redistribuição dos íons em dois sub-retículos interligados e ocupados separadamente pelos ânions e pelos cátions. Estes dois sub-retículos se interpenetram da mesma forma como a que ocorre no interior do sólido cristalino, mas sendo entretanto deformados pela existência de lacunas distribuídas ao acaso através do interior do sal. Este modelo quase cristalino pode ser aplicado sempre em temperaturas próximas ao ponto de fusão e é particularmente aplicável aos cloretos alcalinos e às suas misturas, mesmo quando se trabalha com temperaturas mais afastadas do ponto de fusão, desde que as interações iônicas nestes meios continuem sendo essencialmente coulombianas.

É importante ainda ressaltar que em uma mistura salina fundida, nem sempre as interações são puramente coulombianas como, por exemplo, as que são encontradas nas misturas dos metais de transição, que em geral formam complexos com os cloretos alcalinos ou quando se trabalha com concentrações elevadas de soluto^[28].

2.1.1.2. Propriedades Termodinâmicas dos Sais Fundidos

A dissolução de um soluto num meio fundido ocorre da mesma forma como no meio aquoso; há também a solvatação das suas espécies pelas partículas constituintes do solvente e nos casos em que se trabalha com soluções diluídas, com fração molar do soluto inferior a 10^{-2} , onde o modelo de Themkin é sempre aplicável, a energia livre padrão de dissolução do soluto é independente da sua concentração. Nesta situação, Blander^[29] mostrou que a atividade da espécie dissolvida pode ser expressa por sua fração molar.

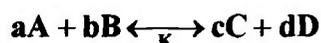
Nestas condições, a constante de equilíbrio, que é necessária ser conhecida para esta etapa, em geral é descrita por uma equação do tipo:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \quad (1)$$

onde a constante de equilíbrio K é uma função da composição X e do coeficiente de atividade γ (fugacidade), ou seja, $K = K(X, \gamma)$.

A determinação dos coeficientes de atividade permite comparar tanto a constante de equilíbrio que se obtém experimentalmente (K°), com a calculada, a partir dos dados termodinâmicos para as substâncias puras (K), como também determinar a própria energia livre de Gibbs (G).

Assim, para a reação entre as espécies A , B , C e D , com seus respectivos coeficientes estequiométricos representados pelas letras a , b , c e d a constante de equilíbrio K pode ser definida em função das atividades (a) das espécies presentes na seguinte reação,



como sendo:

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad (2)$$

e que pode ser relacionada com a constante de equilíbrio experimental (K°) definida como:

$$K^{\circ} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (3)$$

pela relação:

$$\log K = \log K^{\circ} + \log \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} \quad (4)$$

Com a atividade determinada, pode-se conhecer o potencial químico μ ($\mu = \partial G / \partial n$), que no equilíbrio pode ser representado por uma expressão semelhante à da energia livre de Gibbs (equação 1)

$$\mu = \mu^* + RT \ln a \quad (5)$$

ou, como foi estabelecido por Blander

$$\mu = \mu^* + RT \ln X \quad (6)$$

O potencial elétrico (E), referente ao processo eletroquímico medido em relação a um eletrodo de referência, está relacionado com o potencial químico por meio da equação de definição do potencial eletroquímico ($\tilde{\mu}^*$):

$$\tilde{\mu}^* = \mu + zFE \quad (7)$$

onde (μ) representa a contribuição química e zFE a contribuição elétrica.

Em sais fundidos são consideradas as seguintes hipóteses:

- 1) a atividade de um composto insolúvel é igual a 1
- 2) a atividade dos íons do próprio sal fundido empregado como solvente é igual a 1, por exemplo nos cloretos fundidos $a_{Cl^-} = 1$
- 3) a fugacidade dos compostos gasosos se confundem com a pressão parcial.

2.1.2. A Equação de Nernst

Em um sistema eletroquímico em equilíbrio, pode-se definir a energia livre de Gibbs, para T e P constantes, por uma expressão do seguinte tipo:

$$\Delta G = -zFE \quad (8)$$

e, combinando-a com a equação (7), para uma reação de espécies em equilíbrio do tipo:



tem-se:

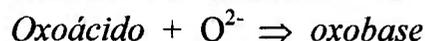
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Oxid}]}{[\text{Red}]} \quad (9)$$

2.1.3. Teoria da Oxoacidez em Meio de Sais Fundidos

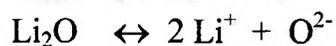
2.1.3.1. Conceito da Oxoacidez

Os sais fundidos por apresentarem uma elevada capacidade de dissociação, restringem a existência em soluções de várias espécies químicas conhecidas, como são os ácidos clássicos, que na sua maioria são totalmente destruídos. Por outro lado, compostos contendo um íon óxido (O^{2-}) apresentam não só um equilíbrio de trocas bem definido, como também uma elevada estabilidade. Este comportamento fez com que Lux⁽³⁰⁾ e Forland⁽³¹⁾ viessem a propor uma nova definição de acidez, aplicável aos sais fundidos e tendo como base a troca do íon O^{2-} . Para se evitar confusões com os conceitos dos ácidos e bases já estabelecidos por Brønsted, que Tremillion^[6] estabeleceu uma definição para a acidez em meio de sais fundidos, baseado na mobilidade dos íons O^{2-} no meio.

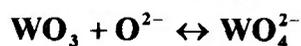
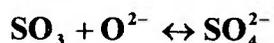
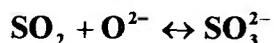
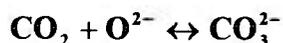
Foi definido como **oxobase** um doador de íons O^{2-} e como **oxoácido** um receptor de íons O^{2-} .



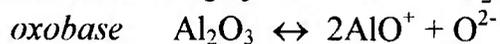
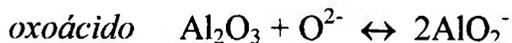
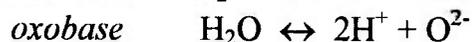
Como exemplos de oxobases temos os óxidos metálicos ou óxidos alcalinos.



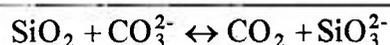
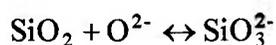
Os óxidos não metálicos são considerados exemplos de oxoânions.



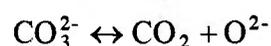
Os óxidos anfóteros podem se comportar como oxoácidos ou oxobases:



A reação entre um receptor de íons O^{2-} e um doador de íons O^{2-} é uma reação que forma sempre uma oxobase e um oxoácido.



Em algumas misturas de sais fundidos, onde o ânion é uma oxobase, observamos que ocorre uma reação de autodissociação, como são exemplos os sulfatos e carbonatos alcalinos:



2.1.3.2. Medidas da Oxoacidez

O uso de cologaritmo para expressar a atividade utilizada na teoria de Brønsted pode também ser aplicada ao meio fundido. Assim o pO^{2-} , o cologaritmo da atividade dos íons oxigênio é empregado neste trabalho com a mesma definição:

$$pO^{2-} = -\log a_{O^{2-}} \quad (10)$$

E por considerações feitas anteriormente pode ser também escrita como:

$$pO^{2-} = -\log [O^{2-}] \quad (11)$$

A concentração dos íons O^{2-} livres no meio é medida, relacionando a equação (11) com a equação de Nernst (9):

$$E = E_o - \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{[O^{2-}]_{oxid}}{[O_2]_{red}} \quad (12)$$

sendo: $n = 2$
 $pO^{2-} = -\log [O^{2-}]$
 $[O_2]_{red} = 1$
 $\ln = 2,3 \log$

temos:

$$E = E_o + 2,3 \left(\frac{RT}{2F} \right) pO^{2-} \quad (13)$$

A relação entre a concentração em função do potencial dos íons O^{2-} é dada por:

$$E = E_o + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} - RT \ln a_{O^{2-}} \quad (14)$$

Introduzindo parâmetros termodinâmicos:

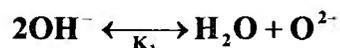
$$pO^{2-} = \log \frac{a_{O^{2-}}}{a_{O^{2-}}^o} = \frac{\mu_{O^{2-}}^* - \mu_{O^{2-}}}{RT \ln 10} \quad (15)$$

A caracterização do nível de acidez do fundido é demonstrada na relação:

$$E = K + \left(\frac{RT}{F} \ln 10 \right) \frac{x}{n} pO^{2-} \quad (16)$$

A inclinação da curva de potencial E contra pO^{2-} depende da razão x/n .

No meio fundido a fixação de um pO^{2-} pode ser realizada por meio do emprego de tampões, que podem ser de misturas de oxoácidos e oxobases de um mesmo par conjugado. A mistura de NaOH e vapor d'água constitui um sistema regulador da atividade do íon oxigênio. Para esse sistema, onde as espécies estão em equilíbrio, tem-se a seguinte representação:



com K_1 representado pela seguinte expressão:

$$K_1 = \frac{[O^{2-}] \cdot p_{H_2O}}{[OH^-]^2} \quad (17)$$

que permite estabelecer a seguinte relação para o valor de pO^{2-} em função das atividades dos dois constituintes deste sistema tampão:

$$pO^{2-} = pK_1 + \log \frac{p_{H_2O}}{[OH^-]^2} \quad (18)$$

2.1.4. Eletrodos Reversíveis (Referência)

Os eletrodos de referência são eletrodos que se caracterizam por manter seu potencial constante, durante mudanças químicas e apresentar propriedades específicas que o tornam padrão para medidas eletroquímicas. O fator limitante para sua utilização está diretamente relacionado ao meio de trabalho^[32].

A escolha de um eletrodo de referência para ser empregado em meio de sais fundidos requer muito cuidado em relação às características do envoltório e do eletrólito interno.

As propriedades essenciais, para esse eletrodo reversível ser padrão, devem ser mantidas, como:

- baixa polaridade
- reversibilidade
- estabilidade e reprodutibilidade em grande intervalo de tempo
- potencial conhecido com grande precisão^[33]

As características do eletrólito devem ser apropriadas ao meio de trabalho, como ponto de fusão, condutividade e compatibilidade com o meio fundido em estudo.

As misturas eutéticas mais usadas como eletrólito interno dos eletrodos de referência são os cloretos alcalinos e nitratos que fundem no intervalo de 200 a 500°C.

O par Ag/Ag^+ é amplamente utilizado nos eletrodos de referência em meio de sais fundidos dada a simplicidade da sua construção e da boa reprodutibilidade. Esse eletrodo é constituído de um fio de prata imerso em um eletrólito contendo íons de prata tal como a mistura de $\text{AgCl}-\text{NaCl}-\text{KCl}$.

O material empregado como envoltório (membrana) desse eletrodo deve ser selecionado cuidadosamente, para que se mantenha, não só a sua integridade em temperaturas elevadas, como também os requisitos de transporte iônico seletivo, necessários para o bom desempenho do eletrodo.

A membrana de Al_2O_3 tem-se mostrado eficiente para cloretos, nitratos e sulfatos fundidos, apresentando porosidade adequada que permite boa migração iônica.

Em geral, os eletrodos de referência para sistemas de sais fundidos, apresentam algumas incertezas com relação às junções líquidas, aos potenciais termoelétricos e de difusão térmica, de modo que são menos reprodutíveis que os eletrodos para o sistema aquoso^[34,35].

2.1.5. Eletrodos Indicadores

2.1.5.1. Características Gerais

Os eletrodos indicadores ou de íons seletivos são caracterizados pela variação do seu potencial que acompanha as mudanças da razão $[\text{Ox}]/[\text{Red}]$. Deste modo, o potencial do eletrodo indicador, usado em conjunto com um eletrodo de referência, é função da concentração do oxidante e/ou redutor na solução sob medida.

O eletrodo indicador deve ser escolhido de acordo com o componente variável da solução a ser medida. Assim sendo, para medir o pH de uma solução usa-se eletrodo de vidro; para variações na concentração dos componentes de uma reação de oxi-redução, onde os componentes são solúveis, um eletrodo inerte de platina. Ainda, os eletrodos de platina^[36] estão sendo mais usados em sistemas de sais fundidos porque o metal pode ser facilmente colocado dentro de um envoltório de vidro ou de material cerâmico, desde que estes materiais sejam seletivos e resistentes a temperaturas elevadas.

As propriedades essenciais dos eletrodos indicadores são semelhantes nos meios aquoso, orgânico e de sais fundidos. O envoltório porém, que recobre o sistema e as características do eletrólito interno são fatores limitantes para sua escolha em um sistema a temperaturas elevadas como é o meio de sais fundidos.

Existem vários tipos de eletrodos indicadores de membrana sólida, que podem ser usados em meio de sais fundidos, porém o importante é observar as características da membrana envoltória e as condições de temperatura no sistema.

2.1.5.2. Tipos de Eletrodos Indicadores

Os eletrodos de íons seletivos podem ser classificados em quatro grupos:

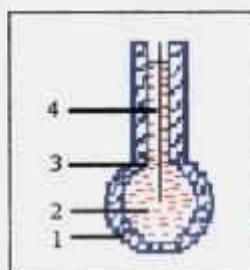
1. Eletrodos de vidro:

O eletrodo de vidro é o mais amplamente usado dos eletrodos que respondem ao íon hidrogênio; quando uma membrana de vidro é imersa numa solução, desenvolve-se um potencial que é uma função linear da concentração de hidrogênio da solução. Este eletrodo também pode ser seletivo a outros cátions, variando a composição do vidro, de acordo com a tabela 3.

TABELA 3. Composições dos vidros empregados como eletrodos.

Composição do vidro	Para a determinação do cátion
Li ₂ O 28%, Al ₂ O ₃ 25%, SiO ₂ 60%	Li ⁺
Na ₂ O 11%, Al ₂ O ₃ 18%, SiO ₂ 71%	Na ⁺ , Ag ⁺
Na ₂ O 27%, Al ₂ O ₃ 5%, SiO ₂ 68%	K ⁺
Na ₂ O 22%, CaO 6%, SiO ₂ 72%	H ⁺

O arranjo básico de um eletrodo de vidro está mostrado na figura 3.

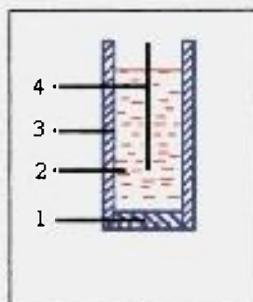


1. Membrana de vidro
2. Eletrólito
3. Membrana suporte
4. Fio metálico (Pt, Au)

FIGURA 3. Esquema do eletrodo de vidro.

2. Eletrodos de eletrólito sólido

Nesses eletrodos, a membrana que envolve o eletrólito iônico e o condutor eletrônico é constituída por um cristal único ou um disco compactado do material ativo. Alguns eletrodos foram desenvolvidos como o eletrodo sensível ao íon iodeto, incorporando iodeto de prata finamente disperso num monômero de borracha de silicone e fazendo depois, polimerização. Um eletrodo sensível aos íons fluoreto já emprega uma membrana de fluoreto de lantânio (LaF_3). O arranjo desse eletrodo é mostrado na figura 4.

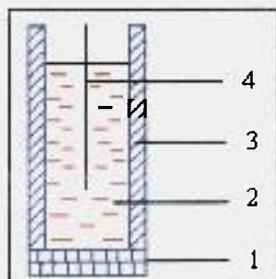


1. Membrana constituída por cristal único
2. Eletrólito
3. Membrana suporte
4. Fio condutor

FIGURA 4. Esquema do eletrodo de eletrólito sólido.

3. Eletrodos de membrana heterogênea

São eletrodos semelhantes aos do estado sólido diferindo destes por terem o material ativo disperso sobre uma matriz inerte. São seletivos para alguns ânions, como o Cl^- , Br^- , CN^- , S^{2-} e muitos outros, usando-se uma membrana moldada com o haleto de prata puro adequado. Pode ser também seletiva para alguns cátions como o Ag^+ . A figura 5 mostra o esquema da membrana heterogênea.



1. Membrana constituída por material ativo sobre a matriz inerte
2. Eletrólito
3. Membrana suporte
4. Fio condutor

FIGURA 5. Esquema do eletrodo de membrana sólida heterogênea

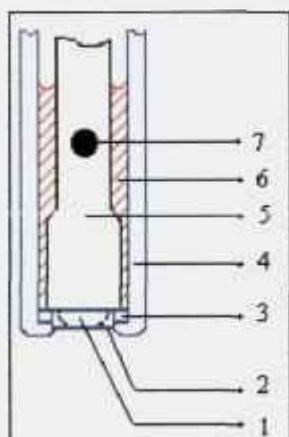
4. Eletrodos de membrana permeável

São eletrodos que permitem a difusão de alguns gases solúveis como o cloreto de hidrogênio, o amoníaco, o dióxido de enxofre e dióxido de carbono por uma membrana permeável.

Os eletrodos indicadores utilizados para avaliar a quantidade dos íons O^{2-} , em meio de sais fundidos, pertence a essa classe de eletrodos.

A membrana de $ZrO_2 - 9 \text{ mol\% } Y_2O_3$ estabilizada é o envoltório do eletrodo, que permite a passagem dos íons O^{2-} do eletrólito interno para a solução externa. As características do envoltório são determinadas pelo meio e pela faixa de temperatura de trabalho ^[37].

A figura 6 mostra o esquema da membrana permeável ou seletiva.



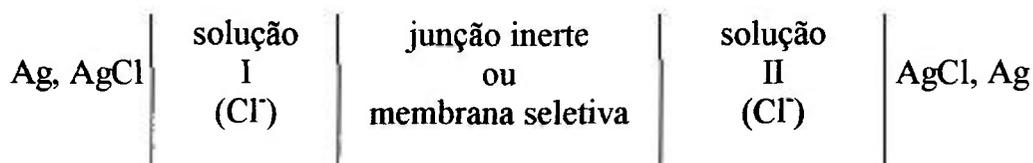
1. Membrana seletiva
2. Membrana permeável aos gases
3. Membrana suporte
4. Corpo do eletrodo externo
5. Corpo do eletrodo
6. Eletrólito
7. Junção líquida

FIGURA 6. Esquema do eletrodo de membrana permeável.

Para a determinação da concentração de íons metálicos ou de O^{2-} em meio de haletos fundidos, o método mais eficiente é o potenciométrico empregando-se eletrodos de estado sólido. Os resultados obtidos são reprodutíveis apesar da dificuldade de avaliação do potencial de junção líquida nesses eletrodos.

2.1.5.3. Princípio do Funcionamento do Eletrodo Indicador de Membrana Permeável

Duas soluções podem ficar em contato quer por meio de uma junção inerte, quer por uma membrana permeável a certos íons. Tanto num caso, como no outro, se estabelece uma diferença de potencial entre os dois lados da junção, que pode ser medida quando se constrói uma célula eletroquímica da seguinte forma:



onde a diferença de potencial básica entre o potencial medido com uma membrana seletiva e o potencial medido com uma junção simples é que no primeiro caso tem-se estabelecimento de um equilíbrio químico (condição de reversibilidade) isto é, desde que a seletividade ânion-cátion seja absoluta; no segundo caso é simplesmente o resultado de um fenômeno irreversível ou seja difusão dos íons através da junção.

Considerando-se duas soluções I e II ambas contendo ânion (j) com atividades a_{jI} e a_{jII} separadas por uma membrana especificamente permeável ao ânion (j) pode-se escrever que no equilíbrio:

$$a_{jI} \leftrightarrow a_{jII} \quad (19)$$

onde este equilíbrio permite estabelecer uma igualdade entre os potenciais eletroquímicos $\tilde{\mu}$, aqui definido por

$$\tilde{\mu} = \mu + zF\phi \quad (20)$$

onde z é a carga de íons j , F é a constante de Faraday e ϕ é o potencial elétrico da fase considerada, da seguinte forma:

$$\tilde{\mu}_{j_I} = \tilde{\mu}_{j_{II}} \quad (21)$$

ou:

$$\mu_{j_I} + z_{j_I} F \phi_I = \mu_{j_{II}} + z_{j_{II}} F \phi_{II} \quad (22)$$

onde z_j é a carga elétrica do íon j ; ϕ_I e ϕ_{II} são respectivamente os potenciais elétricos das fases I e II. O potencial da membrana ΔE_M é por definição a diferença de potencial entre as duas fases separadas pela membrana seletiva, isto é:

$$\Delta E_M = \phi_I - \phi_{II} \quad (23)$$

que substituindo os ϕ , resulta:

$$\Delta E_M = \frac{1}{z_j F} [\mu_{j_I} - \mu_{j_{II}}] \quad (24)$$

e que quando expressa os potenciais químicos em função das atividades (equação 5) tem-se:

$$\Delta E_M = \frac{2,3RT}{z_j F} \log \frac{a_{j_I}}{a_{j_{II}}} \quad (25)$$

Para determinar a diferença de potencial ΔE_M , basta colocar em contato dois eletrodos de referência R_I e R_{II} no interior das soluções I e II respectivamente, e então medir a diferença de potencial que se desenvolve entre eles. A célula eletroquímica assim constituída pode ser representada por um diagrama esquematizado que descreve a variação de potencial (figura 7)

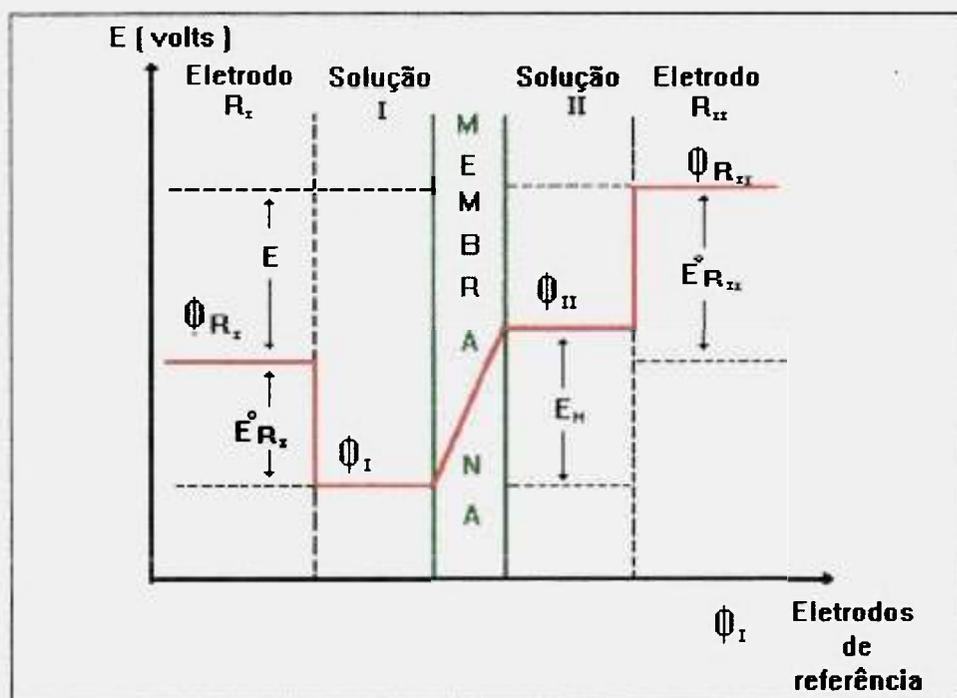


FIGURA 7. Variação dos potenciais na célula eletroquímica.

O potencial elétrico global (E) medido é representado pela expressão abaixo:

$$E = \phi_{R_I} - \phi_{R_{II}} = (\phi_{R_I} - \phi_I) + (\phi_I - \phi_{II}) + (\phi_{II} - \phi_{R_{II}}) \quad (26)$$

onde:

- (1) ϕ_{R_I} e $\phi_{R_{II}}$ são os potenciais medidos pelos eletrodos de referência nas fases I e II respectivamente.
- (2) $(\phi_{R_I} - \phi_I)$ é a diferença de potencial entre o eletrodo I e a solução I.
- (3) $(\phi_{R_{II}} - \phi_{II})$ é a diferença de potencial entre o eletrodo II e a solução II.

A equação (26) pode ser rearranjada, em função das grandezas acima estabelecidas, na seguinte forma:

$$E = E_{R_I}^0 + E_M - E_{R_{II}}^0 \quad (27)$$

onde:

$$E_{R_I}^0 = (\phi_{R_I} - \phi_I)$$

e

$$E_{R_{II}}^0 = (\phi_{R_{II}} - \phi_{II}) \quad (28)$$

Estes valores são convencionalmente designados de potencial dos eletrodos de referência R_I e R_{II} no interior das soluções I e II e são constantes.

Se a atividade dos íons j de uma das fases é fixada, por exemplo na fase II, de tal forma que $a_{j_{II}} = \text{constante}$, pode-se escrever que:

$$\Delta E_M = \text{constante} - \frac{2,3RT}{z_j \cdot F} \log a_{j_I} \quad (29)$$

O potencial ΔE_M mede o transporte de carga feito num processo reversível pelos íons j através da membrana seletiva, e depende somente da temperatura e da concentração dos íons j no solvente^[9].

A membrana de zircônia estabilizada com Y_2O_3 , sendo permeável somente aos íons O^{2-} permite então que na equação (29) os íons j sejam substituídos pelos íons O^{2-} , obtendo-se:

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{2F} pO^{2-} \quad (30)$$

O potencial E^0 é uma constante que depende da temperatura, do potencial padrão do eletrodo de referência (Ag/Ag^+), do potencial de junção na membrana e do potencial padrão do sistema Ni/NiO , fixador da concentração dos íons O^{2-} , no lado interno da membrana de zircônia.

2.2. ZIRCÔNIA ESTABILIZADA

2.2.1. Propriedades da zircônia estabilizada

2.2.1.1. Estrutura Cristalina

A zircônia apresenta três formas polimórficas^[38], a monoclinica, a tetragonal e a cúbica.

A forma monoclinica, que se estende da temperatura ambiente até $1170^{\circ}C$, é a mais bem estudada e corresponde à única forma de zircônia encontrada na natureza.

Nesta estrutura existem 4 moléculas de ZrO_2 por célula unitária. Cada íon Zr^{4+} coordena com 7 íons oxigênio O^{2-} . A forma tetragonal, que existe entre ~ 1170 e $2370^{\circ}C$, contém duas moléculas de ZrO_2 por célula unitária. Neste caso, cada íon Zr^{4+} coordena-se com 8 íons O^{2-} .

Acima de $2370^{\circ}C$, e até à fusão, a zircônia assume a estrutura cúbica de face centrada, tipo fluorita, com uma camada de poliedros ZrO_8 . A célula primitiva contém uma molécula de ZrO_2 ^[39]

2.2.1.2. Estabilização de Fases

Os primeiros estudos sobre a adição de cátions aliovalentes, na estrutura da zircônia, do tipo Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} e íons de Terras Raras, na forma de óxidos, revelaram, dentre outros fatos, que as temperaturas de transição para as transformações cúbica-tetragonal e tetragonal-monoclínica podem ser reduzidas de modo a permitir a obtenção da fase cúbica à temperatura ambiente. Há também uma diminuição dos coeficientes de expansão térmica linear e da variação de volume associada com a transformação tetragonal-monoclínica^[40-43].

Com a adição desses cátions aliovalentes, a fase cúbica foi estabilizada totalmente à temperatura ambiente, trazendo benefícios à zircônia, cujas soluções sólidas constituem condutores puramente iônicos, numa ampla região de temperatura e de pressão de O_2 ^[44].

2.2.1.3. O Sistema $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

A forma cristalográfica da zircônia, sem estabilização adequada (figura 8), é instável e transforma-se rapidamente $\sim 2300^\circ\text{C}$ na forma tetragonal e posteriormente para a monoclínica, à temperaturas inferiores a 1150°C ^[45]. A adição de Y_2O_3 à zircônia estabiliza a fase cúbica a temperaturas elevadas.

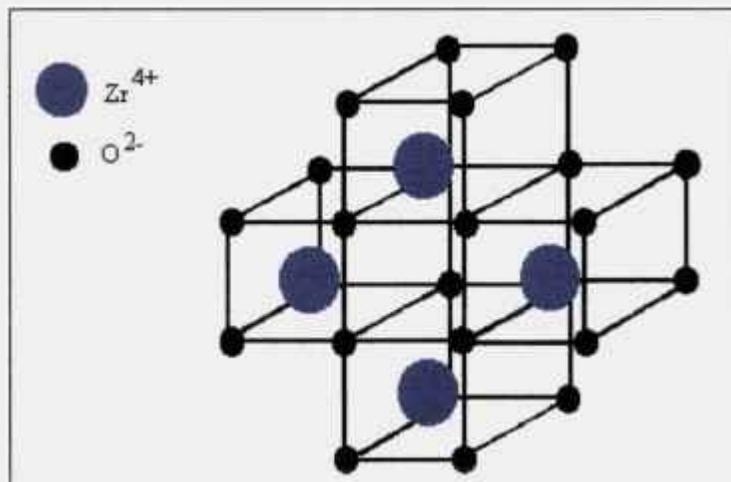
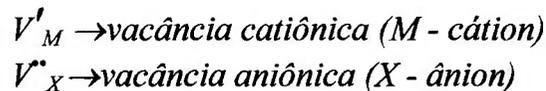


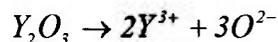
FIGURA 8. Estrutura cúbica da zircônia - ZrO_2 sem estabilização.

A incorporação de 9 mol% de Y_2O_3 estabiliza totalmente a fase cúbica tornando a zircônia condutora elétrica. A condutividade elétrica no sistema ZrO_2 - Y_2O_3 acima de $700^{\circ}C$ é decorrente da alta mobilidade aniônica, via vacância. Com 9 mol% ZrO_2 - Y_2O_3 , ~4,1% de vacâncias aniônicas são criadas.

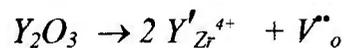
A alta condutividade da zircônia está relacionada à deficiência de oxigênio que se traduz por um excesso de vacâncias de O^{2-} e não por um excesso de cátions. Quando aditivos como o Y_2O_3 são incorporados à zircônia, ocorre a formação de alguns defeitos que aumentam a condutividade iônica. Para descrevermos esses defeitos e expressar sua formação em termos de equações, será utilizada a notação de Kröger e Vink.



Sabendo-se que:



podemos mostrar a reação que descreve a formação de uma vacância aniônica;



A reação mostra a adição de cátions Y^{3+} que substitui os cátions Zr^{4+} gerando vacâncias aniônicas. A cada adição de dois cátions Y^{3+} sobre a estrutura da zircônia temos a formação de uma vacância aniônica V''_o de carga (2+), por onde ocorre o transporte dos íons O^{2-} tornando a zircônia estabilizada boa condutora iônica. A figura 9 mostra a estrutura da zircônia estabilizada com ítria^[46].

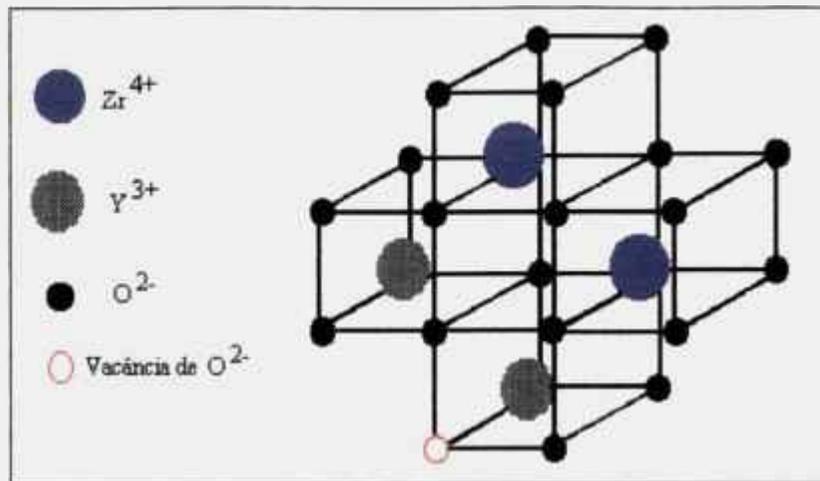


FIGURA 9. Estrutura cúbica ZrO_2 - 9 mol% Y_2O_3 .

Desta forma, o eletrólito sólido constituído pela zircônia estabilizada exibe as seguintes características:

- ◆ A condutividade é iônica, num amplo intervalo de temperatura e pressão parcial de O_2 .
- ◆ O comportamento da condutividade com a temperatura é do tipo Arrhenius, com uma energia de ativação da ordem de 1 eV.

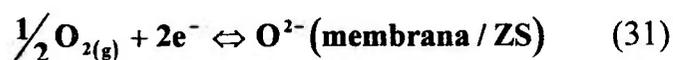
2.2.2. Aplicações da Zircônia Estabilizada como Membrana Seletiva para Eletrodos Indicadores

A zircônia estabilizada com CaO, MgO e mais recentemente com Y_2O_3 apresenta uma grande variedade de aplicações em sistemas a temperaturas elevadas. Essas aplicações estão relacionadas com o transporte dos íons O^{2-} , e como exemplos pode-se citar: os sensores de oxigênio para o controle da combustão dos automóveis, a determinação do teor de oxigênio em aços líquidos, em células de combustíveis para a avaliação dos parâmetros termodinâmicos e também como membrana seletiva de íons oxigênio nos processos eletroquímicos, no qual observamos a passagem de íons O^{2-} da membrana para outros meios de reação.

Os eletrodos indicadores construídos com membrana seletiva de ZrO_2 estabilizada com 9 mol% Y_2O_3 são utilizados, em processos eletroquímicos, para medir a solubilidade do O_2 nos metais, a pressão de dissociação dos óxidos sólidos e a atividade dos íons óxidos em meio de sais fundidos.

A maioria das aplicações da zircônia envolve processos de equilíbrio entre quantidades de íons O^{2-} através da membrana e de outros meios de reação.

1) Na interface do tipo $O_2(M)/ZS$, tem-se o equilíbrio:



onde **M** é um metal inerte como a platina. O processo é reversível à temperatura acima de $500^\circ C$.

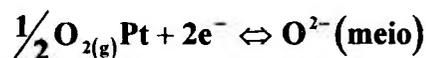
2) Na interface, membrana de zircônia/sal fundido, tem-se o equilíbrio:



A reversibilidade desse equilíbrio só ocorre sob evolução de correntes muito baixas, onde é possível determinar-se a atividade dos íons O^{2-} no meio fundido. Desta forma, o eletrodo indicador pode ser descrito como:



A reação da meia célula é dada pela soma das reações (31) e (32)



A principal vantagem do eletrodo de membrana de zircônia é a precisão das medidas de concentração dos íons O^{2-} , não respondendo para os íons O_2^{2-} e O_2^- [47].

CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo será detalhada a construção dos eletrodos indicador, referência e câmara para eletrólise. A mesma abordagem é feita para o tratamento empregado na preparação de todos os reagentes e gases.

3.2. MATERIAIS

3.2.1. Procedência e Análise

Os reagentes empregados para a mistura fundida são de grau analítico e os fios de níquel, platina e prata são de pureza 99%.

O CeCl_3 é o gerador de íons Ce^{3+} , que foi preparado clorando-se o $\text{CeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fornecido pela Nuclemon (98% de pureza); e desidratado sob gás clorídrico como será descrito no item 3.3.3.

O nitrogênio, que impõe a pressão interna do sistema, foi o super-seco da White Martins com 99% de pureza.

O cadinho utilizado para o banho de sais fundidos foi o de alumina, com porosidade menor que 5%, confeccionado no laboratório de Materiais Cerâmicos do Instituto.

As medidas de potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo indicador foram realizadas empregando-se um multímetro, modelo FLUKE-8050-A de alta impedância, para minimizar as interferências nas medidas de potencial durante o processo.

Os ensaios foram realizados em uma câmara confeccionada em aço Inox AISI-304, nas oficinas do IPEN, e possui 100 mm de diâmetro interno e 450 mm de altura incluindo a tampa. A parte superior da câmara e a tampa, que possui orifícios para a fixação do termopar e dos eletrodos empregados, são refrigeradas a água.

A figura 10 mostra um esquema da câmara de eletrólise com o cadinho de alumina, os eletrodos, tubo de alimentação e termopar.

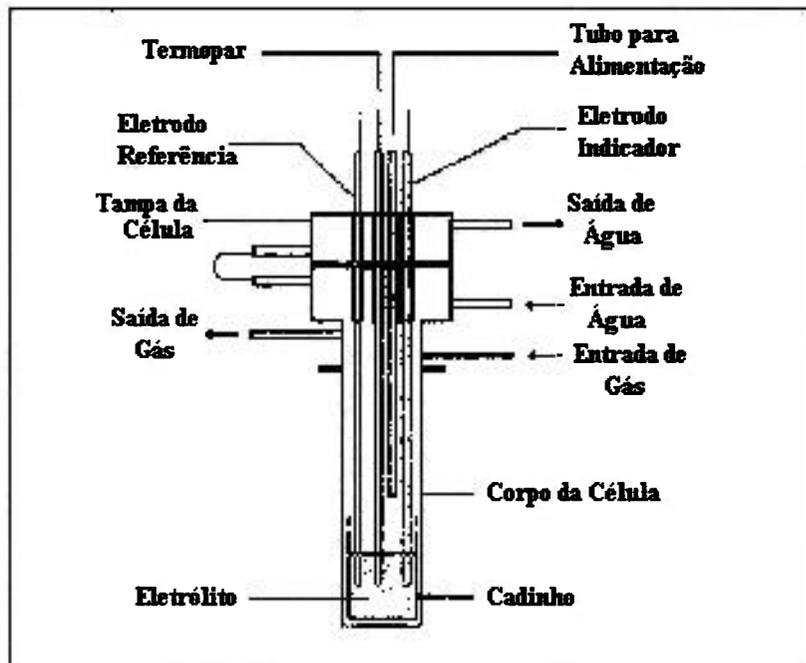


FIGURA 10. Esquema da câmara de eletrólise com cadinho, eletrodos e refrigeração.

O aquecimento foi feito com um forno tipo poço modelo PJC-ECIL, com precisão de 2°C .

Os termopares utilizados para as medidas de temperatura foram os do tipo K. Para se evitar a corrosão, foi colocada sobre o termopar uma capa (tubo de quartzo, resistente a temperaturas elevadas e ao meio fundido).

A figura 11 mostra o arranjo dos eletrodos indicador e de referência e do termopar na tampa de refrigeração da câmara.

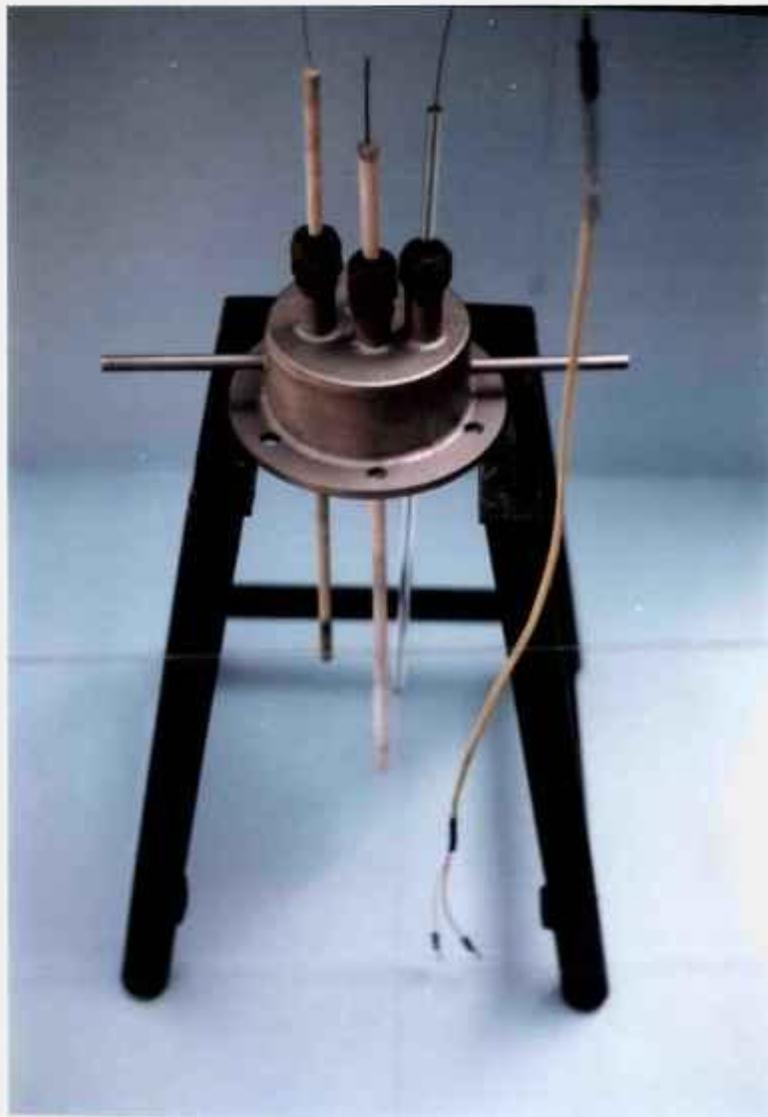


FIGURA 11. Visão da tampa de refrigeração com os eletrodos e termopar.

A figura 12 mostra uma visão esquemática da câmara eletrolítica, do forno para o aquecimento, do sistema para tratamento dos gases e do potenciômetro utilizado para as medidas de potencial.



FIGURA 12. Visão esquemática do arranjo experimental.

3.3. TRATAMENTO DOS REAGENTES

3.3.1. Nitrogênio

O nitrogênio usado para manter a pressão e como atmosfera inerte no sistema, foi tratado antes e depois de passar pelo sistema eletroquímico.

O arranjo de entrada para o tratamento do gás é constituído por um forno com limalhas de cobre sob temperatura fixa de 250°C , para evitar a entrada de O_2 , dentro da atmosfera da célula. A seguir temos uma armadilha com CaCl_2 para evitar a umidade e vapores de H_2O no sistema. Na armadilha contendo as limalhas de cobre se formará o óxido de cobre, tornando o sistema eficiente, eliminando a possibilidade da presença de O_2 e H_2O , que acarretaria interferências durante as medidas potenciométricas dos íons O^{2-} .

O arranjo de saída do gás é constituído por duas armadilhas, uma com NaOH e outra com H_2O , neutralizando a saída do ácido para evitar que esses vapores evaporem para a atmosfera.

A figura 13 mostra o arranjo experimental para o tratamento do gás.

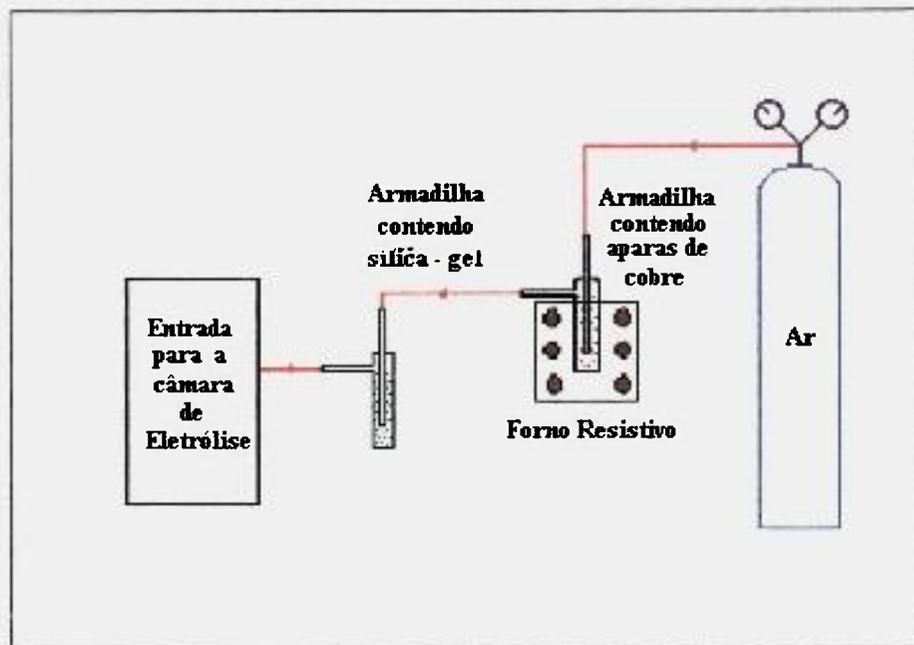


FIGURA 13. Arranjo experimental para o tratamento do gás.

3.3.2. Preparação do Soluta NaCl-KCl (1:1)

A mistura eutética NaCl-KCl (1:1) foi preparada utilizando-se parâmetros de densidade a temperaturas elevadas^[48], visando a obtenção de um volume que ocupe 60% do recipiente quando aquecido, para proporcionar melhores condições de medidas durante o processo potenciométrico.

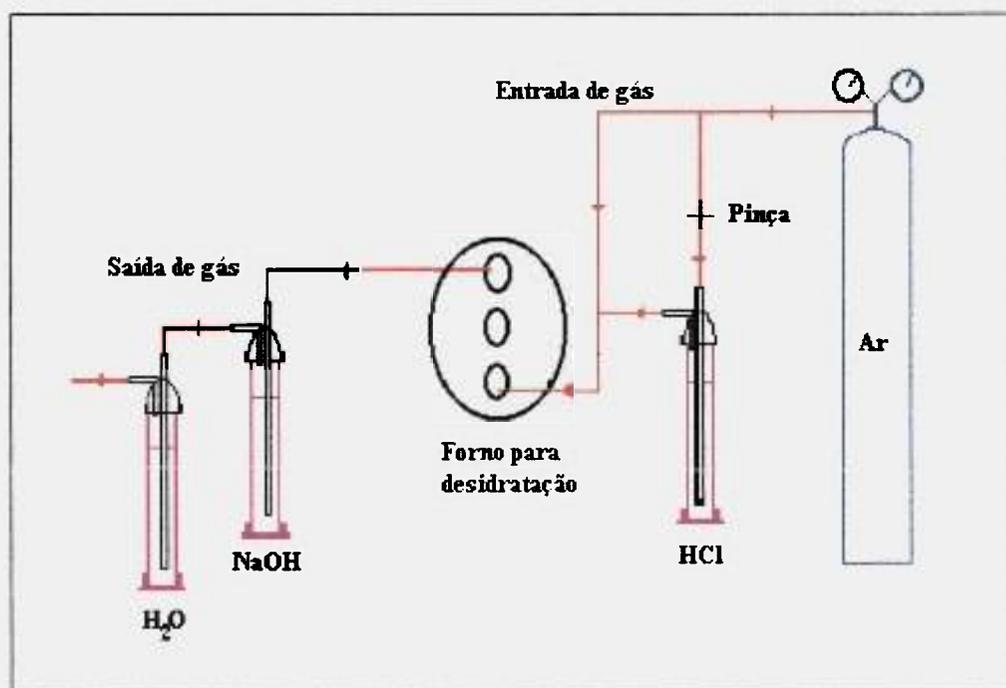
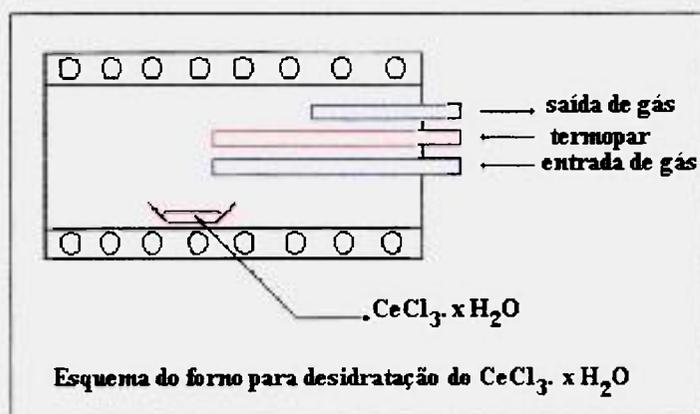
O tratamento do meio foi realizado dentro da própria câmara eletrolítica para impedir que a mistura absorva umidade e que ocorra perda de massa durante o processo de transferência do sal para o recipiente.

A mistura previamente pesada foi colocada no cadinho de alumina no interior da câmara de eletrólise sob aquecimento progressivo de 200 - 550⁰C por 4 horas e temperatura constante de 250⁰C por 24 horas, sob atmosfera de N₂ (10⁻² torr). A fusão da mistura ocorre em 658⁰C.

3.3.3. Desidratação do CeCl₃.7H₂O

O cloreto de cério utilizado como doador de íons metálicos Ce³⁺, foi preparado em nossos laboratórios a partir da reação de CeO₂.H₂O com ácido clorídrico, segundo método desenvolvido nos laboratórios de Sais Fundidos do IPEN^[49].

A desidratação do CeCl₃.7H₂O foi realizada sob atmosfera ácida (HCl concentrado) e aquecimento controlado. A taxa de aquecimento de 15⁰C por 20 minutos permite remover lentamente a umidade do sal e evitar a formação do oxicloreto de cério (CeOCl) interferente nas medidas potenciométricas de solubilidade. Ao atingir a temperatura de 250⁰C, manteve-se neste patamar o aquecimento por mais 6 horas e a seguir resfriou-se até 60⁰C. O sal foi removido rapidamente do forno e acondicionado em um dessecador sob vácuo. O esquema mostrado na figura 14 é o sistema de desidratação do CeCl₃.

FIGURA 14. Esquema de desidratação do CeCl_3 .

As análises químicas mostraram que o cloreto produzido possui baixos teores de impurezas, as quais já encontravam-se presentes no hidróxido de cério empregado como matéria prima, sendo calculada uma pureza de 97% para o sal como mostram as tabelas 4 e 5.

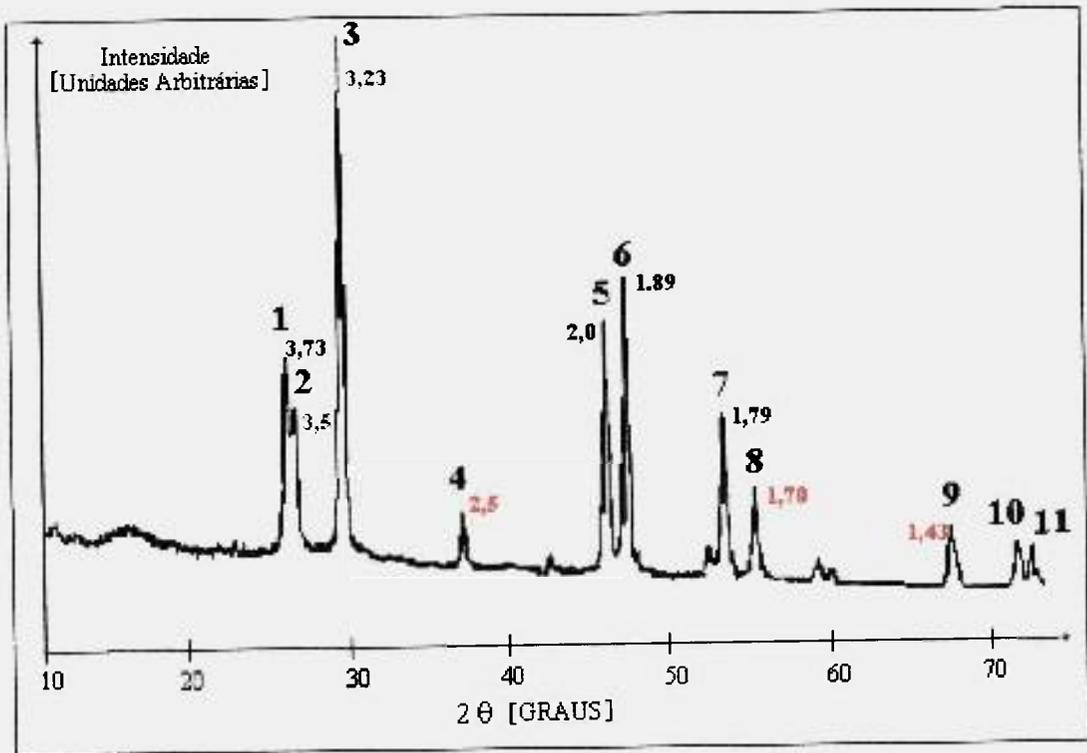
TABELA 4. Análise semi-quantitativa de impurezas presentes no $CeO_2 \cdot H_2O$, técnica empregada: espectrográfica de emissão.

Óxido hidratado de cério			
P<0,15 %	Si<0,04 %	Sn<0,003 %	Co<0,0045%
Fe<0,10 %	Al<0,01 %	Bi<0,0015 %	Ca<0,05 %
Cr<0,0045%	Mn<0,03 %	V<0,003%	Sb<0,0045%
Ni<0,0045%	Mg<0,045 %	Cu<0,0045%	
Zn<0,15 %	Pb<0,0045%	Ba<0,1 %	

TABELA 5. Análise semi-quantitativa de impurezas presentes no $CeCl_3$, técnica empregada: espectrográfica de emissão.

Cloreto de cério			
P<0,15 %	Si<0,006 %	Sn<0,003 %	Co<0,0045%
Fe<0,07 %	Al<0,01 %	Bi<0,0015 %	Ca<0,05 %
Cr<0,0045%	Mn<0,008 %	V<0,003 %	Sb<0,0045%
Ni<0,0045%	Mg<0,0045 %	Cu<0,0045%	
Zn<0,15 %	Pb<0,005 %	Ba<0,02 %	

A análise de difração de raios-X comprova a existência de picos característicos para o $CeCl_3$ anidro, como é mostrado na [figura 15](#).

FIGURA 15. Difração de raios-X do $CeCl_3$.TABELA 6 - Valores dos picos do difratograma do $CeCl_3$.

Picos	Amostra	Padrão
1	3,733	3,729
2	3,547	3,590
3	3,227	3,229
4	2,528	2,586
5	2,044	2,048
6	1,897	1,864
7	1,790	1,792
8	1,707	1,699
9	1,433	1,482
10	1,359	1,359
11	1,344	1,313

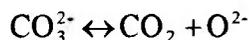
3.3.4. Tratamento do CaCO_3

O carbonato de cálcio é utilizado como agente precipitante durante o processo potenciométrico, onde sua reação de dissociação fornece o oxoânion CO_3^{2-} segundo a reação:



- **Características:**

O oxoânion CO_3^{2-} é um doador eficaz de íons O^{2-} que será adicionado ao meio fundido de acordo com a reação:



A adição de íons O^{2-} , no meio contendo 0,3 mol/kg de $\text{CeCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ (1:1), será realizada para se analisar quantidades de íons metálicos combinados e livres contidos nesse meio.

- **Tratamento**

O CaCO_3 é previamente secado à 250°C por aproximadamente 4 horas. A adição é feita na forma de pastilhas com o objetivo de facilitar o processo e evitar futuras perdas de massa devido à pressão interna do sistema.

As pastilhas foram compactadas no laboratório com dimensões:

$$\phi = 6\text{mm}, H = 2\text{mm} \text{ e } m = 200\text{mg}$$

3.4. CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS

3.4.1. Construção do Eletrodo Indicador

O uso de eletrodos indicadores tem sido ampliado além das usuais medidas de pH de sistemas aquosos inorgânicos. Respostas satisfatórias foram obtidas para medidas de O^{2-} , em meio fundido, pelo eletrodo de membrana de zircônia. A eficiência desse eletrodo está associada às propriedades de transporte dos íons livres O^{2-} [50].

- **Características da membrana**

A membrana utilizada na construção do eletrodo é a de ZrO_2 estabilizada com 9 mol% de Y_2O_3 , seletiva aos íons O^{2-} empregada para sistemas com temperaturas superiores a $500^{\circ}C$.

- **Tubo de ZrO_2 - 9 mol% Y_2O_3**

O tubo é fabricado pela CORNING, e tem as seguintes dimensões:

$$\begin{aligned}\phi_{\text{interno}} &= 5\text{mm} \\ \phi_{\text{externo}} &= 8\text{mm} \\ H &= 300\text{mm}\end{aligned}$$

- **Eletrólito interno**

O eletrólito é uma mistura de Ni/NiO na proporção (2:1) ocupando um volume de $0,5\text{ cm}^3$, que impõe a atividade dos íons óxidos do lado interno da membrana.

O contato elétrico do eletrodo é feito através de um fio de níquel ($\phi = 1,5\text{mm}$) em contato com a parte inferior do tubo de zircônia, que envolve o eletrólito, permitindo a condução dos íons O^{2-} do meio fundido para a membrana. A parte superior do tubo é selada com araldite e uma rolha de teflon para garantir estanqueidade do sistema.

Cuidados com o eletrodo

- O gradiente de temperatura do eletrodo não pode ultrapassar 120°C/h , devido a sua grande fragilidade a choques térmicos.
- A concentração dos íons O^{2-} no meio não pode ser maior que 10^{-2} mol/kg para não comprometer a sensibilidade da membrana.

A [figura 16](#) mostra o esquema e as dimensões e a [figura 17](#) uma visão do eletrodo indicador de $\text{ZrO}_2 - 9 \text{ mol\% } \text{Y}_2\text{O}_3$.

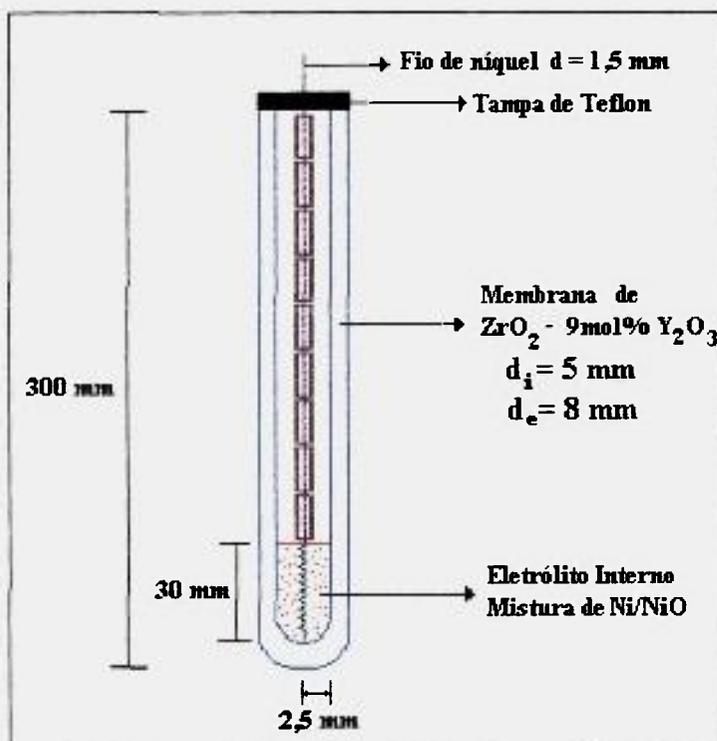


FIGURA 16. Esquema do Eletrodo Indicador

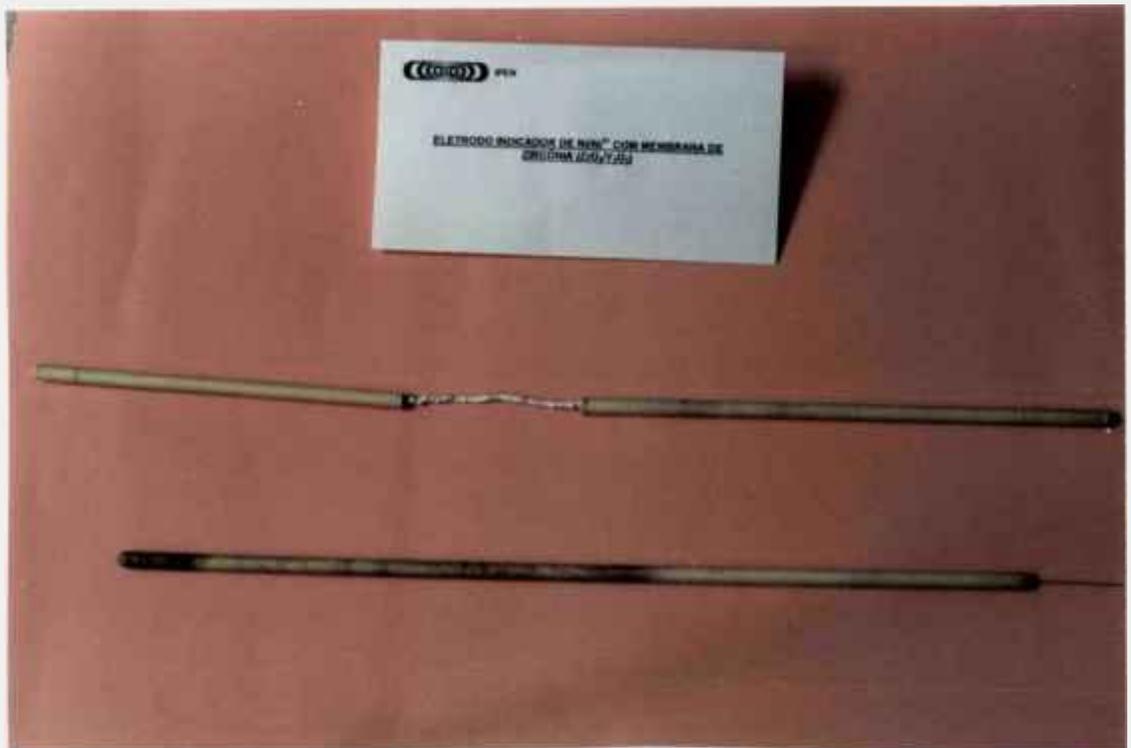


FIGURA 17. Visão do eletrodo Indicador

3.4.2. Construção do Eletrodo de Referência

O eletrodo de referência construído para o estudo da solubilidade é representado pelo par Ag/Ag^+ . Este sistema é amplamente utilizado, tanto em meios aquosos como em meio de sais fundidos, dada a grande versatilidade na sua construção, associada à boa reversibilidade do sistema a temperaturas acima de 300°C .

- **Características da Membrana**

A membrana envoltória utilizada foi a de Al_2O_3 com porosidade inferior a 5% para que esta permita boa migração iônica, sem contaminações de eletrólitos adjacentes, em meio de sulfatos, nitratos e cloretos fundidos^[51].

- **Tubo de Al_2O_3**

O tubo é fabricado pela Degussa e tem as seguintes dimensões:

ϕ interno = 7 mm
 ϕ externo = 12mm
H = 500mm

- **Eletrólito Interno**

O eletrólito é uma mistura de 0,75 mol/kg de AgCl em NaCl-KCl (1:1). O contato elétrico é feito por um fio de prata ($\phi = 1,0\text{mm}$) soldado a um pequeno fio de Pt ($\phi = 0,5\text{mm}$) e um fio de cobre ($\phi = 2\text{mm}$) para evitar problemas de corrosão.

- **Cuidados com o Eletrodo:**

- A mistura do AgCl em NaCl-KCl deve ser triturada rapidamente, procurando evitar a degradação do AgCl com a luz;
- O eletrólito interno deve ser mantido na estufa por 24 horas, armazenado em frasco escuro e em um dessecador evitando a umidade e a luz.

A [figura 18](#) mostra a estrutura e as dimensões e a [figura 19](#) uma visão do eletrodo de referência

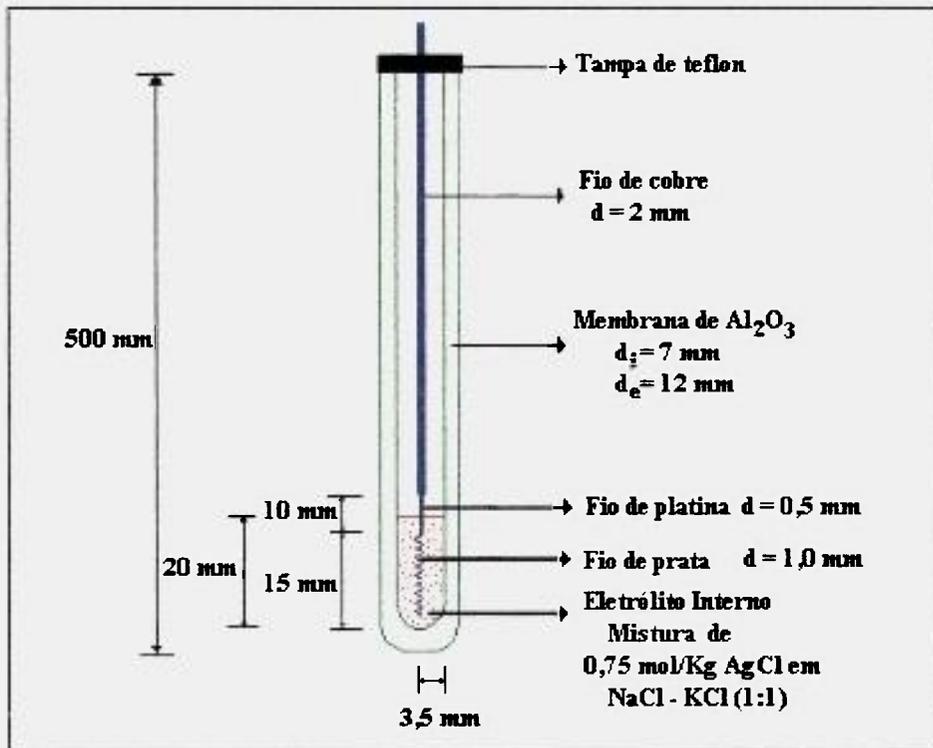


FIGURA 18. Esquema do Eletrodo de Referência.



FIGURA 19. Visão do Eletrodo de Referência

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS, DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

4.1. RESULTADOS

4.1.1. Desempenho do eletrodo indicador

4.1.1.1. Ao ar

O desempenho do eletrodo de membrana ZrO_2 estabilizada com Y_2O_3 foi verificado potenciometricamente ao ar como é feito em geral quando se emprega um sensor de gás no estado sólido.

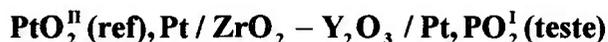
Os sensores podem ser classificados em três categorias^[52].

- (a) Sensores de gás com membrana de eletrólitos sólidos.
- (b) Sensores de gás para acompanhar combustões catalíticas.
- (c) Sensores de gás semicondutores.

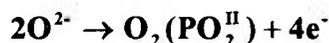
Os sensores de gás com membrana de eletrólitos sólidos devem apresentar condutividade iônica para alguns íons como o O^{2-} , Li^+ , Na^+ , K^+ e Ag^+ entre outros. A membrana de ZrO_2 estabilizada é usada como eletrólito sólido nos sensores de O_2 .

O mecanismo básico responsável pelo uso de eletrólitos sólidos em sensores de oxigênio é a alta condutividade iônica via vacância de oxigênio, no intervalo de 773-1573 K. A operação desses sensores envolve a passagem do oxigênio através de um eletrodo poroso de Pt e a criação de uma diferença de potencial através do eletrólito por causa da diferença nas pressões parciais de oxigênio nas superfícies dos eletrodos.

A célula galvânica é representada da seguinte forma:



As reações de meia célula



resultam na reação da célula



Os valores obtidos de pressão parcial de O^{2-} ao ar contra um sensor de Pd-PdO sob pressão atmosférica no intervalo de 400-1000⁰C estão na figura 20.

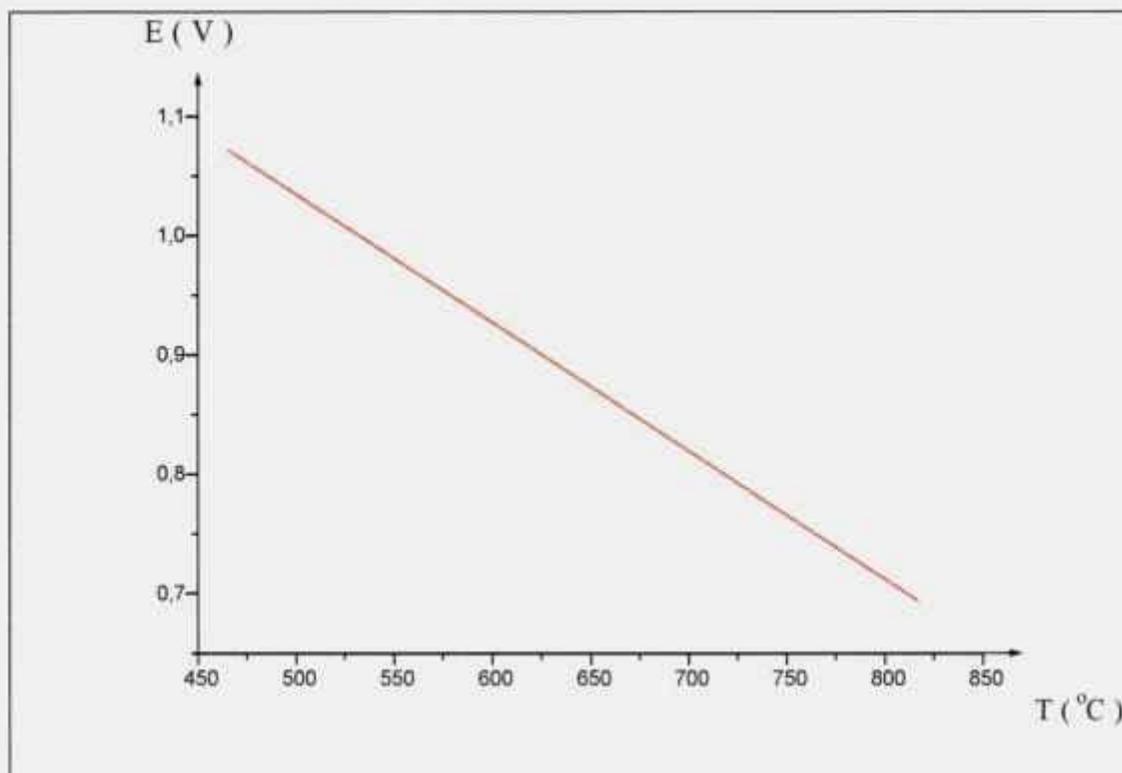


FIGURA 20. Desempenho do eletrodo indicador de ar.

Os valores de pressão parcial de O_2 foram obtidos a partir da equação de Nernst:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2}^I}{P_{O_2}^{II}} \right) \quad (33)$$

- onde: E → força eletromotriz
 F → constante de Faraday
 R → constante dos gases
 T → temperatura absoluta
 $P_{O_2}^I$ → pressão parcial de oxigênio no gás que está sendo medido.
 $P_{O_2}^{II}$ → pressão parcial de oxigênio de referência, ($P_{O_2(\text{ref})}^{II} = 0,2097 \text{ atm}$)

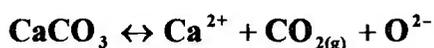
O valor de $P_{O_2}^I$ no gás teste foi avaliado pelas medidas de equilíbrio E a uma dada temperatura T .

4.1.1.2. Em Meio de NaCl-KCl (1:1) Fundido

As medidas potenciométricas para a determinação das atividades dos íons O^{2-} em meio de NaCl-KCl fundidos foram realizadas pela adição de quantidades conhecidas de $CaCO_3$ e medidos os respectivos potenciais entre o eletrodo indicador (Ni/Ni^{2+}) e o eletrodo de referência (Ag/Ag^+)^[53].

O $CaCO_3$ foi utilizado como gerador de íons óxidos, por apresentar fácil manuseio em relação a outros óxidos como o Li_2O , Na_2O que são higroscópicos e contêm pequenas quantidades de íons peróxido que causam grande interferência para o eletrodo^[54].

A equação de equilíbrio do $CaCO_3$ na mistura fundida obedece à reação:



(solução)

A resposta do eletrodo de membrana estabilizadora ($ZrO_2 - Y_2O_3$), em relação à concentração do íon óxido é dada pela equação de Nernst

$$E = E^{\circ} + 2,3 \frac{RT}{2F} pO^{2-}$$

A concentração dos íons óxidos é dada pela expressão geral:

$$[\text{O}^{2-}] = [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{add}} - [\text{CO}_3^2]$$

$[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{add}}$ = representa a concentração total de carbonato adicionado no meio.

$[\text{CO}_3^2]$ = concentração real do carbonato na solução.

$$[\text{O}^{2-}] \sim [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{add}} \quad (p\text{O}^{2-} < 10^{-2} \text{ torr})$$

As primeiras medidas de potencial foram realizadas sem a adição de CO_3^{2-} , nas respectivas temperaturas em estudo, para se avaliar a quantidade de $[\text{O}^{2-}]_0$ inicial presente no meio. Os valores foram relacionados de acordo com a equação geral:

$$E_n = E_o^* + 2,3 \frac{RT}{2F} \log \{ [\text{O}_2]_o + \dots [\text{O}_2]_n \} \quad (34)$$

onde n = quantidade de adições $[\text{O}_2]$.

Para a primeira medida de potencial

onde $m_{|\text{O}^{2-}|} = 0$

tem-se:

$$m_n \Rightarrow E_n = E_o^* + \frac{2,3RT}{2F} \log [m_o + \dots m_n]$$

O fator constante $2,3RT/2F$ foi calculado para cada temperatura (700°C - 0,09; 750°C - 0,10; 800°C - 0,11 e 850°C - 0,11).

Para as sucessivas adições, deve-se observar o limite de concentração dos íons O^{2-} livres no meio para não comprometer o desempenho da membrana do eletrodo. A concentração de íons $[\text{O}^{2-}]$ livres não deve ser maior que 10^{-2} mol/kg nem o cologaritmo variar de $2 \leq \text{pO}^{2-} \leq 3$.

As tabelas de 7 a 10 mostram as quantidades de CO_3^{2-} adicionadas nos intervalos de temperatura de 700°C a 850°C e as respectivas medidas de potencial.

TABELA 7. Concentrações das adições de CO_3^{2-} medidas a 700°C e seus respectivos potenciais (V).

$[\text{CO}_3^{2-}]$ mol/kg	$E_n = E_o^* - 0,09 \log\{[\text{O}^{2-}]_o + [\text{O}^{2-}]_n\}$	$\text{pO}^{2-} = -\log[\text{O}^{2-}]$
$[\text{O}^{2-}]_0 = 6,67 \cdot 10^{-5}$	-0,49	4,17
$[\text{O}^{2-}]_1 = 1 \cdot 10^{-3}$	-0,61	2,97
$[\text{O}^{2-}]_2 = 1 \cdot 10^{-3}$	-0,64	2,68
$[\text{O}^{2-}]_3 = 3 \cdot 10^{-3}$	-0,68	2,29
$[\text{O}^{2-}]_4 = 5 \cdot 10^{-3}$	-0,71	2,00

Podemos atribuir $[\text{O}^{2-}]_{\text{inicial}} \simeq [\text{O}^{2-}]_{\text{adicionada}}$, pois a dissociação do CaCO_3 é total no meio.

Na figura 21 tem-se a atividade iônica dos íons O^{2-} medida em pO^{2-} versus o potencial (V) na temperatura de 700°C .

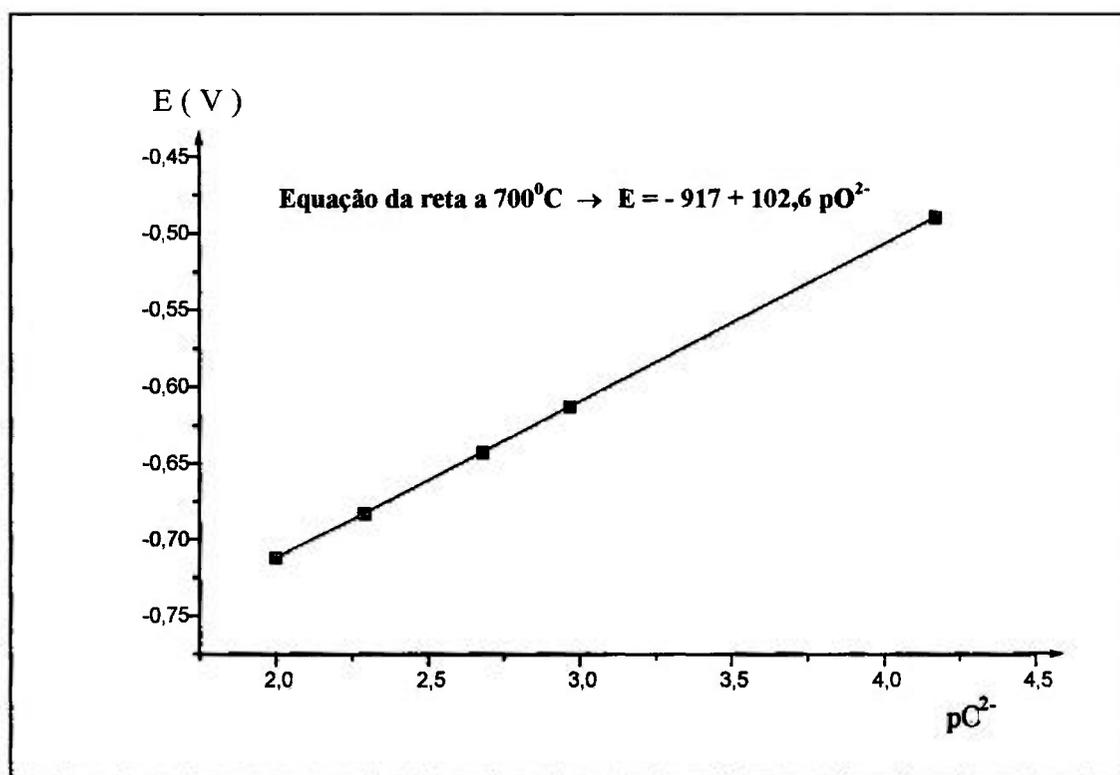


FIGURA 21. Desempenho de eletrodo indicador em NaCl-KCl (1:1) a 700°C.

TABELA 8. Concentrações das adições de CO_3^{2-} medidas a 750°C e seus respectivos potenciais (V).

$[CO_3^{2-}]$ mol/kg	$E_n = E_o^* - 0,10 \log \{ [O^{2-}]_o + [O^{2-}]_n \}$	$pO^{2-} = -\log [O^{2-}]$
$[O^{2-}]_0 = 9,31 \cdot 10^{-5}$	-0,472	4,03
$[O^{2-}]_1 = 1 \cdot 10^{-3}$	-0,58	2,96
$[O^{2-}]_2 = 1 \cdot 10^{-3}$	-0,62	2,67
$[O^{2-}]_3 = 3 \cdot 10^{-3}$	-0,66	2,29

Na figura 22 tem-se a atividade iônica dos íons O^{2-} medida em pO^{2-} versus o potencial (V) na temperatura de $750^{\circ}C$.

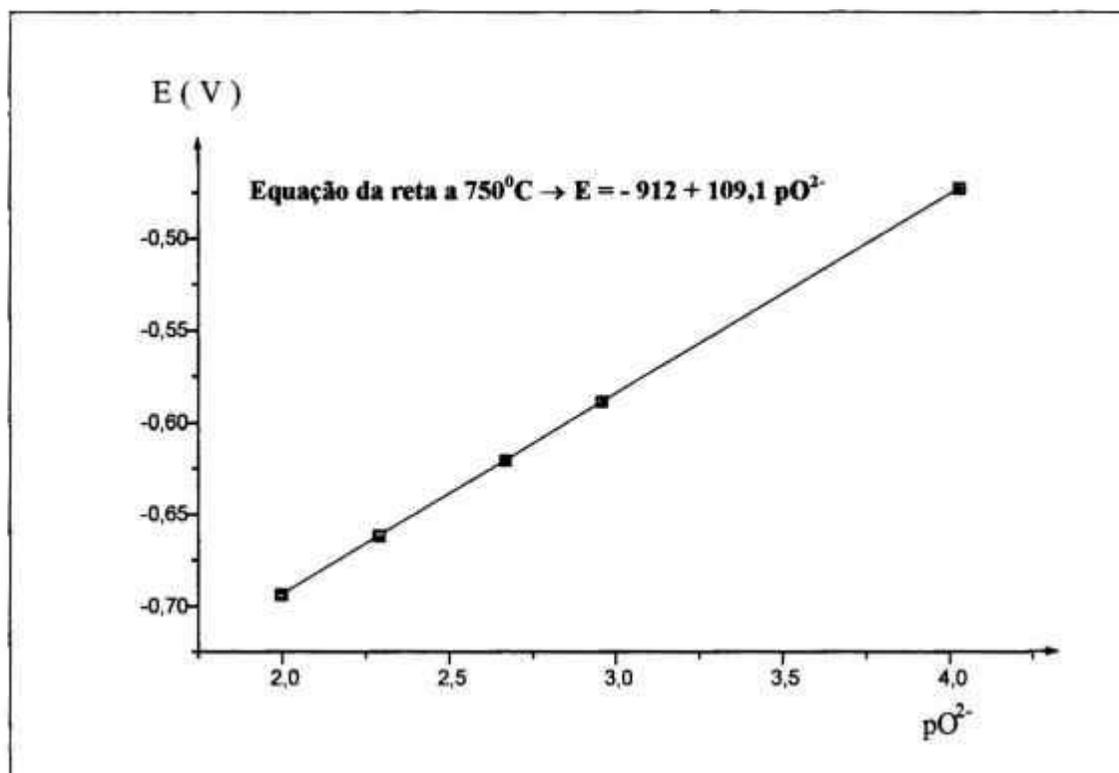


FIGURA 22. Desempenho de eletrodo indicador em NaCl-KCl (1:1) a $750^{\circ}C$

TABELA 9. Concentrações das adições de CO_3^{2-} medidas à $800^{\circ}C$ e seus respectivos potenciais (V).

$[CO_3^{2-}]$ mol/kg	$E_n = E_o^* - 0,11 \log \{ [O^{2-}]_o + [O^{2-}]_n \}$	$pO^{2-} = -\log [O^{2-}]$
$[O^{2-}]_0 = 1,05 \cdot 10^{-4}$	-0,468	3,97
$[O^{2-}]_1 = 1 \cdot 10^{-3}$	-0,58	2,95
$[O^{2-}]_2 = 1 \cdot 10^{-3}$	-0,61	2,67
$[O^{2-}]_3 = 3 \cdot 10^{-3}$	-0,65	2,29
$[O^{2-}]_4 = 5 \cdot 10^{-3}$	-0,68	2,00

Na figura 23 tem-se a atividade iônica dos íons O^{2-} medida em pO^{2-} versus o potencial (V) na temperatura de $800^{\circ}C$.

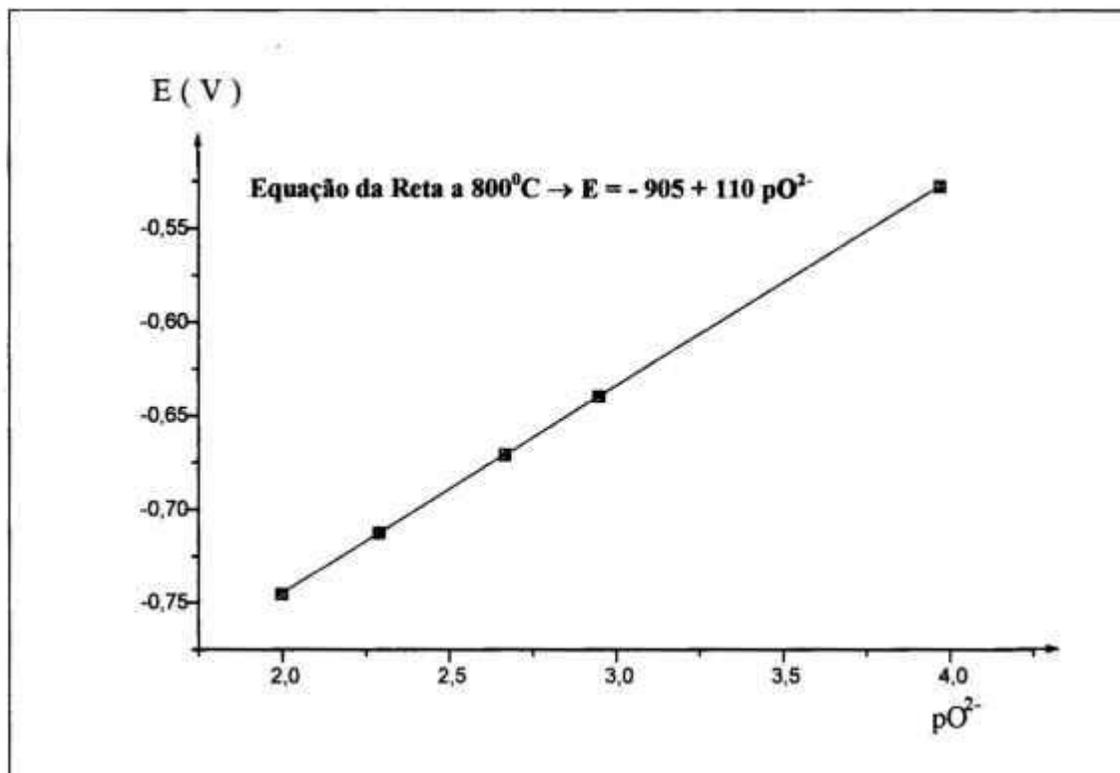


FIGURA 23. Desempenho de eletrodo indicador em NaCl-KCl (1:1) a $800^{\circ}C$.

TABELA 10. Concentrações das adições de CO_3^{2-} medidas a $850^{\circ}C$ e seus respectivos potenciais (V).

$[CO_3^{2-}]$ mol/kg	$E_n = E_o^* - 0,11 \log \{ [O^{2-}]_o + [O^{2-}]_n \}$	$pO^{2-} = -\log [O^{2-}]$
$[O^{2-}]_0 = 1,17 \cdot 10^{-4}$	-0,46	3,93
$[O^{2-}]_1 = 1 \cdot 10^{-3}$	-0,57	2,95
$[O^{2-}]_2 = 1 \cdot 10^{-3}$	-0,60	2,67
$[O^{2-}]_3 = 3 \cdot 10^{-3}$	-0,64	2,29
$[O^{2-}]_4 = 5 \cdot 10^{-3}$	-0,68	2,00

Na figura 24 tem-se a atividade iônica dos íons O^{2-} medida em pO^{2-} versus o potencial (V) na temperatura de $850^{\circ}C$.

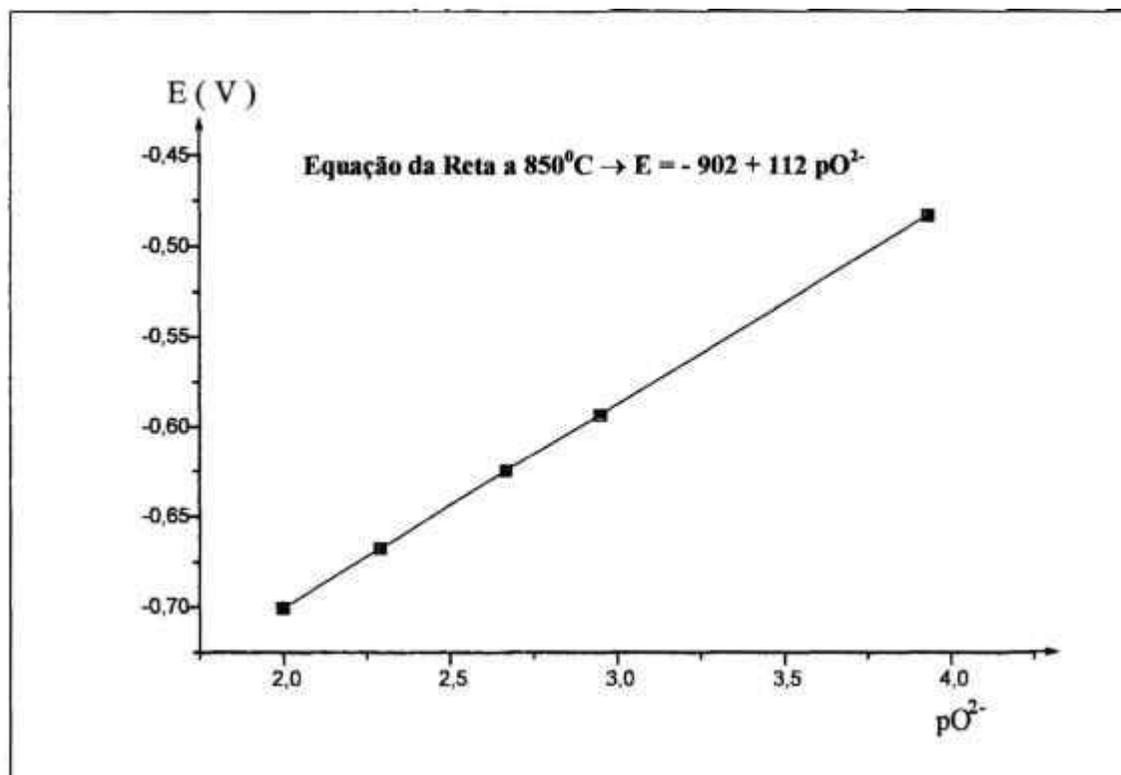


FIGURA 24. Desempenho de eletrodo indicador em NaCl-KCl (1:1) a $850^{\circ}C$.

4.1.2. Desempenho do Eletrodo de Referência (Ag/Ag^+)

A reversibilidade do eletrodo de referência pode ser observada durante o processo de polarização onde ocorre o deslocamento do potencial do eletrodo devido à passagem de corrente. Esse deslocamento pode ser catódico ou anódico, de acordo com a natureza do metal. A resistência do eletrólito também contribui para a diferença de potencial antes e depois da passagem de corrente.

A polarização por resistência N_R é dada por:

$$N_R = i \cdot R$$

onde

i → densidade de corrente

R → resistência do eletrólito no caminho percorrido pela corrente.

Em eletrólitos altamente condutores, N_R é muito pequena.

A reversibilidade do eletrodo Ag/Ag^+ foi observada durante 150 horas de operação onde foi submetido a uma baixa polarização contra um eletrodo de platina, apresentando pequeno desvio do potencial com a passagem de corrente no meio condutor NaCl-KCl (1:1) a 730°C .

As medidas de I (mA) versus E (V) foram realizadas utilizando-se um potenciostato modelo 173 de P.A.R..

O desempenho do eletrodo de referência é mostrado na figura 25.

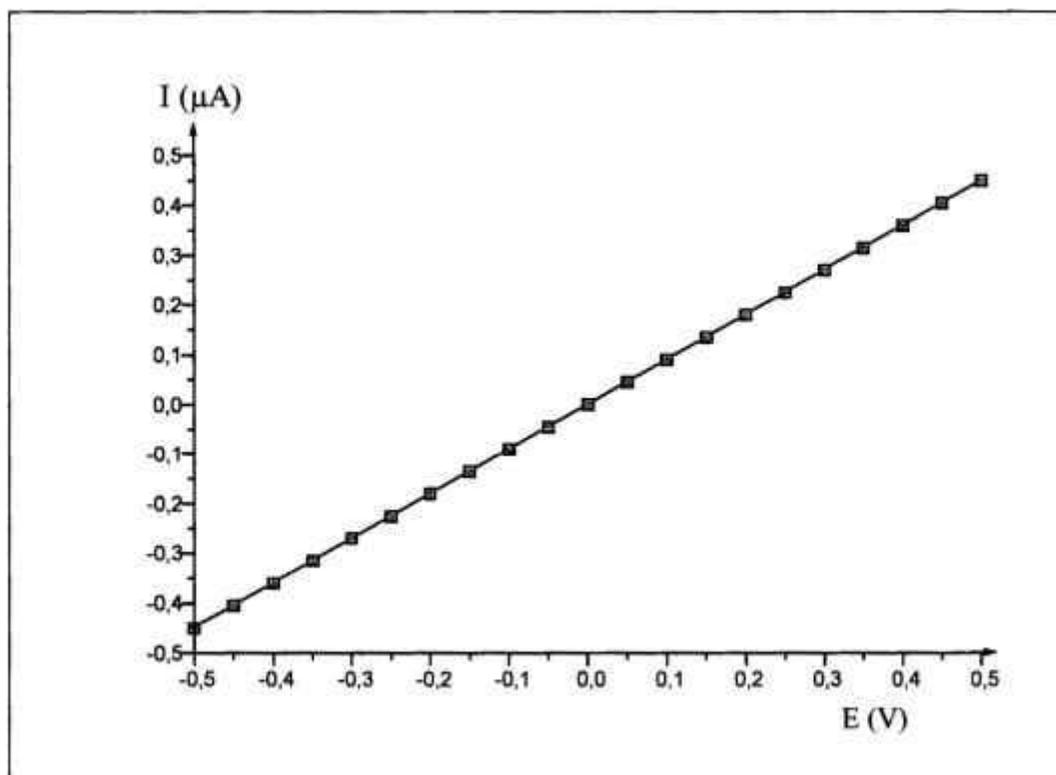


FIGURA 25. Desempenho do eletrodo de referência medido a 700°C .

4.1.3. Elaboração das Curvas de Solubilidade do Ce_2O_3

4.1.3.1. Intervalos de Temperatura de 700^0C a 850^0C

A técnica potenciométrica utilizada para a determinação da solubilidade do óxido de cério III foi a da dissociação dos óxidos metálicos (terras-raras) em cloretos fundidos. Geralmente, como os íons metálicos, o íon Ce^{3+} em cloretos alcalinos, forma compostos estáveis com o íon O^{2-} . É observada a formação, além do Ce_2O_3 , de compostos intermediários, como o $CeOCl_x^{(x-1)-}$, simbolizado por CeO^+ , e o CeO_2 , formado em pequena quantidade.

As reações de dissociação e de formação desses compostos ocorrem da seguinte forma:



O equilíbrio das reações depende da oxoacidez do meio. Se o reagente foi uma oxobase forte, geradora de oxoânions, o equilíbrio desloca para a direita, como são o OH^- ou CO_3^{2-} . Caso o reagente seja um oxoácido, receptor de íons O^{2-} , o equilíbrio desloca para a esquerda, como o HCl ($2 HCl + O^{2-} = H_2O + 2 Cl^-$).

A solubilidade do óxido de cério em cloretos alcalinos (concentração total de íons Ce^{3+} dissolvidos quando a saturação pelo óxido metálico é realizada) irá variar em função do pO^{2-} . O significado analítico é dado por:

$$pO^{2-} = - \log [O^{2-}]$$

onde $[O^{2-}]$ representa a concentração (em mol/kg) dos íons O^{2-} livres no meio.

As curvas potenciométricas da solubilidade do óxido de cério foram construídas pela adição de quantidades conhecidas de $CaCO_3$, sobre o eletrólito com 0,3 mol/kg de $CeCl_3$ em $NaCl-KCl$ (1:1), nos intervalos de 700^0C a 850^0C .

A avaliação dos resultados obtidos pelas curvas experimentais foi realizada comparando-se com os valores das curvas teóricas construídas com pK_1 e pK_2 calculados para cada intervalo da temperatura em estudo.

A relação entre os valores de pO^{2-} e $E(V)$ foi alcançada através das respectivas equações das retas calculadas no item 4.1.2., nesses intervalos de temperatura, de acordo com as reações de formação do CeO^+ e do Ce_2O_3 .

1ª etapa: Formação do CeO^+



$$K_1 = \frac{[Ce^{3+}][O^{2-}]}{[CeO^+]} \quad (35)$$

$$[Ce^{3+}] = 0,3 \text{ mol/kg}$$

2ª etapa: Formação do Ce_2O_3



$$K_1 = \frac{[2CeO^+][O^{2-}]}{[Ce_2O_3]} \quad (36)$$

Os valores teóricos de pK_1 foram substituídos na equação (35) para a determinação do pO^{2-} e do potencial $E(V)$, no primeiro ponto de equivalência, onde ocorre a formação do CeO^+ (solúvel), com a adição de 0,03 mol/kg de CO_3^{2-} sobre 0,3 mol/kg de Ce^{3+} .

Após a formação do oxiclreto de cério, foram calculados os valores teóricos de pO^{2-} e potencial $E(V)$, a cada adição de $0,015 \text{ mol/kg}$ de CO_3^{2-} sobre o eletrólito, substituindo-se pK_2 e pK_s na equação (II) até a determinação do segundo ponto de equivalência, onde ocorre a formação do Ce_2O_3 (insolúvel).

As tabelas 11, 12, 13 e 14 mostram os valores teóricos das concentrações dos íons $[O^{2-}]$ livres, pO^{2-} e potencial (E/V) , de acordo com o desempenho do eletrodo indicador, nos intervalos de $700^\circ C$ a $850^\circ C$.

TABELA 11. Determinação dos valores de (E/V) e pO^{2-} , a $700^\circ C$, utilizando-se $pK_1 = 10^{-10,5}$ e $pK_2 = 10^{-7,8}$ na equação:

$$E = - 917 + 102,6 pO^{2-}.$$

Nº de adições	$[O^{2-}]$ (Total) mol/kg	pO^{2-}	(E/V)
1 ^a	0,03	11,4	0,23
2 ^a	0,06	11,1	0,20
3 ^a	0,09	10,8	0,17
4 ^a	0,12	10,6	0,16
5 ^a	0,15	10,5	0,14
6 ^a	0,18	10,3	0,13
7 ^a	0,21	10,1	0,10
8 ^a	0,24	9,9	0,08
9 ^a	0,27	9,5	0,05
10 ^a	0,30	5,5	-0,35
11 ^a	0,31	3,41	-0,57
12 ^a	0,33	3,30	-0,58
13 ^a	0,34	3,21	-0,58
14 ^a	0,36	3,16	-0,59
15 ^a	0,37	3,14	-0,59
16 ^a	0,39	3,11	-0,59
17 ^a	0,40	3,09	-0,59
18 ^a	0,42	3,07	-0,60
19 ^a	0,43	3,05	-0,60
20 ^a	0,45	3,04	-0,60

TABELA 12. Determinação dos valores de (E/V) e pO^{2-} , a $750^{\circ}C$, utilizando-se $pK_1 = 10^{-10,05}$ e $pK_2 = 10^{-7,5}$ na equação:

$$E = - 912 + 109,1 pO^{2-}.$$

Nº de adições	$[O^{2-}]$ (Total) mol/kg	pO^{2-}	(E/V)
1 ^a	0,03	11,00	0,27
2 ^a	0,06	10,65	0,23
3 ^a	0,09	10,41	0,21
4 ^a	0,12	10,22	0,19
5 ^a	0,15	10,05	0,17
6 ^a	0,18	9,87	0,15
7 ^a	0,21	9,68	0,13
8 ^a	0,24	9,44	0,11
9 ^a	0,27	9,00	0,06
10 ^a	0,30	5,28	-0,33
11 ^a	0,31	3,32	-0,55
12 ^a	0,33	3,17	-0,56
13 ^a	0,34	3,11	-0,57
14 ^a	0,36	3,07	-0,57
15 ^a	0,37	3,04	-0,58
16 ^a	0,39	3,04	-0,58
17 ^a	0,40	3,00	-0,58
18 ^a	0,42	2,99	-0,59
19 ^a	0,43	2,96	-0,59
20 ^a	0,45	2,96	-0,59

TABELA 13. Determinação dos valores de (E/V) e pO^{2-} , a $800^{\circ}C$, utilizando-se $pK_1 = 10^{-9,5}$ e $pK_2 = 10^{-6,9}$ na equação:

$$E = - 905 + 110 pO^{2-}.$$

Nº de adições	$[O^{2-}]$ (Total) mol/kg	pO^{2-}	(E/V)
1 ^a	0,03	10,45	0,24
2 ^a	0,06	10,11	0,20
3 ^a	0,09	9,82	0,17
4 ^a	0,12	9,67	0,15
5 ^a	0,15	9,50	0,14
6 ^a	0,18	9,32	0,12
7 ^a	0,21	9,13	0,09
8 ^a	0,24	8,89	0,07
9 ^a	0,27	8,54	0,03
10 ^a	0,30	5,12	-0,35
11 ^a	0,31	3,12	-0,56
12 ^a	0,33	3,00	-0,57
13 ^a	0,34	2,94	-0,58
14 ^a	0,36	2,91	-0,58
15 ^a	0,37	2,87	-0,59
16 ^a	0,39	2,84	-0,59
17 ^a	0,40	2,82	-0,59
18 ^a	0,42	2,80	-0,60
19 ^a	0,43	2,79	-0,60
20 ^a	0,45	2,77	-0,60

TABELA 14. Determinação dos valores de (E/V) e pO^{2-} , a $850^{\circ}C$, utilizando-se $pK_1 = 10^{-8,75}$ e $pK_2 = 10^{-6,1}$ na equação:

$$E = - 902 + 112 pO^{2-}.$$

Nº de adições	$[O^{2-}]$ (Total) mol/kg	pO^{2-}	(E/V)
1 ^a	0,03	9,70	0,18
2 ^a	0,06	9,35	0,14
3 ^a	0,09	9,11	0,12
4 ^a	0,12	8,92	0,09
5 ^a	0,15	8,75	0,08
6 ^a	0,18	8,57	0,06
7 ^a	0,21	8,38	0,03
8 ^a	0,24	8,14	0,01
9 ^a	0,27	7,79	-0,03
10 ^a	0,30	4,63	-0,38
11 ^a	0,31	2,84	-0,58
12 ^a	0,33	2,74	-0,59
13 ^a	0,34	2,68	-0,60
14 ^a	0,36	2,64	-0,60
15 ^a	0,37	2,60	-0,61
16 ^a	0,39	2,58	-0,61
17 ^a	0,40	2,56	-0,61
18 ^a	0,42	2,54	-0,62
19 ^a	0,43	2,52	-0,62
20 ^a	0,45	2,50	-0,62

As curvas experimentais da solubilidade do óxido de cério foram construídas com os valores de potencial E(V) obtidos a cada adição do CO_3^{2-} sobre o eletrólito, 0,3 mol/kg $\text{CeCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ (1:1), e o respectivo valor pO^{2-} , calculado pela equação da reta no intervalo de temperatura.

As tabelas 15, 16, 17 e 18 mostram os valores de E(V) vs pO^{2-} nas temperaturas de 700°C a 850°C .

TABELA 15. Valores de potencial (E/V) e pO^{2-} obtidos na temperatura de 700°C .

Nº de adições	$[\text{O}^{2-}]$ (Total) mol/kg	pO^{2-}	(E/V)
1 ^a	0,03	11,20	0,23
2 ^a	0,06	10,92	0,20
3 ^a	0,09	10,61	0,17
4 ^a	0,12	10,42	0,15
5 ^a	0,15	10,29	0,14
6 ^a	0,18	10,18	0,13
7 ^a	0,21	9,89	0,10
8 ^a	0,24	9,68	0,08
9 ^a	0,27	9,30	0,04
10 ^a	0,30	5,43	-0,35
11 ^a	0,31	3,29	-0,57
12 ^a	0,33	3,23	-0,58
13 ^a	0,34	3,12	-0,59
14 ^a	0,36	3,10	-0,59
15 ^a	0,37	3,08	-0,60
16 ^a	0,39	3,06	-0,60
17 ^a	0,40	3,02	-0,61
18 ^a	0,42	3,00	-0,61
19 ^a	0,43	2,94	-0,62
20 ^a	0,45	2,94	-0,62

TABELA 16. Valores de potencial (E/V) e pO^{2-} obtidos na temperatura de 750°C.

Nº de adições	$[O^{2-}]$ (Total) mol/kg	pO^{2-}	(E/V)
1 ^a	0,03	10,84	0,27
2 ^a	0,06	10,52	0,23
3 ^a	0,09	10,31	0,21
4 ^a	0,12	10,11	0,19
5 ^a	0,15	9,90	0,17
6 ^a	0,18	9,72	0,15
7 ^a	0,21	9,54	0,13
8 ^a	0,24	9,32	0,10
9 ^a	0,27	8,80	0,05
10 ^a	0,30	5,20	-0,34
11 ^a	0,31	3,21	-0,56
12 ^a	0,33	3,05	-0,57
13 ^a	0,34	3,02	-0,58
14 ^a	0,36	3,01	-0,58
15 ^a	0,37	2,93	-0,59
16 ^a	0,39	2,93	-0,59
17 ^a	0,40	2,95	-0,59
18 ^a	0,42	2,88	-0,60
19 ^a	0,43	2,86	-0,60
20	0,45	2,86	-0,60

TABELA 17. Valores de potencial (E/V) e pO^{2-} obtidos na temperatura de $800^{\circ}C$.

Nº de adições	$[O^{2-}]$ (Total) mol/kg	pO^{2-}	(E/V)
1 ^a	0,03	10,31	0,23
2 ^a	0,06	10,00	0,19
3 ^a	0,09	9,81	0,17
4 ^a	0,12	9,62	0,15
5 ^a	0,15	9,49	0,14
6 ^a	0,18	9,32	0,12
7 ^a	0,21	9,14	0,09
8 ^a	0,24	8,81	0,06
9 ^a	0,27	8,40	0,02
10 ^a	0,30	4,95	-0,36
11 ^a	0,31	3,00	-0,57
12 ^a	0,33	2,91	-0,58
13 ^a	0,34	2,83	-0,59
14 ^a	0,36	2,80	-0,60
15 ^a	0,37	2,73	-0,60
16 ^a	0,39	2,71	-0,60
17 ^a	0,40	2,70	-0,61
18 ^a	0,42	2,69	-0,61
19 ^a	0,43	2,68	-0,61
20 ^a	0,45	2,67	-0,61

TABELA 18. Valores de potencial (E/V) e pO^{2-} obtidos na temperatura de $850^{\circ}C$.

Nº de adições	$[O^{2-}]$ (Total) mol/kg	pO^{2-}	(E/V)
1 ^a	0,03	9,61	0,17
2 ^a	0,06	9,42	0,15
3 ^a	0,09	9,23	0,13
4 ^a	0,12	8,91	0,09
5 ^a	0,15	8,72	0,07
6 ^a	0,18	8,54	0,05
7 ^a	0,21	8,31	0,03
8 ^a	0,24	8,11	-0,01
9 ^a	0,27	7,83	-0,03
10 ^a	0,30	4,60	-0,38
11 ^a	0,31	2,80	-0,59
12 ^a	0,33	2,71	-0,59
13 ^a	0,34	2,62	-0,61
14 ^a	0,36	2,59	-0,61
15 ^a	0,37	2,59	-0,61
16 ^a	0,39	2,55	-0,61
17 ^a	0,40	2,50	-0,62
18 ^a	0,42	2,49	-0,62
19 ^a	0,43	2,48	-0,62
20 ^a	0,45	2,48	-0,62

As medidas da solubilidade do sistema em estudo nesta dissertação, foram realizadas três vezes para cada temperatura, observando-se boa reprodutibilidade de resultados, confirmando o bom desempenho dos eletrodos indicador e de referência.

Na figura 26 são mostradas, a curva da solubilidade do Ce_2O_3 na temperatura de $700^{\circ}C$, em relação à curva teórica com os valores $pK_1 = 10,5$; $pK_2 = 7,8$ e $pK_s = 28,8$.

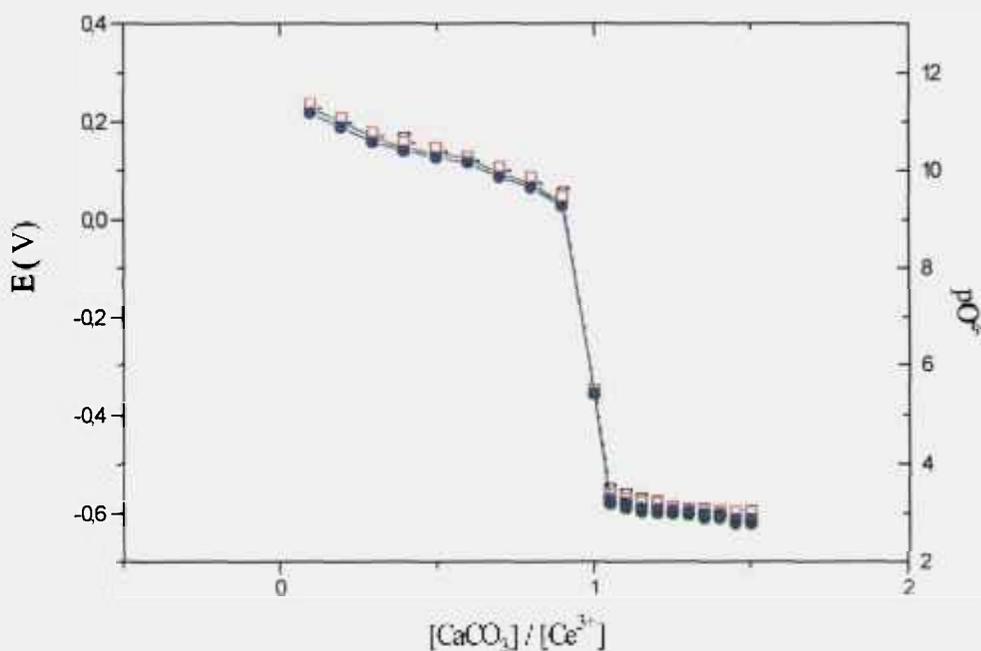


FIGURA 26. Curva de solubilidade do Ce_2O_3 em NaCl-KCl (1:1), a $700^{\circ}C$. Experimental : E(V) { \bullet } e pO_2 { \bullet }. Teórica : E(V) { \square } e pO_2 { \square }.

Na figura 27 são mostradas, a curva da solubilidade do Ce_2O_3 na temperatura de $750^{\circ}C$, em relação à curva teórica com os valores $pK_1 = 10,05$, $pK_2 = 7,5$ e $pK_s = 27,6$.

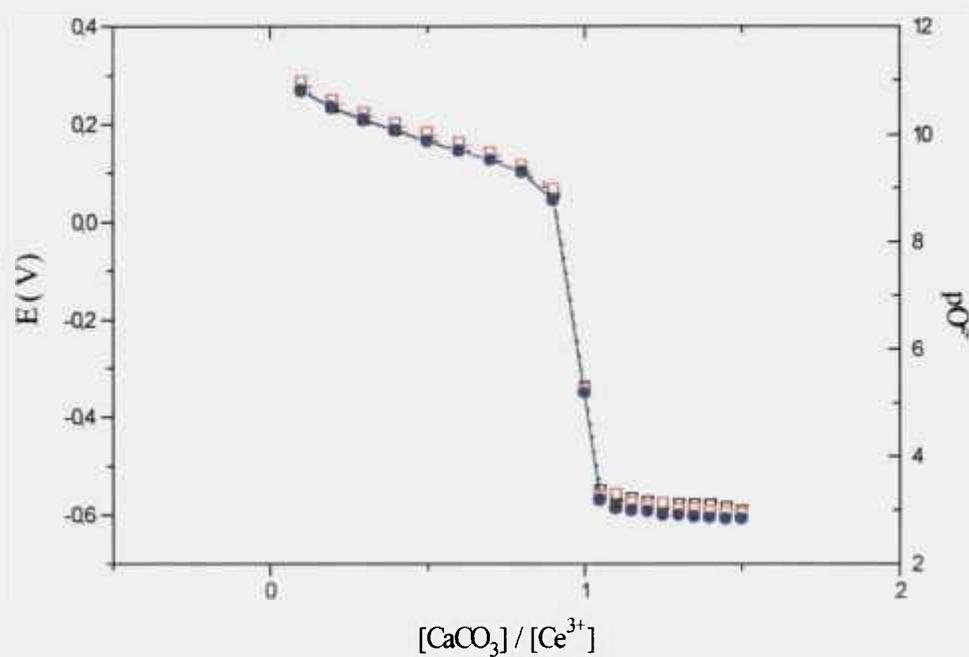


FIGURA 27. Curva de solubilidade do Ce_2O_3 em NaCl-KCl (1:1), a 750°C .
 Experimental : E(V) { ● } e pO^{2-} { ● }. Teórica : E(V) { □ } e pO^{2-} { □ }.

A figura 28 representa a curva da solubilidade do Ce_2O_3 , na temperatura de 800°C , em relação à curva teórica com os valores $\text{pK}_1 = 9,5$, $\text{pK}_2 = 6,9$ e $\text{pK}_s = 25,9$.

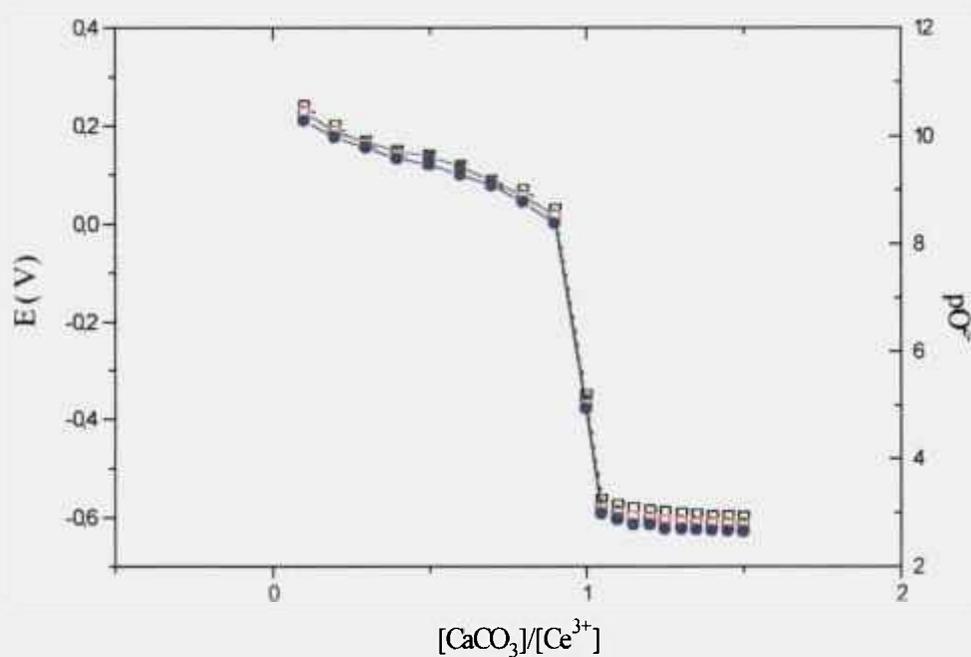


FIGURA 28. Curva de solubilidade do Ce_2O_3 em NaCl-KCl (1:1), a 800°C .
 Experimental : E(V) { ● } e pO^{2-} { ● }. Teórica : E(V) { □ } e pO^{2-} { □ }.

A figura 29 representa a curva da solubilidade do Ce_2O_3 , na temperatura de 850°C , em relação à curva teórica com os valores $\text{pK}_1 = 8,75$, $\text{pK}_2 = 6,1$ e $\text{pK}_s = 23,6$.

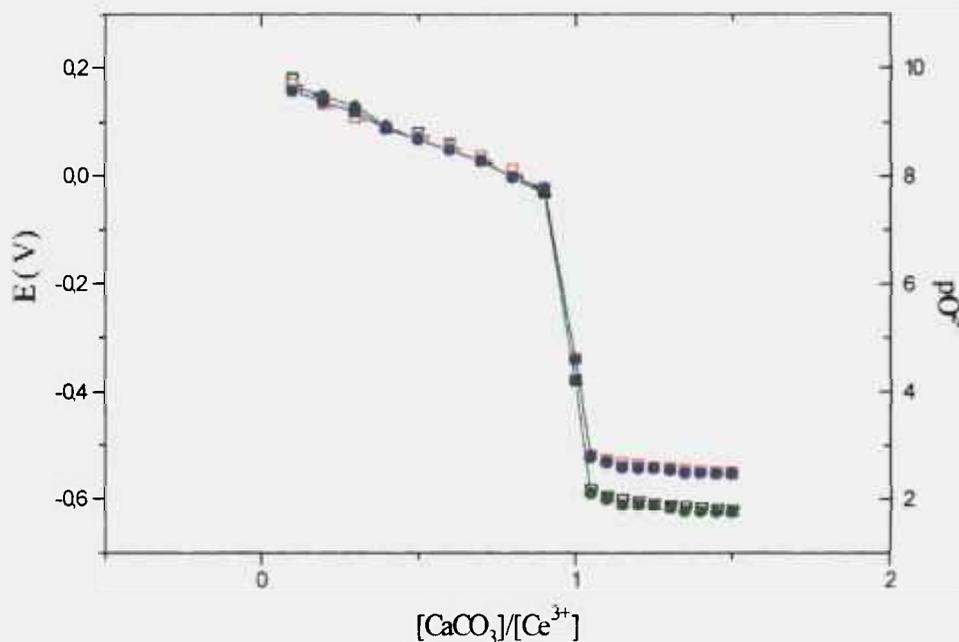


FIGURA 29. Curva de solubilidade do Ce_2O_3 em NaCl-KCl (1:1), a 850°C .
 Experimental : E(V) { ● } e pO^{2-} { ■ }. Teórica : E(V) { □ } e pO^{2-} { ○ }.

4.2. DISCUSSÃO

4.2.1. Determinação dos Produtos de Solubilidade do Ce_2O_3 , nos Intervalos de 700°C a 850°C .

As curvas de solubilidade obtidas experimentalmente nos intervalos de temperatura de 700°C a 850°C apresentam boa concordância com as curvas teóricas.

Uma pequena diferença é observada entre os pontos das curvas experimentais e da curva teórica durante o início da titulação, que pode ser explicada pela presença de pequena fração de Ce^{3+} na forma de CeO^+ .

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

As curvas obtidas a 700°C , 750°C e a 800°C apresentam no primeiro ponto de equivalência boa concordância com as curvas teóricas, porém com o aumento da temperatura, na curva a 850°C a reprodutibilidade entre os valores de potencial $E(\text{V})$ e pO^{2-} diminui neste ponto. A retirada da H_2O existente no CeCl_3 a temperaturas superiores a 350°C se torna muito difícil, por isso com o aumento da temperatura de trabalho se observa maior quantidade de CeO^+ formada antes do primeiro ponto de equivalência.

Após o primeiro ponto de equivalência foi observada uma diferença nas curvas a 800°C e 850°C , com a teórica, devido ao aumento de Ce_2O_3 precipitado no início do processo a partir do CeO^+ ou devido a formação de uma mistura de um composto do tipo $\text{Ce}_x \text{O}_{x+1} \text{Cl}_{x-2}$ ($x < 2$).

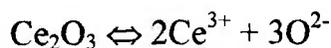
Os valores das constantes de equilíbrio foram obtidas a partir das seguintes reações:



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



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



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

As constantes de dissociação do CeO^+ e Ce_2O_3 em mistura de NaCl-KCl (1:1) de 700°C a 850°C são mostradas nas tabelas 19, 20, 21 e 22.

TABELA 19. Valores das constantes de equilíbrio pK_1 , pK_2 e pK_s , para a temperatura de 700°C .

Experiências	1	2	3	Valor Médio
pK_1	10,5	10,7	10,4	10,5
pK_2	7,7	7,6	7,9	7,7
pK_s	28,7	29,0	28,7	28,8

TABELA 20. Valores das constantes de equilíbrio pK_1 , pK_2 e pK_s , para a temperatura de 750°C .

Experiências	1	2	3	Valor Médio
pK_1	10,03	10,04	10,07	10,05
pK_2	7,6	7,7	7,4	7,6
pK_s	27,6	27,8	27,5	27,7

TABELA 21. Valores das constantes de equilíbrio pK_1 , pK_2 e pK_s , para a temperatura de 800°C .

Experiências	1	2	3	Valor Médio
pK_1	9,5	9,6	9,4	9,5
pK_2	7,0	6,8	6,9	6,9
pK_s	25,9	26,0	25,6	25,8

TABELA 22. Valores das constantes de equilíbrio pK_1 , pK_2 e pK_s , para a temperatura de 850°C .

Experiências	1	2	3	Valor Médio
pK_1	8,7	8,6	8,5	8,6
pK_2	6,0	5,9	5,9	5,9
pK_s	23,4	23,2	22,9	23,2

A comparação dos valores de pK_s obtidos de 700°C a 850°C pelas curvas experimentais de solubilidade, com os resultados considerados por Reinhard e Nawmann^[5], que utilizaram o método de diluição isotópica com o Ce^{141} , mostraram grande concordância para as mesmas temperaturas, como é observado na tabela 23.

TABELA 23. Valores das constantes de equilíbrio pK_s , no intervalo de 700°C a 850°C , pela interpolação dos resultados obtidos por Reinhard e Nawmann^[5].

Temperatura	700°C	750°C	800°C	850°C
pK_s	31,6	30,5	29,5	29,2

A comparação direta dos valores de pK_s obtidos de 700°C a 850°C , com os valores considerados por Combes^[9], que utiliza a técnica potenciométrica, apresenta bons resultados tendo em vista algumas diferenças nas condições experimentais, como a temperatura e a pressão interna de CO_2 , como é mostrada na tabela 24.

TABELA 24. Valores das constantes de equilíbrio pK_1 , pK_2 e pK_s , obtidos por Combes^[9], na temperatura de 727°C .

Condições	727°C e $p\text{CO}_2 = 10^2$ Torr
pK_1	11,0
pK_2	7,8
pK_s	30,5

4.2.2. Cálculo do Limite da Solubilidade do Ce_2O_3

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

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

As quantidades de O^{2-} limite para a saturação completa do óxido em relação ao seu respectivo intervalo de temperatura, serão mostradas na tabela 25.

TABELA 25. Limite da solubilidade do Ce_2O_3 nos intervalos de $700^{\circ}C$ a $850^{\circ}C$.

TEMPERATURA ($^{\circ}C$)	K_s	QUANTIDADE LIMITE DE O^{2-} (mol/kg)
700	$1,58.10^{-29}$	$6,80.10^{-7}$
750	$2,51.10^{-28}$	$1,18.10^{-6}$
800	$1,25.10^{-26}$	$2,59.10^{-6}$
850	$2,51.10^{-24}$	$7,46.10^{-6}$

4.3. CONCLUSÕES

A câmara eletrolítica desenvolvida, mostrou-se apta para a realização das medidas potenciométricas com resistência à corrosão.

O eletrodo de referência Ag/Ag^+ , revestido por uma membrana de Al_2O_3 , demonstrou boa resposta e durabilidade em meio de cloretos fundidos.

O eletrodo de zircônia estabilizada mede satisfatoriamente a atividade dos íons de oxigênio tanto no ar como em eletrólitos de sais fundidos, no intervalo de $450^{\circ}C$ a $850^{\circ}C$.

O oxoânion $CaCO_3$, mostrou-se um reagente eficiente na identificação das etapas intermediárias para a formação do óxido ceroso. A forma compactada do $CaCO_3$ facilita as adições e evita possíveis perdas.

Os valores de $K_s[Ce^{+3}]^2[O^{2-}]^3$ foram obtidos em meio de $NaCl-KCl$ à temperaturas elevadas, levando em conta a formação dos compostos intermediários CeO_2 e CeO^+ com a água presente no eletrólito, causando algumas discrepâncias entre os valores medidos no início das titulações potenciométricas.

As curvas de solubilidade obtidas experimentalmente nos intervalos de temperaturas de $700^{\circ}C$ a $850^{\circ}C$ (figuras 26, 27, 28 e 29) apresentam boa concordância com as curvas teóricas construídas com os valores calculados de pk_1 e pk_2 .

Através das curvas experimentais de solubilidade, foi verificada grande concordância dos valores de pK_s obtidos de $700^{\circ}C$ a $850^{\circ}C$, com os observados, para as mesmas temperaturas, pela interpolação dos resultados considerados por Reinhard e Nawmann^[5], que utilizaram o método de diluição isotópica com o $Ce^{[41]}$.

A avaliação dos valores considerados por Combes^[9], que utiliza a técnica potenciométrica, apresenta bons resultados apesar de algumas diferenças nas condições experimentais, como a temperatura e a pressão interna de CO_2 .

4.4. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1 - Solubilidade de outros óxidos.

Determinar a solubilidade de outros óxidos de lantanídeos, como o neodímio, e alguns óxidos de actinídeos, utilizando a técnica potenciométrica empregando o eletrodo de zircônia estabilizada, em condições de temperatura e pressão já estabelecidas em meio de cloretos fundidos.

2- Estudo da solubilidade com a variação de parâmetros.

Ampliar os resultados obtidos para a solubilidade do Ce_2O_3 impondo uma pressão fixa de CO_2 ou utilizando um sistema tampão, regulador de íons O^{2-} , para possibilitar o estudo da solubilidade a temperaturas mais elevadas.

3 - Novos eletrólitos.

Estudar a solubilidade do Ce_2O_3 e outros óxidos metálicos em meio de fluoretos fundidos (FLINAK), utilizando a técnica potenciométrica, avaliando-se a corrosão do sistema e capacitando os equipamentos para este fim.

Utilizar a mistura de LiCl - KCl, com ponto de fusão inferior a $600^{\circ}C$ e analisar o comportamento eletroquímico de alguns óxidos de terras-raras, como também sua solubilidade neste meio de reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - MORRICE, E.; HENRIE, T. A. **Electrowinning Cerium-Group and Yttrium-Group Metals**. US Bureau of Mines. Report of Investigation 5668, 1961.
- 2 - SENDEROFF, S.; MELLORS, G. W. The Preparation of Cerium by Electrolysis of Molten Salts. **Science**, v. 153, p. 1475 -1480, 1966.
- 3 - BROWN, E. A.; PORTER, B. **Determination of Oxide Solubility in Molten Salts**. US Bureau of Mines. Report of Investigations, 5868, 1952.
- 4 - WEST, J. B.; MARTIN, R. L. Solubility of Magnesium Oxide in Molten Salts. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 24, p. 105 - 111, 1962.
- 5 - REINHARD, G.; NAUMANN, D. Die Löslichkeit der Cerioxide in Alkalichloridschmelzen. **Z. Phys. Chemie**, v. 238, p. 309 - 315, 1967.
- 6 - TREMILLON, B.; VEDEL, J. Mesure de pO^{2-} au Moyen d'une de Zircone Estabilisee et Determination Potentiometrique de Constantes D'Equilibre D'Echange de O^{2-} Dans Le Melage Equimolaire NaCl-KCl Fondu. **Electrochim. Acta**, v. 20, p. 191 - 200, 1975.
- 7 - MORLOTTI, R.; PIZZINI, S. Oxygen and Hydrogen Electrodes in Molten Fluorides. **Electrochim. Acta**, v. 10, p. 1033 - 1041, 1965.
- 8 - MAMANTOV, G. Electrochemical Studies of Oxides Ions and Related Species in Molten Fluorides. **J. Electrochem. Soc.**, v. 124, n. 4, p. 480 - 483, 1977.
- 9 - COMBES, R. **Realisation et Exploitation d'une Électrode à Membrana Solide, Indicatrice de l'Activité des Ions Oxyde dans le Mélage de Chlorures de Sodium et de Potassium Fondus (700 - 750°C)**. Paris: 1973. Tese de Doutorado - A L'Université de Paris VI.

- 10 - COMBES R.; LEVELUT, M. N. Oxo-Acidity and It's Influence on The Electrochemical Properties in Molten Mixtures of CeCl_3 and Equimolar NaCl-KCl , at 1000 K. **Electrochim. Acta**, v. 23, p. 1291 - 1295, 1978.
- 11 - COMBES, R.; TREMILLON, B. Dissociation and Solubility Variation versus pO^{2-} of Scheelite CaWO_4 in Molten Salts (at 1000 K). **J. Electroanal. Chem.**, v. 83, p. 297 - 308, 1977
- 12 - PICARD, G.; TREMILLON, B. Oxoacidity Reactions in Molten LiCl-KCl Eutetic (at 427°C) Potentiometric Study of The Equilibria of Exchange of O^{2-} Between Al(III) Systems and Carbonate and Water Systems. **J. Electroanal. Chem.**, n. 102, p. 65 - 75, 1979.
- 13 - STERN, K. H. Potentiometric Studies of Some Oxyanions in Molten Fluorides. **J. Electrochem. Soc.** v 136, n. 2, p. 439 - 445, 1989.
- 14 - STERN, K. H.; Oxide Ion Titration in Molten NaCl with The Zirconia Electrode. **J. Electrochem. Soc.**, v. 127, n. 11, p. 2375 - 2378, 1980.
- 15 - STERN, H. J. Thermal Decomposition and Reduction of Carbonate Ion in Fluoride Melts. **J. Electrochem. Soc.**, v. 133, n. 6, p. 1148 - 1152, 1986.
- 16 - DEANHARDT, M. L., STERN, H. K. Solubility of Yttrium Oxide in Na_2SO_4 and NaCl Melts. **J. Electrochem. Soc.**, p. 2228 - 2232, 1982.
- 17 - MORRICE, E.; REDDY, R. G. Solubility and Activity Coefficient of Y_2O_3 in Fluorides Melts. **Rare Earths, Extraction**. US , Nevada, 1988.
- 18 - MARTINOT, L.; FUGER, J. Determination of Solubility Products of Various Actinide Oxides in the (Na-K) Cl and (Li-K) Cl Eutetics and Calculation of New Potential- pO^{2-} Diagrams. **J. of the Less-common Metals**, v. 120, p. 255 - 266 , 1986.
- 19 - RAPP, A.; GUPTA, K. The Solubilities of NiO , Co_3O_4 , and Ternary Oxides in Fused Na_2SO_4 at 1200 K. **J. Electrochem. Soc.**, v. 127, n. 10, p. 2194 - 2201, 1980.
- 20 - RAPP, A. Solubilities of α - Fe_2O_3 and Fe_2O_4 in Fused Na_2SO_4 at 1200 K. **J. Electrochem. Soc.**, v. 132, n. 10, p. 2498 - 2501, 1985.

- 21 - RAPP, A.; GUPTA, K. Solubility of α -Al₂O₃ in Fused Na₂SO₄ at 1200 K. **J. Electrochem. Soc.**, v. 132, n. 3, p. 735 - 737, 1985.
- 22 - CASTRILLEJO, Y.; PALMERO, S. et al. Oxoacidity Reactions in Equimolar Molten Lead Chloride-Potassium Chloride Mixture at 435⁰C. Potentiometric Study of The Equilibria of Exchange of O²⁻ Between Mg (II) and PbO. **Electrochim. Acta**, v. 38, n. 13, p. 1743 - 1746, 1993.
- 23 - BOYARCHUK, T. P.; KHAILOVA, G. E. Potentiometric Measurements in Molten Chlorides. Solubilities of Metal Oxides in the Molten Eutetic Mixture CsCl - KCl - NaCl at 600⁰C. **Electrochim. Acta**, v. 38, n. 10, p. 1481-1485, 1993.
- 24 - UCHIDA, I.; YAMADA, K. Solubility of *in-situ* Oxidized NiO in (62 + 38)mol% (Li + K)CO₃ Melt Under Pressurized Conditions. **J. of Electroanal. Chem.**, v. 385, p. 51 - 57, 1995.
- 25 - YAMAZAKI, N. Solubility of Cobalt Oxide in Molten Carbonate. **J. Electrochem. Soc.**, v. 142, n. 10, p. 3322 - 3326, 1995.
- 26 - BOCKRIS, J.O'M.; REDY, A. K. N. **Modern Electrochemistry**. V. 2, p. 514, New York, Plenum Press, 1970.
- 27 - TEMKIN, M. **Acta Phys. Chim., URSS**, n. 20, p. 411 - 412, 1945.
- 28 - BOCKRIS, J.O'M.; REDY, A. K. N. **Modern Electrochemistry**. V. 2, p. 66, New York, Plenum Press, 1970.
- 29 - BLANDER, M. **Thermodynamic Properties of Molten Salts Solutions**. Molten Salts Chemistry. Intersc. Pub., 1964.
- 30 - LUX, V.H. Mesungen and Schwach Basischen Alkalisulfatschmelzen. **Z. Elektrochem.**, v. 52, p. 220 - 224, 1948.
- 31 - FLOOD, H.; FORLAND, T. The Acidic and Basic Properties of Oxides. **Acta Chemica Scand.**, v. 1, p. 592 - 604, 1947.
- 32 - SAWYER, D.T. **Experimental Electrochem. for Chemists**, v. 1, p. 104 - 108, New York, 1974.

- 33 - DENARO, R. **Fundamentos da Eletroquímica: Eletrodos Reversíveis**, São Paulo, 1981.
- 34 - PLUMAT, E.; LABANI, A. Use of an Electrode with a Solid Membrane Selective of Oxide Ions in Molten Alkali metalnitrate. **J. Electrochem. Soc.**, v. 130, n. 11, p. 2192 - 2198, 1983.
- 35 - LAITY, R.W. **Reference Electrodes: Theory and Practice**. Eds. D.J.A. IVES and G.J. Jans Academic Press, 1961.
- 36 - SAWYER, D.T. **Experimental electrochem. for chemists**, v. 01, p. 311 -315, New York, 1974.
- 37 - VOGEL, A. **Quantitative Inorganic Analysis**, p. 424 - 426, Londres, 1978.
- 38 - GARVIE, R.C., **Oxides in High Temperature (Part II)**, Ed. A.M. Alper Academic Press, p. 117, New York, 1970.
- 39 - SMITH, D.K.; CLINE, C.F. Verification of Existence of Cubic Zirconia at High Temperature. **J. Am. Ceramic Soc.**, v. 45, p. 249 - 250, 1962.
- 40 - GARVIE, R.C. The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect. **J. Phy. Chem.**, v. 69, p. 1238 - 1243, 1965.
- 41- LIVAGE, J.; DOI, K.; MAZIERE, C. Nature and Thermal Evolution of Amorphous Hidrated Zirconium Oxide. **J. Am. Ceramic Soc.**, v. 51, p. 349 - 354, 1968.
- 42 - CLARK, G. L.; REYNOLDS, D. H. Chemistry of Zirconium Dioxide X-Ray Diffraction Studies. **Ind. and Eng. Chem.**, v. 29, p. 711 - 715, 1937.
- 43 - FISHER, G.; Masaki, T. Mechanical Properties of Toughened ZrO_2 - Y_2O_3 Ceramics. **J. Am. Ceramic Soc.**, v. 69, p. 638 - 640, 1986.
- 44 - BUCHANAN, R. C.; POPE, S. Optical and Electrical Properties of Ytria Stabilized Zirconia (YSZ) Crystals. **J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Tecnology**, v. 130, p. 162, 1983.
- 45 - BLUMENTAL, R. N., Electronic Transport in 8 mole Percent Y_2O_3 - ZrO_2 . **J. Electrochem. Soc.**, v. 136, n. 10, p. 2867, 1989.

- 46 - COSENTINO, I. C. **Efeito da Adição de Óxido de Bismuto nas Propriedades Elétricas de Eletrólitos Sólidos de Zircônia.** São Paulo: 1991. Tese (mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- 47 - STERN, K. H.. Oxide Ion Titrations in Molten NaCl with the Zirconia Electrode. *J. Electrochem. Soc.*, v. 127, n. 11, p. 2375 - 2378, 1980.
- 48 - KANZAKI, Y.; TAKAHASHI, M. The Oxygen Electrode in Fused Lithium Chloride-Potassium Chloride Eutectic Containing Oxide Ion. **Electroanal. Chem. and Inter. Electrochem.**, v. 58, p. 339 - 348, 1975.
- 49 - FERNANDES, N. T. **Produção de Cloretos e Fluoretos de Cério.** São Paulo, 1990. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- 50 - SAWYER, D.T.; ROBERTS, J. **Experimental Electrochem. for Chemists,** v. 01, p. 62 - 64, New York, 1974.
- 51 - STERN, K. H. **J. Electrochem. Soc.**, v. 24, p. 509 - 512, 1979.
- 52 - AZAD, A. M.; AKBAR, S. A. Solid State Gas Sensors: A Review. **J. Electrochem. Soc.**, v. 139, n. 12, p. 3690 - 3703, 1992.
- 53 - ROUAULT-ROGEZ H., BOUTEILLON, J. Zinc oxoacidity Properties in molten LiCl-KCl Eutetic at 450⁰C. **J. of Applied Electrochem.**, v. 25, p. 166 - 172, 1995.
- 54 - FERRY, D.; PICARD, G. Acidity and Purification of the Molten Zinc Chloride (33,4 mol%) Sodium Chloride (66,6 mol%) Mixture. **J. Electrochim. Acta,** v. 14, p. 313, 1989.