

## USO DE UMA CÉLULA POTENCIOMÉTRICA DO TIPO $Pb|\beta\text{-PbF}_2\text{-PTFE}|Pt$ COMO SENSOR DE GÁS FLÚOR E INDICADOR DA DEGRADAÇÃO QUÍMICA DE $SF_6$

K. F. Portella<sup>1</sup>, C. M. Garcia<sup>1</sup>, G. P. de Souza<sup>1</sup>, R. Muccillo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>UFPR/COPEL/LAC – Centro Politécnico da UFPR, Jardim das Américas - C. P. 19067, CEP 81531- 970, Curitiba – Paraná, Brazil

e-mail: [portella@lac.copel.br](mailto:portella@lac.copel.br)

<sup>2</sup>IPEN-CNEN/SP – C. P. 11049, Pinheiros, CEP 05422-970, São Paulo – São Paulo, Brazil

e-mail: [muccillo@usp.br](mailto:muccillo@usp.br)

### RESUMO

Foram desenvolvidos sensores eletroquímicos potenciométricos de  $F_2$  e HF a partir da síntese do eletrólito sólido fluoreto de chumbo,  $PbF_2$ , até a montagem, teste e caracterização dos eletrólitos. Um compósito  $PbF_2$ -PTFE (politetrafluoroetileno) foi formulado, permitindo a conformação de pastilhas, tubos fechados e fitas do eletrólito sólido, convenientes para o uso como transdutores eletroquímicos em dispositivos sensores. Calorimetria diferencial de varredura, dilatométrica e análise termogravimétrica mostraram a transformação de fase de 1<sup>a</sup> ordem  $\alpha$  (ortorrômbica)  $\rightarrow$   $\beta$  (cúbica). Usou-se espectroscopia de impedância em conjunto com difração de raios X (DRX) e determinação da massa específica no estudo da transformação de fase que ocorre sob pressão. Os principais resultados mostram que ambas as fases estão presentes a pressões maiores que 400 MPa, o limiar determinado por DRX sendo 148 MPa. O eletrólito sólido foi então caracterizado do ponto de vista do desempenho elétrico. Um sensor otimizado foi construído com alta seletividade em magnitude a  $F_2$  e HF em atmosfera de  $N_2$  e  $SF_6$ . O projeto, montagem e caracterização deste sensor estão descritos em detalhes aqui e é proposto o seu uso como dispositivo sensor para detectar produtos da degradação em equipamentos isolados a  $SF_6$ .

### ABSTRACT

Potentiometric electrochemical sensors for  $F_2$  and HF have been developed from the synthesis of  $PbF_2$  solid electrolytes.  $PbF_2$ -PTFE (polytetrafluoroethylene) composites were formulated, allowing for the conformation of the solid electrolyte as pellets, closed-ended tubes and tapes, suitable for use as electrochemical transducers in sensing devices. Differential Scanning Calorimetry, analyses showed  $\alpha$  (orthorhombic)  $\rightarrow$   $\beta$  (cubic) 1<sup>st</sup> order phase transformation. Impedance spectroscopy, X-ray diffraction and apparent specific mass determination have been carried out to study phase transformation known to occur upon pressing. The main results show that both phases are present for pressures higher than 400 MPa, the threshold determined by XRD being 148 MPa. The solid electrolyte has been then fully characterized from the electrical performance point of view. An optimized sensor has been built up with high selectivity in amplitude to  $F_2$  and HF in atmosphere of  $N_2$  and  $SF_6$ . The design, setup and characterization of this sensor are here described in detail leading to propose this device to be used as sensing device to detect degradation in  $SF_6$  gas-insulated equipment.

## 1. INTRODUÇÃO

Sensores eletroquímicos potenciométricos de gases são alguns dos dispositivos usados no controle de poluentes atmosféricos e no controle estequiométrico de reações químicas envolvendo pelo menos uma substância gasosa, tanto em sistemas abertos quanto confinados. O mecanismo de funcionamento envolve um elemento galvânico feito de condutores eletrônicos, iônicos e uma membrana seletiva. A membrana participa de uma troca iônica com o elemento gasoso a dosar  $X_2$ , por intermédio de uma reação de eletrodo do tipo:



Nesta reação participam os elétrons  $n e^-$  dos condutores eletrônicos,  $Me'$  e  $Me''$ , e os íons  $X^{n-}$  da membrana seletiva.

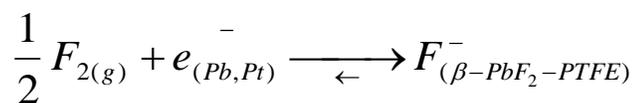
Sob condições de equilíbrio nos eletrodos, a força eletromotriz (*fem*)  $E$  da célula obedece a lei de Nernst [1]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2nF} \ln \left( \frac{P}{P_{ref}} \right)$$

Na equação,  $R$  é a constante molar dos gases,  $F$  a constante de Faraday,  $P$  e  $P_{ref}$  as pressões parciais e de referência dos gases analisados, respectivamente.

O presente trabalho tem como finalidade apresentar os resultados obtidos com células eletroquímicas de estado sólido do tipo  $Pb|PbF_2\text{-PTFE}|Pt$  na detecção de gás flúor em  $N_2$  e em  $SF_6$ .

A reação característica aos eletrodos do sensor é,



e a *fem* dada por:

$$E(V) = E^0 + 0.0257 \ln \left( \frac{P}{P_{ref}} \right).$$

A importância deste dispositivo sensor vem da sua aplicabilidade no meio ambiente, devido às emissões do gás flúor pelas indústrias cerâmicas [2, 3], no controle estequiométrico das reações de obtenção do combustível nuclear [4] e, principalmente, na transmissão e distribuição de energia elétrica em sistemas confinados a  $SF_6$  como sensor de flúor, um dos subprodutos da decomposição do  $SF_6$  e, conseqüentemente, como indicador de falhas [5-7].

O  $PbF_2$  pode ser encontrado na temperatura ambiente sob as formas ortorrômbica,  $\alpha\text{-}PbF_2$ , e cúbica de face centrada (estrutura do tipo fluorita) ou  $\beta\text{-}PbF_2$ , sendo esta última, a mais estável termodinamicamente, e obtida termicamente com absorção de energia a uma temperatura compreendida entre 607 K e 617 K [8-10]. A

importância da fase  $\beta$ - $\text{PbF}_2$  vem do ganho em condutividade iônica, cerca de uma ordem de grandeza maior que a da fase  $\alpha$ - $\text{PbF}_2$  [10].

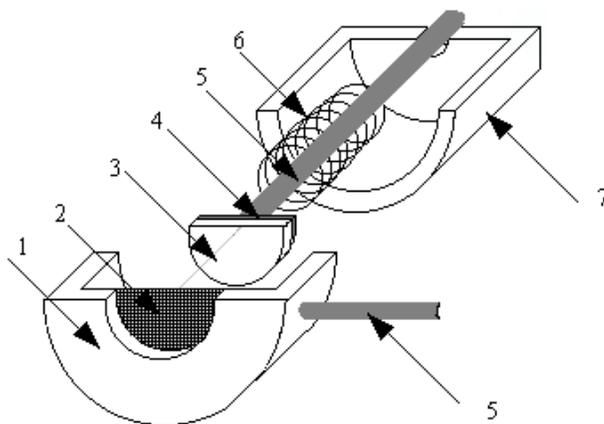
Transição de fase  $\beta$ - $\text{PbF}_2 \rightarrow \alpha$ - $\text{PbF}_2$  é obtida por prensagem do pó a aproximadamente 0.4 GPa [8].

## 2. EXPERIMENTAL

O pó de  $\text{PbF}_2$  foi obtido de acordo com a reação estequiométrica [ $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{HF} \rightarrow \text{PbF}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ] e o compósito pela mistura a frio do  $\text{PbF}_2$  com uma solução a 30% em peso (30 wt%) de PTFE na razão de 9:1. O produto foi seco em estufa a 393 K por 12 h e prensado uniaxialmente a 100 MPa em pastilhas com 5 mm de diâmetro e maiores.

DRX do pó foi usada na identificação da fase sintetizada e após tratamento térmico para a transformação de fase a uma temperatura de 673 K. DSC foi realizada em amostras do pó de  $\alpha$ - $\text{PbF}_2$ , sob taxas de aquecimento de 3, 5 e 10  $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , entre temperaturas de 200  $^\circ\text{C}$  e 400  $^\circ\text{C}$ . A técnica de DRX também foi usada em conjunto com a determinação da massa específica e espectroscopia de impedância das pastilhas do pó para estudar a influência da pressão de compactação sobre a fase  $\beta$ - $\text{PbF}_2$ . Pastilhas do eletrólito sólido foram prensadas uniaxialmente a 37 MPa, 74 MPa, 148 MPa, 222 MPa, 297 MPa, 334 MPa, 371 MPa, 408 MPa, 480 MPa e 500 MPa. Usou-se um difratômetro de raios X Philips, modelo X'Pert MPD, com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. A espectroscopia de impedância foi realizada em um analisador de alta frequência Solartron, modelo 1255, acoplado a um potenciostato/galvanostato EG&G PAR, modelo 283, ambos acoplados a um computador do tipo IBM/PC. As medidas elétricas foram efetuadas em células eletroquímicas do tipo  $\text{Pt}|\text{PbF}_2\text{-PTFE}|\text{Pt}$  [11].

Os dispositivos sensores do tipo  $\text{Pb}|\text{PbF}_2\text{-PTFE}|\text{Pt}$  foram montados conforme esquema mostrado na Fig. 1.



1: encapsulamento de teflon; 2: tela de platina; 3: eletrólito sólido; 4: chumbo metálico; 5: fios condutores; 6: mola; e 7 encapsulamento de teflon.

Fig. 1: *Desenho esquemático do dispositivo sensor.*

Câmara para a medida on-line da variação da força eletromotriz ( $fem$ ) do sensor com a variação da concentração do gás flúor foi montada conforme é mostrado na

Fig. 2. Sobre a tampa da câmara foram soldados conectores do tipo BNC para as conexões elétricas do sensor e para a medida da temperatura interna.



Fig. 2: Vista geral do sistema de análise da fem do sensor e da temperatura ambiente.

Testes dos sensores foram efetuados em  $N_2$  e em ambientes estanque e sob fluxo de gás  $SF_6$  novo. Efetuou-se adições de  $F_2$  e vapores de HF (ácido fluorídrico) aos gases padrões. Usou-se um software produzido em MS – Visual Basic, versão 2.0, para a coleta, manipulação, armazenamento e visualização gráfica “on-line” dos dados coletados da câmara por intermédio de um eletrômetro Keithley, modelo 617, conectado ao sistema computadorizado por placas e cabos do tipo GPIB.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 3 mostra os DRXs das amostras de pó de  $PbF_2$  sintetizada e do padrão do JCPDS. A pesquisa no banco de dados do JCPDS confirmou que o produto da reação é o  $\alpha$ - $PbF_2$ .

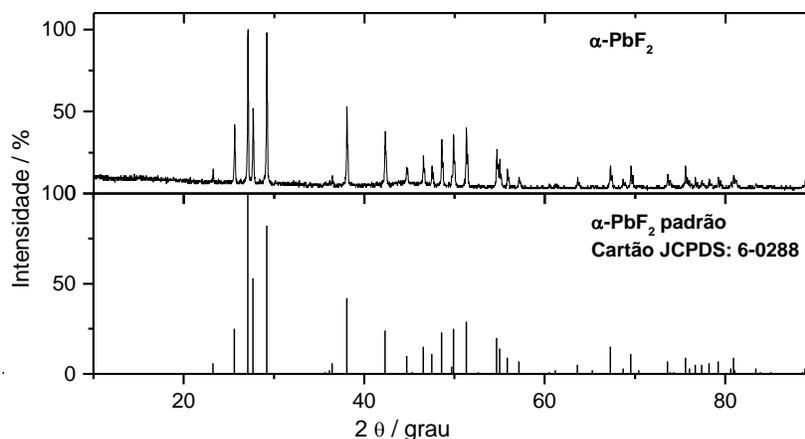


Fig. 3: Difratogramas de raios X do  $\alpha$ - $PbF_2$  e do padrão do JCPDS do  $\alpha$ - $PbF_2$ .

Diferentes temperaturas de transição de fase do  $PbF_2$  têm sido reportadas [10, 12-13]. Tal variação tem sido atribuída à taxa de aquecimento empregada [10]. A Fig. 4 apresenta três curvas de DSC com as respectivas taxas de aquecimento,  $3\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . A variação total da temperatura em função da taxa de

aquecimento empregada foi de 4 °C. A transição de fase do material ocorreu entre as temperaturas de 338 °C (611 K) e 342 °C (615 K).

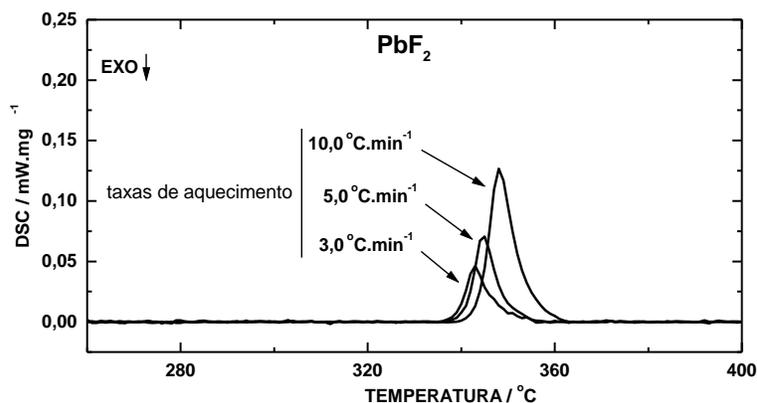


Fig. 4: Curvas de DSC do pó de PbF<sub>2</sub> com diferentes taxas de aquecimento.

A Fig. 5 mostra os DRXs da amostra de pó de PbF<sub>2</sub> após tratamento térmico a 673 K e do β-PbF<sub>2</sub> do JCPDS. A pesquisa no JCPDS confirmou a obtenção da fase β-PbF<sub>2</sub>.

Transformações parciais de fase β-PbF<sub>2</sub> → α-PbF<sub>2</sub>, por prensagem uniaxial, foram verificadas pelas técnicas usadas. A Fig. 6 mostra o resultado obtido. Observa-se pelos DRXs um aumento do pico referente ao plano (103) da fase α-PbF<sub>2</sub> em consequência do aumento da pressão de compactação. A referida fase começa a aparecer à pressão de 148 MPa chegando, por cálculos matemáticos, a cerca de 95% do total a 500 MPa. Observa-se no gráfico, um aumento tanto da massa específica quanto da resistividade elétrica do material, como reportado na literatura [10].

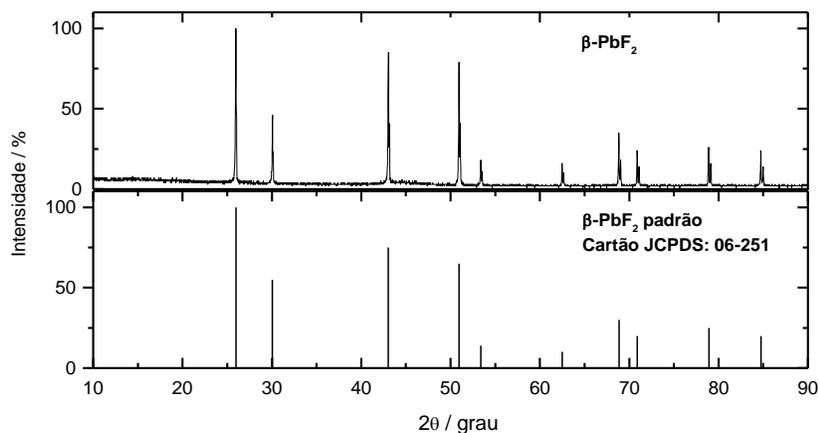


Fig. 5: DRX do β-PbF<sub>2</sub> com o respectivo padrão do JCPDS.

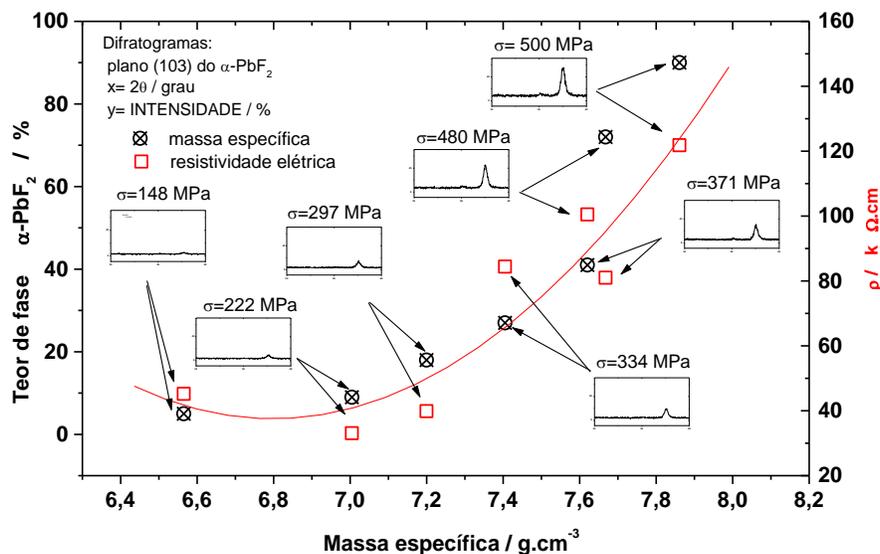


Fig. 6: Teor de fase  $\alpha$ - $PbF_2$  e resistividade elétrica a 125 °C em função da massa específica da pastilha. DRX na região do plano (103) e a pressão de compactação são mostrados nos quadros menores.

Na Fig. 7 é apresentado o modelo de sensor eletroquímico testado (indicado pela seta) e cujo esquema é mostrado na Fig. 1.

A variação da *fem* do sensor  $Pb|\beta$ - $PbF_2$ -PTFE|Pt em presença de  $F_2$  liberado em ambiente contendo  $N_2$  é mostrada na Fig. 8.

Em câmara fechada contendo gás  $SF_6$  padrão, a adição do gás  $F_2$  foi acompanhada pela alteração da *fem* do sensor em função do tempo. A curva correspondente é mostrada na Fig. 9.



Fig. 7: Foto mostrando o sensor encapsulado.

Testes mostraram que o sensor responde à variação de vapores de HF em  $SF_6$ . A Fig. 10 apresenta a alteração da *fem* do sensor pelo aumento da concentração do gás a consecutivas injeções no meio e em função do tempo de medida.

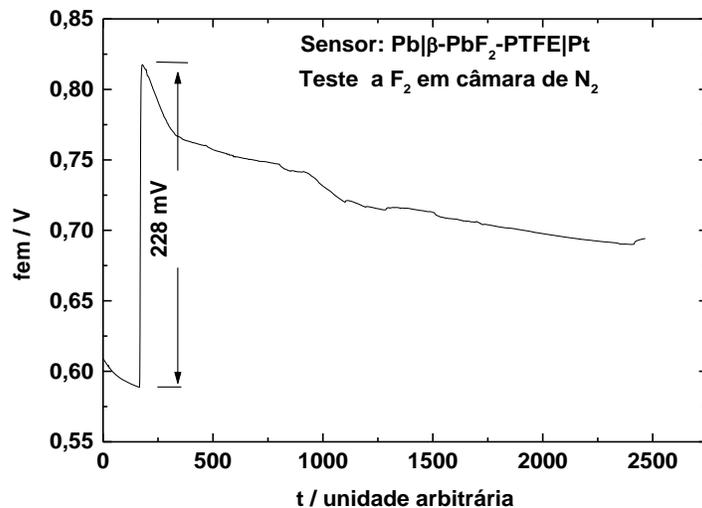


Fig. 8: Resposta do sensor em presença de F<sub>2</sub> liberado em N<sub>2</sub>.

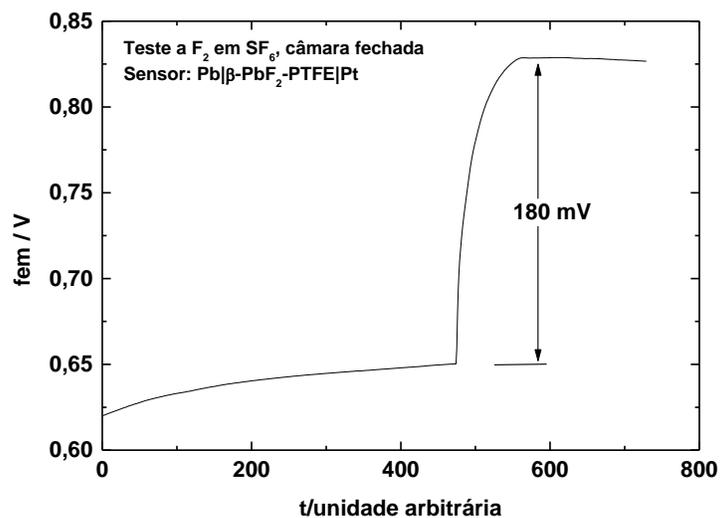


Fig. 9: Resposta do sensor em presença de F<sub>2</sub> liberado em SF<sub>6</sub>.

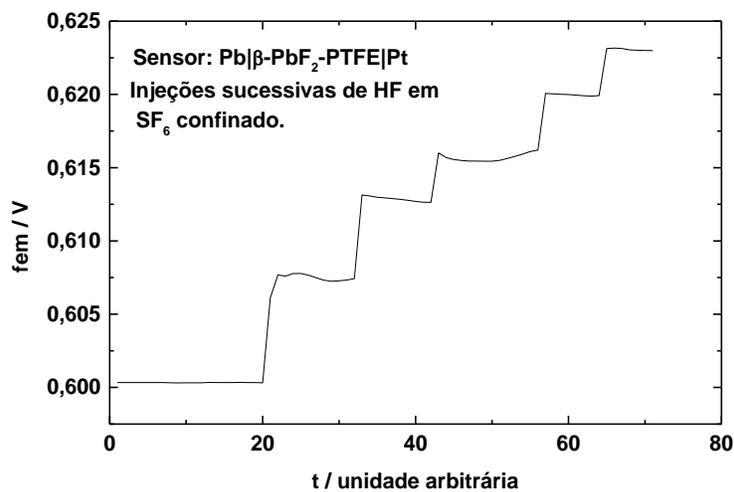


Fig. 10: Resposta do sensor em presença de HF liberado em SF<sub>6</sub>.

## 4-CONCLUSÕES

O eletrólito sólido  $\text{PbF}_2$  foi caracterizado do ponto de vista físico-químico e elétrico para a construção de um sensor do tipo  $\text{Pb}|\beta\text{-PbF}_2\text{-PTFE}|\text{Pt}$  com alto desempenho e seletividade para  $\text{F}_2$  e HF em ambientes a  $\text{SF}_6$  e  $\text{N}_2$ . Propõe-se o uso do dispositivo sensor como indicador de falhas em equipamentos isolados a  $\text{SF}_6$  pela degradação química do gás a subprodutos do tipo  $\text{F}_2$  e HF.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a COPEL, IPEN, CNPq, RHAЕ, FINEP/PADCT e FAPESP pelo apoio financeiro e infra-estruturas disponibilizadas.

## PALAVRAS-CHAVE

1) gás flúor; 2) composto  $\beta\text{-PbF}_2\text{-PTFE}$ ; 3) sensor potenciométrico; 4) sensor eletroquímico.

## REFERÊNCIAS

- [1] J. Fouletier, A. Pelloux, RGE **3** (1992).
- [2] D. A. BROSNAN, Am. Ceram. Soc. Bull., **71**, 12, 1798 (1994).
- [3] L. HANSEN, Am. Ceram. Soc. Bull., **73**, 7, 60 (1994).
- [4] N. ICHINOSE, Introduction to fine ceramics: applications in engineering. John Wiley & Sons. Great Britain, 1987. 160p
- [5] S.KUSUMOTO, S. ITOH, Y. TSUCHIYA, H. MUKAE, S. MATSUDA, K. TAKAHASHI, *IEEE Transactions on power apparatus and systems*, Pas-99, 4, 1456 (1980).
- [6] J. K. WITTLE, J. M. HOUSTON, G. J. CARLSON, W. D. DAVIS, A. M. ITANI, J. G. JEWELL, M. P. PERRY, T. H. RAUTENBERG, Electrical Power Research Institute, Califórnia. Research Project 1360-2, 1982.
- [7] A. BAKER, R. DETHLEFSEN, J. DODDS, N. OSWALT, P. VOUIROS, Electrical Power Research Institute, Califórnia. Research Project 1204-1, 1980.
- [8] G. A. Samara, J. Phys. Chem. Sol. **40**, 509 (1979).
- [9] C.C. Liang, A. V. Joshi, J. Electrochem. Soc., **122**, 4, 466 (1975)
- [10] J. H. Kennedy, R. Miles, J. Hunter, J. Electrochem. Soc., **120**, 11, 1441 (1973)
- [11] K. F. PORTELLA, C. M. GARCIA, G. P. de SOUZA, R. MUCCILLO, in: 4<sup>th</sup> International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Angra dos Reis, R.J., aug 2-7 1998.
- [12] C. C. LIANG, A. V. JOSHI, J. Electrochem. Soc., **122**, 4, 466 (1975).
- [13] J. H. KENNEDY, R. C. MILES, J. Electrochem. Soc., **123**, 11, 47 (1976).