

4 Desenvolvimento Experimental

4.1 Introdução

A metodologia adotada para a determinação dos parâmetros cinéticos do mecanismo eletródico do processo de redução do dissulfeto de ferro na mistura eutética de cloretos de lítio e potássio foi a voltametria linear cíclica. A identificação e caracterização morfológica dos eletrodos, dos componentes catódicos e dos produtos das reações eletrocatódicas foi realizada por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia característica de raios X (EDS).

A origem do termo voltametria surge a partir da relação entre corrente e voltagem. O potencial do eletrodo é variado e a corrente produzida é registrada em função do potencial aplicado. Se na solução existirem espécies eletroativas a corrente surgirá quando o potencial aplicado for suficiente para reduzir ou oxidar estas espécies. A técnica de varredura de potencial é normalmente aplicada em eletrodos estacionários, embora também possa ser usada com eletrodos hidrodinâmicos, numa variada gama de configurações. As principais aplicações desta técnica são para diagnosticar mecanismos de reações eletroquímicas, para identificação de espécies presentes na solução e para análise semi-quantitativa de velocidades de reação.

A aplicação do potencial inicia o processo eletrolítico: os íons eletroativos na vizinhança do eletrodo são reduzidos, provocando a diminuição destas espécies na proximidade do eletrodo, gerando um gradiente de concentração entre esta região e o seio da solução. Tal gradiente de concentração provoca a difusão dos íons até o eletrodo, onde são então reduzidos. Este processo contínuo mantém a corrente eletrolítica - ou faradáica, porque surge através de um fenômeno de oxi-redução. Aumentando o potencial aplicado à célula eletrolítica, a corrente aumenta, diminuindo a concentração do anólito nas vizinhanças dos eletrodos, provocando um aumento no gradiente de concentração, que provoca um aumento na velocidade de difusão dos íons, mantendo a corrente fluindo através do sistema. Quando a solução é bastante

diluída atinge-se um ponto em que um aumento do potencial aplicado à célula não provoca aumento na velocidade de difusão dos íons. Neste ponto a taxa de difusão alcança um valor máximo, todos os íons que chegam ao eletrodo são imediatamente reduzidos e a corrente é máxima (corrente limite), sendo que maiores valores de potencial não provocam aumento da corrente. O valor da corrente limite é portanto determinado pela concentração e velocidade com que o anólito chega ao eletrodo.

A corrente limite é formada por três componentes distintos: a corrente residual, formada pela redução de impurezas presentes na amostra e por processos capacitivos (não faradáicos); a corrente de migração, que surge em função da redução de quaisquer espécies eletroativas (inclusive o anólito) que migram em direção ao eletrodo e a corrente de difusão associada à redução de íons no eletrodo por força única e exclusiva do efeito de difusão.

É ideal que a corrente de difusão seja a mais importante e que a corrente residual e a corrente de migração sejam as menores possíveis. A utilização de soluções puras e isentas de contaminantes diminui a corrente residual pela redução das espécies eletroativas no meio, porém os processos capacitivos continuam a ocorrer. A adição de uma grande quantidade de eletrólito suporte diminui bastante a fração de carga transportada pela migração do anólito, já que o número de íons do anólito será pequeno em relação ao número total de íons. Como a corrente de migração depende do número de espécies iônicas do meio, a corrente conduzida pelo anólito será muito pequena em relação à corrente de migração total. O eletrólito suporte deve ser inerte, ou seja, os íons do eletrólito não podem ser reduzidos.

A sensibilidade voltamétrica algumas vezes aumenta com a frequência da onda aplicada. O simples aumento da frequência nem sempre é sinal de aumento de sensibilidade, pois se a velocidade de varredura for mais rápida que a cinética do processo faradáico obter-se-á uma corrente controlada cineticamente enquanto que a base da medida voltamétrica é uma corrente controlada por um processo de difusão⁸⁸.

A máxima sensibilidade na resposta voltamétrica está relacionada com condições ótimas de trabalho. A quantidade de anólito acumulado na superfície do eletrodo é influenciada por muitas variáveis, tais como: solvente, material do eletrodo, potencial, força iônica, temperatura e, finalmente, as condições de transporte de massa e cinética de deposição²⁶.

Aliando a análise voltamétrica com a caracterização dos produtos formados pretende-se elucidar o mecanismo do processo de redução do eletrodo de FeS_2 / Fe . O modelamento dos parâmetros termodinâmicos obtidos permite a análise do desempenho energético da pilha térmica.

4.2

Especificação dos materiais

4.2.1

Dissulfeto de ferro

Como as propriedades físico-químicas do dissulfeto de ferro afetam diretamente o processo eletroquímico na mistura eutética os experimentos foram realizados com amostras de dissulfeto de ferro sintetizado com teor de pureza pró-análise e de uma única procedência. No entanto, a revisão bibliográfica demonstrou que tanto os exemplares de dissulfeto de ferro sintético como os provenientes da purificação da pirita mineral podem apresentar “imperfeições físicas” (cristalinidade não completa, fraturas e cristais intercrescidos) e “imperfeições químicas” (presença de impurezas e deficiência na estequiometria)^{89,90}. Estes dados revelaram a necessidade de um estudo de caracterização físico-química das amostras.

A relevância do dissulfeto de ferro com propriedades eletroquímicas é demonstrada pelo alto custo e pelos embargos internacionais impostos na aquisição, mesmo se tratando de pequenas quantidades da amostra. Devido a estes fatores diversos processos de síntese^{1,4} e de purificação mineral^{91,92} são descritos na literatura.

A matéria-prima empregada foi especificada com 99,9 % de pureza e granulometria na faixa de 100 mesh, sendo adquirida no mercado internacional na empresa Alfa Aesar®. O material é acondicionado em frascos vedados e lacrados. Devido a sua natureza higroscópica, após a abertura do frasco, o material deve ser mantido em dessecador á vácuo. Além disso, o dissulfeto de ferro é classificado como produto inflamável⁹³. Estas restrições de manuseio, armazenamento e transporte oneram ainda mais a importação do produto. O preço de catálogo do frasco de 10 g, na empresa citada, é de cerca de US\$ 60, porém o custo da aquisição alcançou o valor aproximado de US\$ 300 posto no Brasil, ou seja, com um acréscimo de 5 vezes do preço sugerido.

Os resultados da análise qualitativa por difração de raios X (DRX), no aparelho SIEMENS - modelo D 5000, localizado no DCMM / PUC-Rio, utilizando a técnica Bragg-Bretano, permitem identificar as amostras de dissulfeto de ferro como constituídas essencialmente de FeS_2 . A figura 4.1 mostra o difratograma com a identificação de todos os picos com a ficha catalográfica 042-1340 (JCPDS)⁹⁴. Este padrão de identificação por difração de raios X do FeS_2 está em concordância com a maioria dos dados bibliográficos^{4,90}.

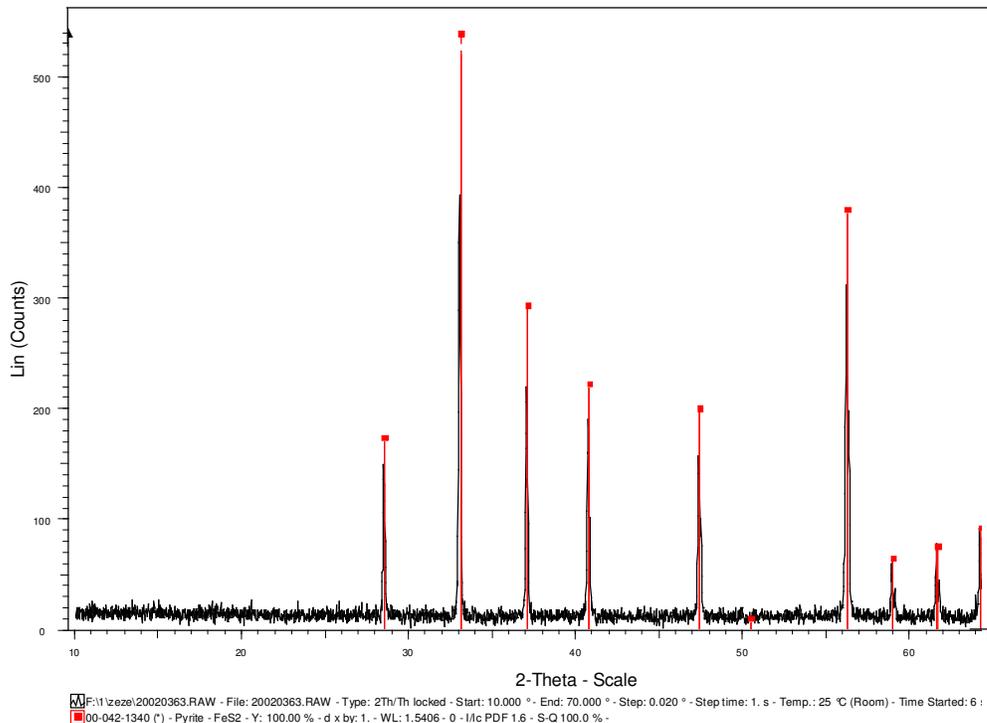


Figura 4.1 – Difratograma do dissulfeto de ferro sintético de alta pureza.

Uma segunda amostra, da mesma procedência, foi analisada pelo mesmo método no difratômetro de raios X (DRX), marca Phillips - modelo MPD 1880, localizado no LCT / EPUSP. Os resultados demonstraram como componente principal o dissulfeto de ferro, identificado com a ficha catalográfica 24-0076 (ICDD)⁹⁵. No entanto, também foram encontradas fases cristalinas relativas aos minerais: szomolnokita e romboclásio, identificados respectivamente com as fichas catalográficas 81--0019 e 25-0421 (ICDD)⁹⁵. A presença desses sulfatos hidratados é devido ao acondicionamento e manipulação da amostra, sabidamente de natureza higroscópica⁹³, na atmosfera ambiente.

Para comprovar este resultado foi realizada uma terceira análise de uma amostra manipulada a atmosfera ambiente e acondicionada em dessecador, apenas com dessecante de sílica gel. O difratograma obtido no aparelho SIEMENS - modelo D 5000, localizado no DCMM / PUC-Rio (figura 4.2), revela a presença predominante de FeS_2 , no mesmo padrão apresentado na figura 4.1, uma quantidade apreciável do mineral romboclásio, com ficha catalográfica 027-0245 (JCPDS)⁹⁴, e outro sulfato hidratado em quantidade desprezível.

A presença de sulfatos de ferro hidratados em amostra de FeS_2 , tanto sintético como mineral⁹¹, é devido à adsorção de água, fazendo com que o S_2^{2-} seja oxidado gerando os grupos sulfatos⁸⁹. Este fenômeno ocorre com maior intensidade para amostras com granulometria baixa e morfologia framboidal, devido a maior área superficial. Tal fato confirma a necessidade da manipulação e confecção do eletrodo de trabalho em condições de baixa umidade.

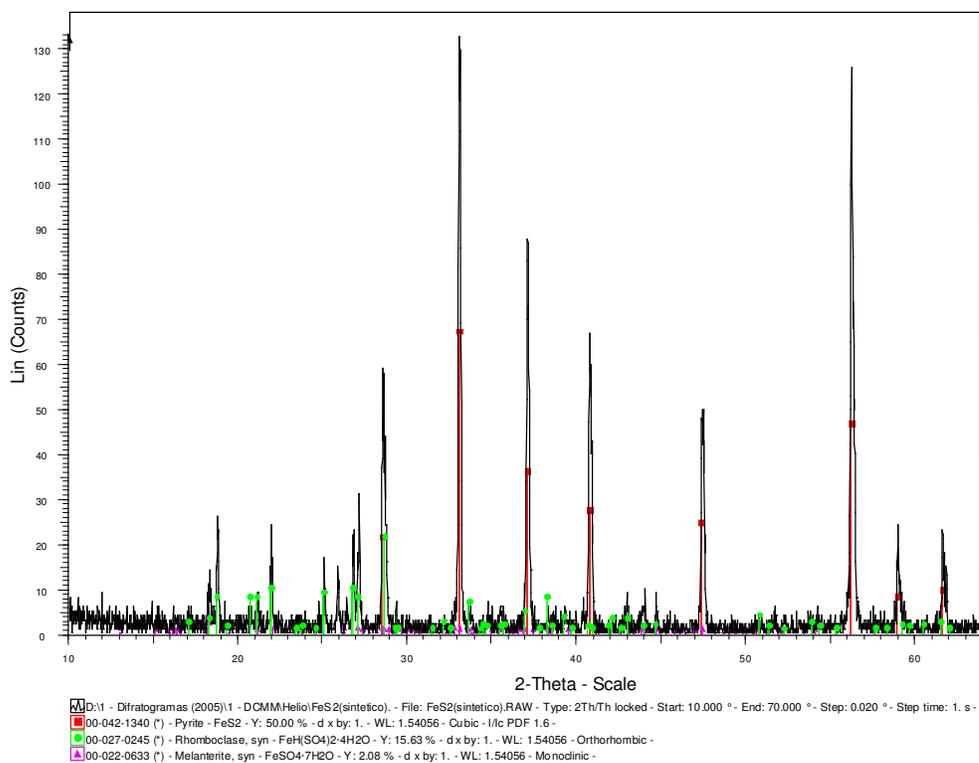


Figura 4.2 - Difratograma do dissulfeto de ferro sintético com a presença de sulfatos hidratados.

A análise química quantitativa foi realizada para dosagem de ferro por titulação com o dicromato de potássio em meio ácido. O resultado apresentou como 44,6% o teor total de ferro na amostra. Para a determinação de enxofre foi utilizado o método gravimétrico através da precipitação do enxofre como sulfato de bário⁹². O teor de enxofre foi estimado em 48,2%. Estes resultados revelam um pequeno desvio da estequiometria teórica do composto, com a relação atômica S/Fe calculada em 1,9. Os estudos realizados por Giannetti⁴⁴, através de diversos métodos analíticos, demonstram que estes pequenos desvios estequiométricos em dissulfetos de ferro sintético não afetam, de forma significativa, a rede cristalina ou a cela unitária. A deficiência de enxofre é explicada pela existência de um grande número de vacâncias de enxofre, que estão homoganeamente distribuídas na rede cristalina sem formarem superestruturas no cristal de pirita.

A caracterização morfológica e a identificação dos elementos presentes foi realizada pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), por elétrons secundários, combinada com a espectroscopia por dispersão de energia característica de raios X (EDS) no aparelho Jeol JSM-840 A, localizado no GM/IPD-CTEx. A amostra, na forma de pó, foi simplesmente colada ao substrato com fita dupla face não havendo necessidade de nenhum tipo de recobrimento metálico, já que o material é condutor.

A micrografia do dissulfeto de ferro sintético, apresentada na figura 4.3, mostra um conjunto de grãos na faixa granulométrica especificada. A figura 4.4, com maior ampliação (1300 vezes), detalha um grão de dissulfeto de ferro onde observa-se a morfologia característica na forma framboidal.

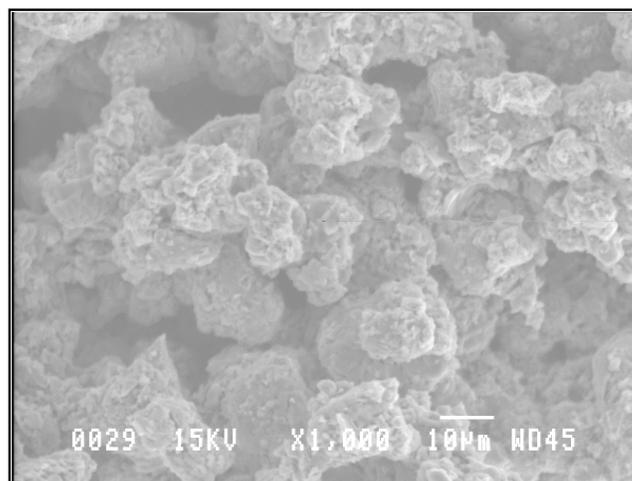


Figura 4.3 - Micrografia do dissulfeto de ferro sintético. 1000 X.

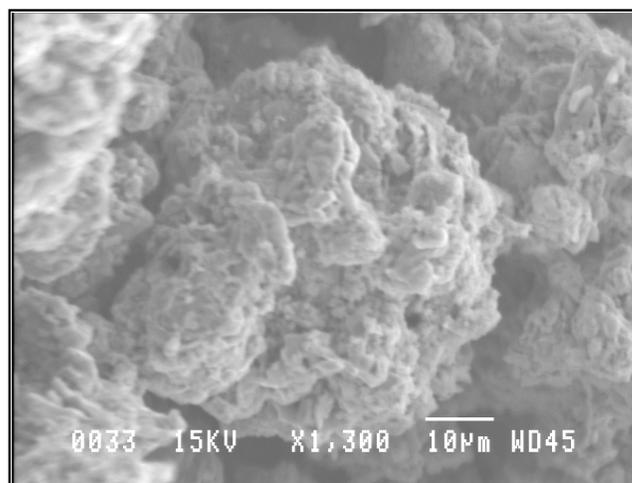


Figura 4.4 - Detalhe do grão de dissulfeto de ferro sintético apresentando morfologia framboidal. 1300 X.

4.2.2 Meio eletrolítico

A mistura eutética é composta pelos sais de cloretos de lítio e potássio. As matérias-primas empregadas possuem grau de pureza pró-análise, ou seja, superior a 99%. A composição do eletrólito, obtida através do ponto eutético no diagrama de fase, apresenta 45% pp de LiCl e 55% pp de KCl²⁵.

Os componentes, na proporção especificada, são misturados e levados ao forno a 450⁰C para a fusão. Este eutético possui elevada reatividade e ataca vários metais e materiais refratários²⁴. O recipiente que se revelou mais apropriado para a fusão do eletrólito é a alumina pura, embora necessite de cuidados com relação a choques térmicos. A mistura fundida é vazada e moída em moinho de pratos.

Devido a elevada higroscopicidade dos materiais, especialmente do LiCl, todo este processo deve ser realizado em ambiente de atmosfera controlada, sendo a temperatura mantida na faixa de 15⁰C e a umidade relativa do ar inferior a 5 % UR. Este rígido controle de umidade é alcançado através de um complexo sistema de desumidificação instalado na sala seca do Grupo de Química do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IPD) do Centro Tecnológico do Exército. O material deve ser acondicionado em recipiente de vidro e mantido em dessecador a vácuo.

4.3

Descrição do esquema experimental

O esquema experimental é especialmente projetado de forma a permitir obter dados do potencial versus densidade de corrente com uma taxa de leitura lenta e mantendo a temperatura constante. O diagrama esquemático, apresentado no apêndice 2, representa o processo utilizado e os diversos equipamentos são detalhados a seguir.

4.3.1

Potenciostato

A função do potenciostato é aplicar uma rampa de potencial no eletrodo de trabalho da célula eletroquímica e registrar a corrente produzida no circuito. A cada instante o potencial do contra-eletrodo é ajustado de modo que o potencial final do eletrodo de referência em relação ao de trabalho é igual ao potencial imposto à célula.

A especificação do equipamento utilizado da marca EG & G Instruments - Princeton Applied Research (modelo 362) estabelece que o potencial é medido no eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência com uma resistência em carga de $10k\Omega$ ⁹⁶. O instrumento também pode ser responsável por ligar e desligar a célula com uma corrente constante entre os níveis pré-selecionados de potenciais inicial e final. No caso da técnica empregada onde o objetivo é obter vários ciclos no mesmo voltamograma, o início e fim do experimento é controlado através do tempo pelo sistema de aquisição de dados.

Todos os indicadores, controles e conectores de entrada/saída estão localizados no painel frontal do equipamento conforme mostra a figura 4.5. O painel indicador permite observar a polaridade e a magnitude em determinado instante do potencial da célula. A lâmpada indicadora de sobrecarga de corrente é acionada quando a corrente da célula atinge um valor maior do que o dobro da escala de corrente selecionada. A taxa de varredura (em mV/s) determina $\Delta V/\Delta t$ diretamente. Os valores e as polaridades dos potenciais inicial e final são fixados de modo a estabelecer os limites do voltamograma onde ocorrem as reações de interesse.

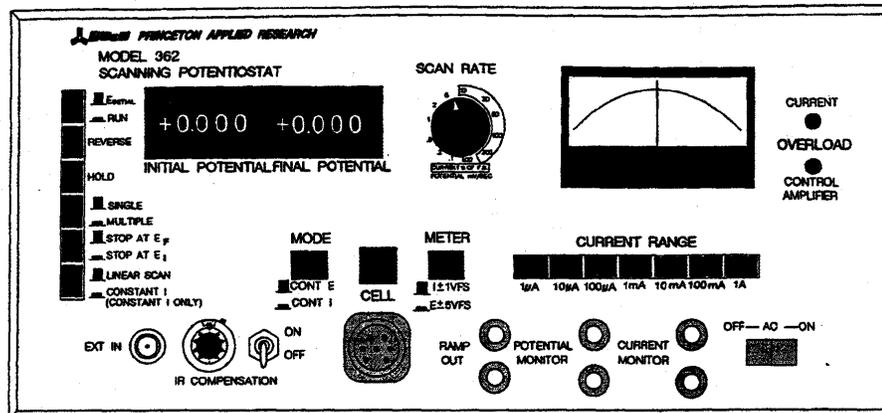


Figura 4.5 – Vista frontal do potenciostato.

4.3.2 Sistema de aquisição de dados

Tanto o controle operacional de cada experiência como a leitura em tempo real e o armazenamento dos dados experimentais obtidos do potenciostato são realizados através do software Labtech Notebook (versão 9.02) instalado num microcomputador Pentium 133 com uma placa de aquisição de dados PC-LabCard (PCL-812PG). A filtragem dos dados brutos é realizada por capacitores e por recursos do programa de aquisição dos dados. A automação do processo possibilita o registro de um grande número de medidas, previamente filtradas, por ensaio. Este programa possibilita o projeto de sistemas de medidas automatizadas e o controle das variáveis de leitura através da construção de telas, com os ícones de interesse e suas respectivas interligações, conforme exemplificado no apêndice 3.

4.3.3 Sistema de controle de temperatura

Acoplado ao forno vertical é utilizado um termopar Cromel-Alumel (tipo K) calibrado para uma temperatura de referência de 873 K (limite de erro $\pm 0,75\%$) e posicionado próximo a célula. O controle de temperatura é realizado através de um regulador de tensão e de uma caixa controladora possibilitando uma faixa de variação média de ± 15 K. A leitura precisa e em tempo real da temperatura é feita através da conversão dos valores em milivolts obtidos do termopar, que passa por um transmissor de temperatura para termopar tipo K, saída em corrente 4 a 20 mA, faixa de alimentação 13 a 30 VDC, alimentação e sinal compartilhados em um par de fios, utilizando o sistema de aquisição de dados descrito anteriormente (item 4.3.2).

4.3.4 Descrição da célula eletroquímica

Para a realização dos ensaios voltamétricos em sais fundidos foi projetada uma célula eletroquímica com três eletrodos. O corpo principal da célula é um cadinho de alumina de alta pureza e baixa porosidade, com volume aproximado de 38 cm³, revestido com isolamento térmico. Este conjunto é protegido por outro cadinho maior, também de alumina pura, para proteger o forno de eventuais vazamentos. A alumina foi selecionada como o material mais adequado a fusão do eletrólito, já que exibe excelente propriedades refratárias na faixa de temperatura operacional. Embora a temperatura de fusão do eletrólito, determinada pelo ponto eutético (item 3.2), seja especificada como 625 K, a faixa de temperatura operacional foi estabelecida entre 723 K e 873 K. Estes limites foram determinados a fim de permitir uma fusão homogênea do eletrólito e garantir a estabilidade térmica do dissulfeto de ferro. Além disso, a alumina praticamente sem poros exibe uma inércia química adequada aliada a um custo acessível.

As dimensões da célula foram projetadas com o objetivo de comportar uma configuração típica de três eletrodos mantendo porém um volume reduzido para diminuir a inércia térmica, proporcionar economia de material e minimizar os efeitos secundários de solubilização e ataque químico do eletrólito. A alumina também é empregada na tampa do cadinho, posicionada para a colocação dos

eletrodos, mantendo a atmosfera do sistema praticamente estável e evitando a evaporação do eletrólito. Além disso, a alumina moldada na forma tubular é utilizada no isolamento térmico e elétrico dos eletrodos, permitindo uma área específica e constante dos eletrodos em contato com o meio eletrolítico.

4.3.5 Configuração dos eletrodos

Uma grande variedade de materiais, em diversas combinações, são citados como eletrodos em células de sais de haletos fundidos. Podem variar desde eletrodos líquidos de ferro, prata ou chumbo até metais preciosos sólidos como paládio, platina, ouro, prata, bem como tungstênio, grafite ou carbono vítreo²⁶. A seleção dos eletrodos deve priorizar, além da facilidade de aquisição e manuseio, materiais inertes nas condições operacionais.

Diversos metais constam na literatura como eletrodos de referência de primeira espécie, tais como: prata, platina, níquel, molibdênio, tungstênio, ouro, chumbo. As características do material analisado e as condições operacionais, bem como a relação custo/benefício, determinam o eletrodo mais adequado.

O eletrodo mais referenciado na literatura é o Ag/AgCl, que se constitui aqui de um fio de prata de alta pureza normalizado e imerso no próprio eletrólito de LiCl-KCl contaminado na vizinhança pelo cloreto de prata. Os eletrodos desta natureza disponibilizados no mercado, além de um custo na faixa de dez mil euros, não possuem vida útil suficiente para utilização nesta pesquisa⁵⁹. O limite máximo de temperatura é de 573 K para uma durabilidade média de um ano⁹⁷.

Para a escolha do eletrodo de referência mais apropriado para o sistema eletroquímico em questão foram realizados testes em branco, isto é, no eletrólito puro e com o circuito em aberto, sem drenagem de corrente, sendo testados os seguintes materiais: prata, platina, níquel e molibdênio. A avaliação da estabilidade destes eletrodos através de medidas voltamétricas são descritas no item 5.2.1. Além disso, foram realizadas medidas em circuito aberto desses eletrodos em relação a prata, procedimentos estes descritos no item 5.2.4.

Usualmente o contra-eletrodo apresenta-se como uma chapa ou fio de metal nobre, carbono vítreo ou bastão de grafite imerso diretamente no meio ou separado da solução através de compartimentos ou membranas²⁵. Dentre as opções existentes o grafite, com grau de pureza espectroscópico e na forma de um bastão, apresenta boa resistência mesmo em contato direto com o eletrólito.

Uma configuração da célula eletroquímica apropriada nos estudos voltamétricos com eletrólito de cloretos fundidos de lítio e potássio, especialmente para temperaturas da ordem de 760 K, é composta pelos seguintes eletrodos: grafite como referência, níquel de trabalho e platina sendo o contra-eletródo. Neste caso o material catódico de interesse, o cromato de cálcio, apresenta-se em uma mistura com composição bem diluída (0,1 molal, ou seja, 0,1 moles de CaCrO_4 em 1 Kg de eletrólito) a fim de proporcionar a polarização catódica. A área útil do eletrodo de referência é sessenta vezes maior que a do contra-eletródo¹⁷.

Para verificar a viabilidade deste tipo de configuração foi realizado um experimento para medida do potencial em circuito aberto do dissulfeto de ferro no eletrólito utilizando como eletrodos de trabalho e de referência, respectivamente a platina e a prata. O gráfico da figura 4.6 mostra as duas fases do ensaio: na primeira, após alcançar o equilíbrio térmico, o potencial dos eletrodos de platina e prata no eletrólito puro estabilizou no valor de 0,735 V; e na segunda fase, com a adição de 0,2 g de dissulfeto de ferro, o potencial modificou-se atingindo um valor médio de 0,262 V por um breve período, seguido da desestabilização da leitura com a diminuição do potencial.

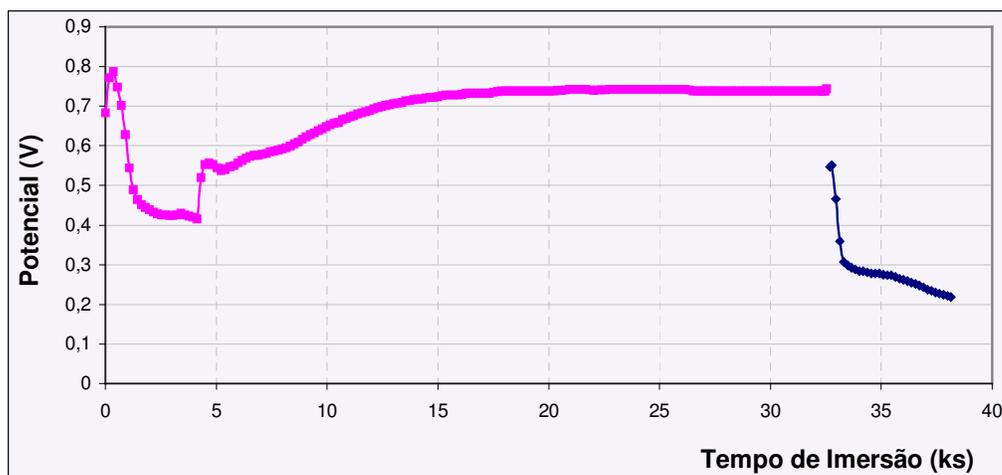


Figura 4.6 - Potencial em circuito aberto dos eletrodos de Pt vs Ag e do FeS_2 parcialmente solubilizado em eletrólito de LiCl-KCl.

Para garantir que este potencial é relativo ao FeS_2 , foram realizados testes com dois eletrodos de prata. Após a estabilização em zero do potencial dos eletrodos no eletrólito puro, foram adicionadas alíquotas de 0,1 g de dissulfeto de ferro. A figura 4.7 mostra que a leitura do potencial ficou próximo a zero, isto é, não foi possível ler o potencial do dissulfeto de ferro.

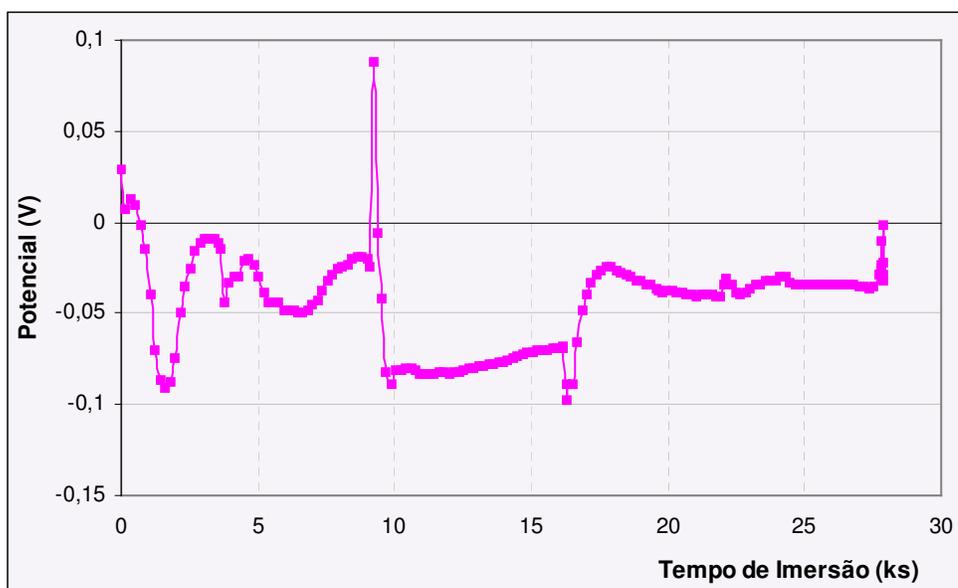


Figura 4.7 - Potencial em circuito aberto do FeS_2 parcialmente solubilizado em eletrólito de LiCl-KCl , com eletrodos de Ag vs Ag .

A avaliação da célula após os testes mostrou material tanto na superfície do eletrólito como precipitado, bem como material agregado aos eletrodos. O estudo de solubilidade dos sulfetos no eletrólito de LiCl-KCl realizado por Dusheiko⁹⁸ revela que a adição de Li_2S , que contém o mesmo cátion presente no eletrólito, aumenta em praticamente dez vezes a solubilidade do dissulfeto de ferro, além de uma variação da solubilidade com a temperatura maior que o previsto. O mecanismo proposto de reação química de dupla troca iônica sugere que a formação de Li_2S favorece a cinética da reação, aumentando a solubilidade do dissulfeto. Além disso, outros fatores afetam o equilíbrio da reação, principalmente, a atividade dos haletos metálicos e a formação de polissulfetos do tipo $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{S}_z$.

A análise do precipitado formado nos estudos de solubilidade por titulação eletroquímica⁵⁹ identificou a presença de FeS, Li_2FeS_2 e $\text{LiK}_6\text{Fe}_{24}\text{S}_{26}\text{Cl}$, sendo que a composição deste precipitado varia com a concentração de Li_2S e com a temperatura.

Estes fatores demonstram que esta configuração de célula eletroquímica não é apropriada, já que o dissulfeto de ferro e os prováveis produtos das reações químicas com o eletrólito são parcialmente solúveis. Além disso, não é possível garantir a estabilidade do eletrodo de referência.

Diversas configurações para o eletrodo de trabalho foram testadas, modificando-se tanto a técnica de construção do eletrodo bem como a disposição do conjunto dos três eletrodos.

A primeira geometria do sistema foi constituída do FeS_2 na forma de pó compactado embutido em grafite com revestimento de alumina e vedado por meio de fibra de vidro. Fruto dos problemas de retenção do pó pela fibra de vidro decidiu-se por um segundo arranjo, que utilizava o material de trabalho compactado em uma pastilha, conforme apresentado na figura 4.8. Esta compactação é obtida pela prensagem em sala de atmosfera de baixa umidade, menor que 5 % UR, sob pressões de 20 a 50 kgf cm^{-2} . Com esta nova configuração observou-se ainda um novo problema: a penetração do eletrólito para o interior da camisa de alumina, estabelecendo contato direto entre o eletrólito e a barra de grafite. Como consequência deste contato as leituras de voltagem eram resultado do potencial misto entre o grafite e a pastilha de dissulfeto de ferro.

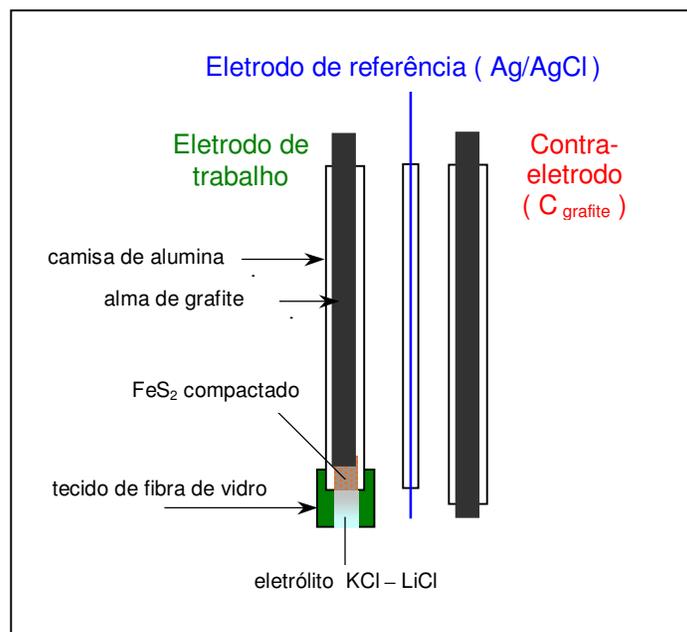


Figura 4.8 – Geometria preliminar dos eletrodos da célula eletroquímica.

Para evitar que o eletrólito molhasse o grafite um novo projeto de eletrodo foi concebido com a utilização de um cachimbo de quartzo, sendo o diâmetro da boca do tubo exatamente igual àquele da pastilha. Uma cama de pó de grafite, de grau de pureza espectroscópica, fazia o contato ao longo da curva em U do tubo de quartzo. A escolha do material para confecção deste tubo recaiu no quartzo de alta pureza devido à impossibilidade de moldagem em alumina. O quartzo, embora seja um excelente refratário na temperatura operacional, nitidamente possui uma menor inércia química ao contato do eletrólito, apresentando uma menor durabilidade. Em termos de projeto o quartzo possui um custo mais elevado que a alumina, no entanto sua aquisição com as características requeridas, foi viável no mercado nacional.

Devido à dificuldade de execução correta das dimensões do projeto optou-se pela modificação final do desenho. Dotou-se de uma oliva a boca que recebia a pastilha de dissulfeto de ferro, quando se podia acamá-la por uma camada de pó do próprio material em estudo, como mostra a figura 4.9. Este expediente afastava a instância do eletrólito molhar tanto o pó como a barra de grafite. Embora o quartzo de alta pureza não apresente tensões significativas, foi realizado um recozimento prévio no forno a 1273 K para redução das tensões internas.

Vale dizer que o quartzo exibiu boa durabilidade nas severas condições físico-químicas de trabalho fruto da pureza e do tratamento térmico para alívio de tensões do material empregado.

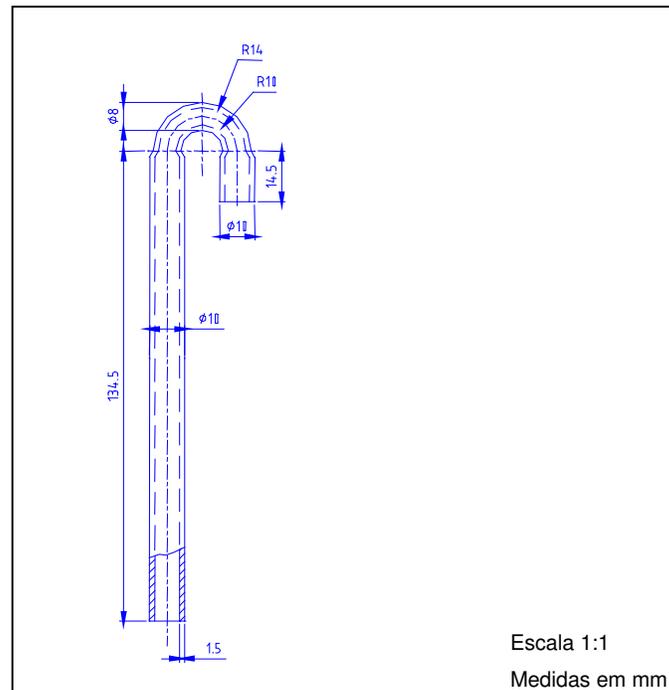


Figura 4.9 - Tubo de quartzo do eletrodo de trabalho da célula eletroquímica.

No arranjo final o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo ficavam face a face e bem próximos como mostra o esquema da figura 4.10. Vale uma palavra a disposição do eletrodo de referência: inicialmente o fio metálico era arranjado como um anel em torno do vazio cilíndrico entre os eletrodos ativos. Nesta configuração o ataque químico da superfície metálica da referência pelo dissulfeto mostrou-se intenso, obrigando que o fio metálico da referência fosse linearizado e afastado da fenda intereletródica.

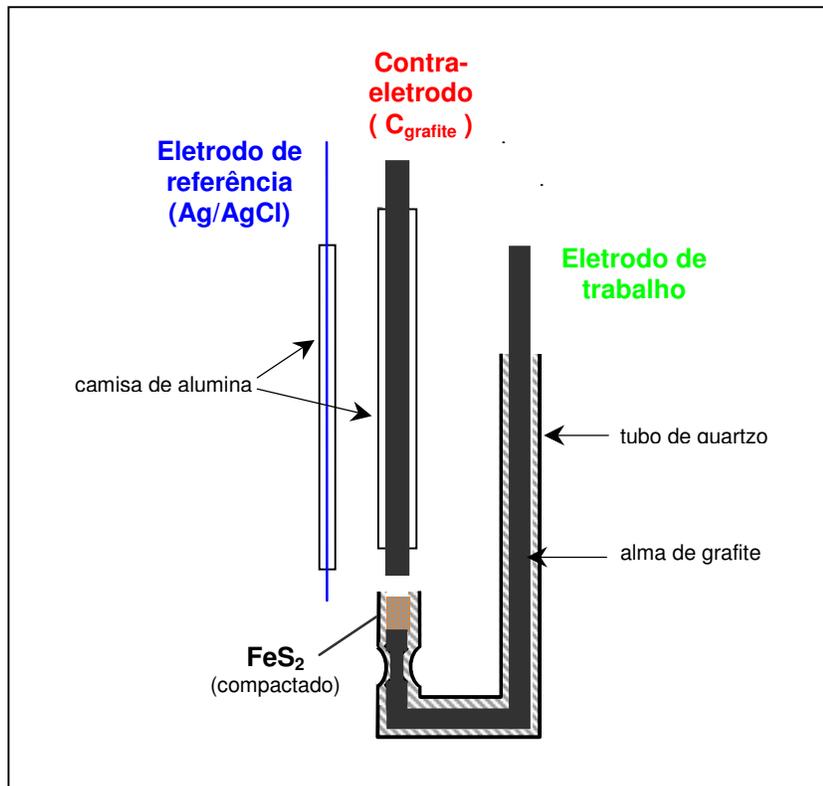


Figura 4.10 - Geometria dos eletrodos da célula eletroquímica.

4.4 Procedimento experimental

A definição das faixas de potencial de trabalho e taxas de varredura a serem investigadas, serão especificadas a partir de testes preliminares. Nesta etapa também serão levantados polarogramas em circuito aberto para a determinação de um potencial padrão nas condições operacionais. Finalmente serão realizados ensaios voltamétricos multiciclos para levantamento dos parâmetros controladores dos processos eletródicos.

Numa primeira fase do procedimento experimental, uma massa de mistura eletrolítica é levada a temperatura de 450°C em um cadinho de alumina vedado garantindo a fusão completa da mistura eutética. Os três eletrodos, previamente aquecidos, são então imersos na mistura fundida.

Alcançado o equilíbrio térmico na temperatura especificada o experimento eletroquímico é realizado com a aplicação de um potencial ao eletrodo de trabalho. Os dados obtidos através do software são convertidos em uma planilha do Excel e gerado um gráfico potencial versus densidade de corrente. Como a automação do sistema de aquisição de dados permite o registro de um grande número de medidas por ensaio, numa etapa posterior as diversas varreduras de um mesmo voltamograma recebem tratamento estatístico.

4.5 Análise dos produtos de reação

Tanto as propriedades físico-químicas do dissulfeto de ferro, relacionadas com a procedência das amostras, como as condições experimentais afetam o processo eletroquímico. A análise dos produtos e intermediários das reações eletrocatódicas complementa os dados eletroquímicos na proposição do mecanismo de redução. Dois tipos de experimentos foram executados para a gênese dos produtos reacionais: os próprios ensaios polarográficos e ensaios com protótipos de pilhas térmicas em diversas condições energéticas.

No primeiro caso todas as amostras foram extraídas do eletrodo de trabalho após ensaios voltamétricos em sais fundidos. A retirada da amostra do tubo de quartzo é muito difícil, e para evitar a solubilização com água, que pode solubilizar alguns compostos de interesse, a amostra foi extraída mecanicamente com a ruptura do tubo de quartzo. O procedimento de secagem foi realizado em estufa a ar forçado a 523 K, seguido da redução da granulometria com a moagem em gral de ágata.

As amostras do material catódico provenientes de protótipos de pilhas térmicas foram submetidas a densidades de corrente variando de 1,2 a 9,7 kA m⁻² mantendo constante os demais parâmetros que influenciam o processo eletroquímico, especialmente a carga térmica. Estes protótipos são compostos por 14 células na forma de pó compactado e conectadas em série, com uma área superficial de 1550 mm² por elemento eletroquímico. A interface de interesse do sistema eletroquímico Li / LiCl-KCl / FeS₂, ativado termicamente por uma composição pirotécnica de Fe / KClO₄, foi obtida pela ruptura das células. Devido à elevada reatividade e a natureza higroscópica dos materiais eletródicos tornou-se necessário que a desmontagem da pilha térmica, o exame macroscópico e a preparação das amostras fossem executados em ambiente de

atmosfera controlada, sendo a temperatura mantida na faixa de 15 °C e a umidade relativa do ar inferior a 5 %. As amostras não sofreram nenhum tipo de solubilização nem polimento, a fim de preservar suas características originais⁶¹.

A determinação qualitativa dos principais compostos formados foi realizada por difração de raios X no aparelho SIEMENS - modelo D 5000, localizado no DCMM / PUC-Rio, utilizando a técnica Bragg-Bretano. Os dois tipos de amostras sofreram redução granulométrica até um tamanho de partícula da ordem de 295 µm, considerado adequado à análise.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para acompanhar as alterações morfológicas da superfície após as perturbações eletroquímicas. A análise por espectroscopia por dispersão de energia característica de raios X permitiu caracterizar quimicamente a amostra além de acompanhar as mudanças entre a relação de Fe e S após a realização dos ensaios. As análises, com a técnica de elétrons secundários foram realizadas no microscópio eletrônico acoplado a um espectroscópio por dispersão de energia de raios X, da marca JEOL – aparelho DSM-960, do DCMM / PUC-Rio. Embora o FeS₂ possua propriedades condutoras, as amostras foram metalizadas, para melhorar a condução e a estabilidade da amostra, com a aplicação de vácuo do metalizador.

Estas análises complementam os dados eletrocinéticos, comprovando com evidências físico-químicas, os mecanismos propostos para os processos reacionais da eletro-oxidação catódica do dissulfeto de ferro na célula eletroquímica em sais fundidos.