

PROJETO, MONTAGEM E TESTES DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO COM β -PbF₂ COMO ELETRÓLITO

K. F. Portella¹, R. Muccillo², G. P. de Souza¹, C. M. Garcia¹

¹Laboratório Central de Pesquisa e Desenvolvimento - LAC, Centro Politécnico
Jardim das Américas, C.P. 318, 80001-970, Curitiba, PR.

²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear
C.P. 11049 - Pinheiros, 05422-970, S. Paulo, S.P.

e-mail: rmuccill@net.ipen.br

RESUMO

Eletrólitos sólidos cerâmicos de β -PbF₂ foram sintetizados para uso em um dispositivo sensor potenciométrico de espécies químicas, tendo como célula eletroquímica básica Ag | α -PbF₂ + AgF | β -PbF₂ | Ag. A conformação do β -PbF₂ foi feita por meio da adição de politetrafluoroetileno. Respostas significativas, seletivas pelas amplitudes, foram detectadas durante exposição, à temperatura ambiente, a vapores de álcool etílico, HF e CO₂. Atmosfera ambiente, oxigênio e hexafluoreto de enxofre não foram detectados pelo sensor. Serão apresentados os protótipos do sensor e as respostas em função do tempo de exposição às várias espécies químicas.

Palavras-chaves: eletrólito sólido, sensores de gases, fluoreto de chumbo.

ABSTRACT

β -PbF₂ solid electrolytes have been synthesized to be used in potentiometric sensing devices for chemical species. The electrochemical cell was Ag | α -PbF₂ + AgF | β -PbF₂ | Ag. Polytetrafluoroethylene was used as a matrix for the β -PbF₂ electrolyte. The cell responses for ethanol, HF and CO₂ at room temperature have different amplitudes whereas ambient atmosphere, oxygen and sulphur hexafluoride give no response. Sensor prototypes will be presented as well as their responses to different chemical species as a function of exposure time.

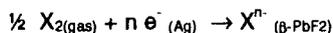
key-words: solid electrolytes, gas sensors, lead fluoride.

INTRODUÇÃO

Os sensores de espécies químicas tem ampla aplicação nas várias áreas de atividades de interesse para o ser humano. Três são as famílias de sensores⁽¹⁾: 1) sensores que medem uma propriedade específica da espécie química analisada, como por exemplo a condutividade térmica, 2) sensores que atuam pela variação de propriedades volumétricas ou superficiais de um sólido, e 3) sensores eletroquímicos condutimétricos, amperométricos e potenciométricos, nos quais há participação de um elemento galvânico constituído por uma série de condutores eletrônicos, iônicos e/ou membranas seletivas. Neste trabalho estamos interessados nesse terceiro tipo de sensor, usando uma célula de concentração do tipo



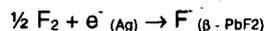
na qual Ag são os eletrodos metálicos, β -PbF₂ o eletrólito sólido com adição de teflon para a conformação e α -PbF₂ + AgF o eletrodo de referência. Nesse caso, a reação é a seguinte:



na qual X é o gás analisado e n o número de elétrons. Sob condições de equilíbrio nos eletrodos, a força eletromotriz E da célula é dada pela lei de Nernst⁽¹⁾

$$E = (RT/nF) \ln (p/p_{\text{ref}})$$

na qual R é a constante molar dos gases, n a quantidade de elétrons envolvidos na reação no equilíbrio, F a constante de Faraday, p e p_{ref} as pressões parciais da espécie química a ser detectada e a de referência, respectivamente. No caso do flúor molecular, à temperatura ambiente,



e a força eletromotriz é dada por

$$E (V) = 0,0257 \ln (p/p_{\text{ref}})$$

que é a equação característica do sensor.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizado o fluoreto de chumbo comercial Aldrich 99,9+%, misturado a frio com politetrafluoroetileno (30%p/p) na proporção 9:1, seco

em estufa a 120 °C / 12 h, compactado uniaxialmente em matriz com camisa flutuante sob carga de 1000 Kgf, obtendo-se corpos de prova de 5 mm de diâmetro e 5 mm de altura. Após sinterização ao ar, o cilindro é perfurado com broca de 2mm de diâmetro até uma profundidade de 3 mm. O interior do cilindro é preenchido com o eletrodo de referência composto de uma mistura de α -PbF₂ e fluoreto de prata na proporção 1:1 homogêneo com solução de PTFE. Fios de prata são usados como terminais. Todo o conjunto é isolado com resina polimérica, deixando-se a base do cilindro livre para atuar como área sensorial. A resposta do sensor é avaliada por meio de um multímetro Keithley 617 conectado a um microcomputador tipo PC com interface de comunicação GPIB (IEE 488). Foi desenvolvido um programa de computação em visual basic para permitir a coleta e o armazenamento de dados para posterior análise. O sensor é colocado em vários ambientes e o sinal é monitorado em função do tempo à temperatura ambiente. Detalhes da preparação, caracterização por difratometria de raios X e por espectroscopia de impedância complexa de eletrólitos sólidos de PbF₂ foram apresentados anteriormente^(2,3).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi projetado um dispositivo sensor de flúor, partindo-se de projetos semelhantes para sensores eletroquímicos constituídos de transdutor cerâmico, eletrodo, contra-eletrodo, terminais elétricos e câmara para encapsulamento do conjunto⁽⁴⁾. A Figura 1 abaixo mostra um esquema desse dispositivo sensor. Na Fig. 1a são mostrados os eletrodos de prata metálica (1), o eletrólito sólido β -PbF₂ + PTFE (2), a cobertura polimérica (3) e a mistura eletroquímica α -PbF₂ + AgF 50% em peso + PTFE (4). A Fig. 1b é uma vista frontal do sensor.

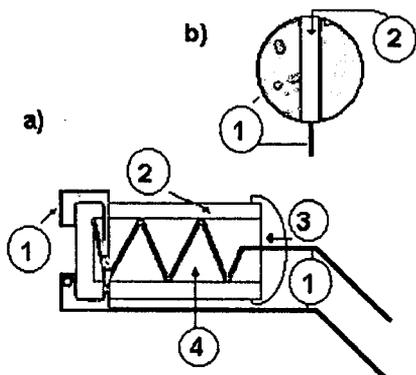


Fig. 1: Esquema do sensor eletroquímico de estado sólido Ag | α -PbF₂ + AgF | β -PbF₂ | Ag; a) vista em corte, b) vista frontal.

As figuras 2 a 8 abaixo mostram as respostas do sensor (força eletromotriz em função do tempo) à temperatura ambiente sob diferentes atmosferas: ar, vácuo, O₂, SF₆, HF, C₂H₅OH e CO₂, respectivamente, tendo como célula

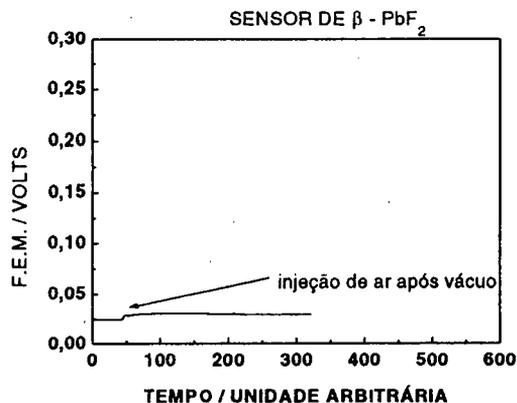
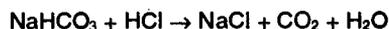


Fig. 2: Resposta do sensor de PbF₂ à atmosfera ambiente.

Ao ar, a resposta do sensor foi de 40 ± 5 mV e sob vácuo dinâmico de bomba rotatória ($\sim 10^{-2}$ mmHg) a resposta foi de 32 ± 5 mV. A exposição do sensor a vapores de álcool etílico apresentou picos de resposta com amplitudes de 70 ± 2 mV. Já na presença de oxigênio gasoso o sensor não apresentou resposta (Cf. Fig. 5). Respostas mais significativas em termos de amplitude de força eletromotriz foram obtidas ao expor o sensor a vapores de Hf e de CO₂. CO₂ foi obtido a partir da reação



A amplitude da resposta do sensor à exposição a HF foi de 120 mV. Esse valor é significativo uma vez que a atmosfera não é 100 % em HF na temperatura ambiente. A Figura 6 mostra os picos de amplitude em força eletromotriz a cada vez que o frasco de HF foi aberto perto da superfície exposta do sensor. A Figura 7 mostra o grau de sensibilidade do dispositivo sensor ao dióxido de carbono. O não retorno à linha base se deve à contínua liberação de CO₂ ao ambiente. A resposta a SF₆ foi desprezível.

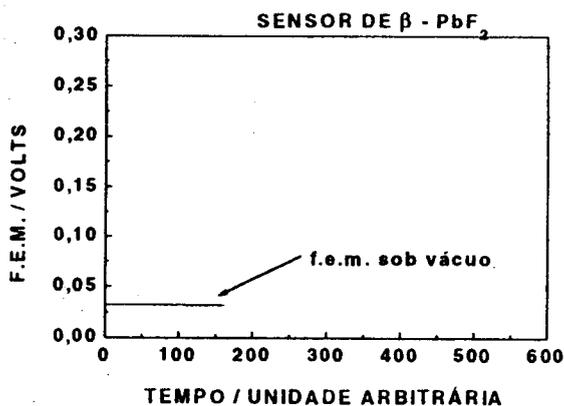


Fig.3: Resposta do sensor de PbF_2 sob vácuo.

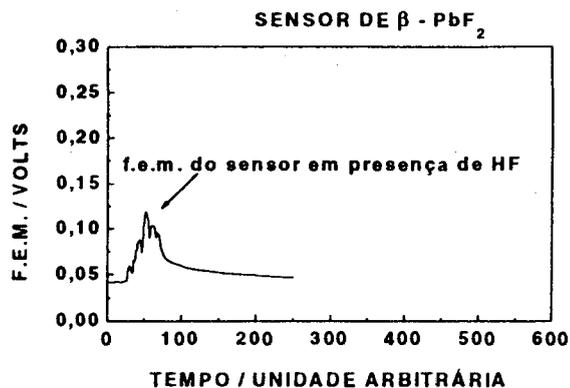


Fig. 6: Resposta do sensor de PbF_2 a vapor de HF.

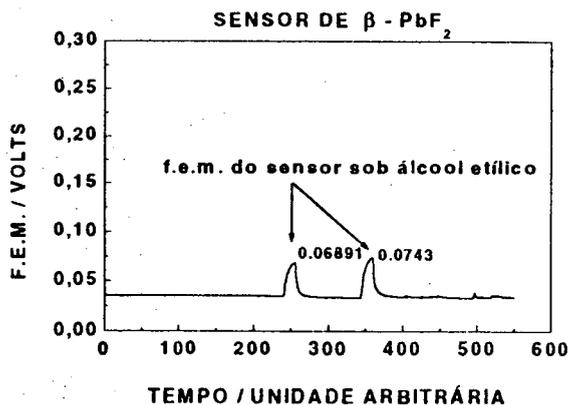


Fig. 4: Resposta do sensor de PbF_2 a vapor de álcool etílico.

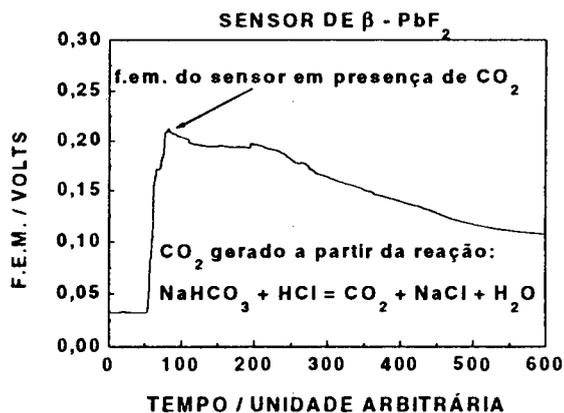


Fig. 7: Resposta do sensor de PbF_2 a CO_2 .

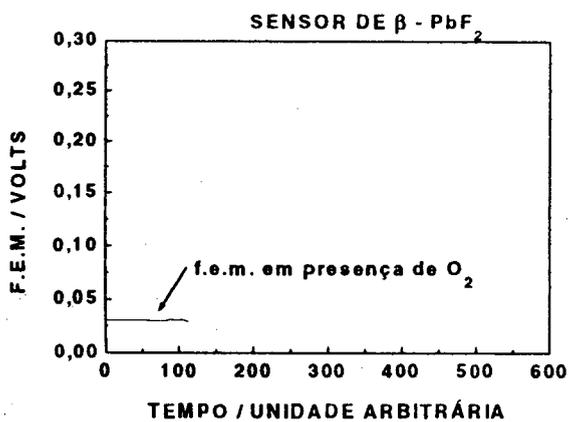


Fig. 5: Resposta do sensor de PbF_2 a O_2 .

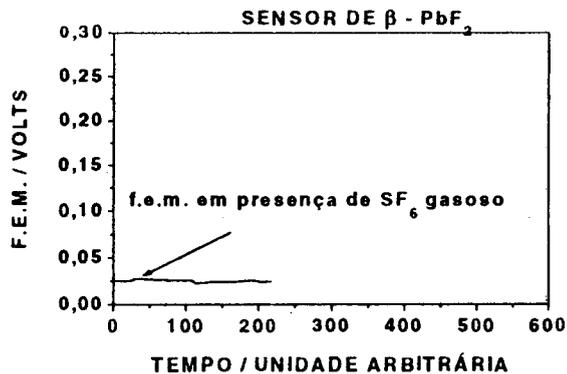


Fig. 8: Resposta do sensor de PbF_2 a SF_6

CONCLUSÕES

Respostas significativas à temperatura ambiente, seletivas pela amplitude, foram detectadas durante a exposição do sensor de β -PbF₂ a várias atmosferas, tais como álcool etílico, HF e CO₂. A não variação da amplitude da força eletromotriz à atmosfera ambiente, oxigênio e SF₆ permitem propor o uso desse dispositivo sensor na monitoração da degradação do dielétrico SF₆ em transformadores de subestações elétricas.

AGRADECIMENTOS

Às Instituições COPEL e IPEN e aos órgãos financiadores CNPq, RHAЕ, FINEP/PADCT e FAPESP.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Fouletier, A. Pelloux, RGE 3 (1992) 60-67
- [2] K. F. Portella, C. M. Garcia, R. Muccillo "Síntese e caracterização elétrica de eletrólitos sólidos cerâmicos de PbF₂", 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Blumenau, SC (1994)
- [3] C. M. Garcia, R. Muccillo, K. F. Portella, G. P. Souza, "Interpretação do diagrama de impedância complexa da célula C / α -PbF₂ / C", XI Congresso Iberoamericano de Eletroquímica, 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, S.P. (1994)
- [4] Solid Electrolytes, General Principles, Characterization, Materials, Applications, ed. HAGENMULLER, P., VAN GOOL, W., Academic Press, New York, 1978.