

## 6 Conclusões e sugestões

O estudo cinético da redução eletroquímica do dissulfeto de ferro ( $\text{FeS}_2$ ) em misturas eutéticas de cloretos de lítio e potássio foi realizado por meio de análises voltamétricas. A principal aplicação deste sistema catódico, em conjunto com anodos de lítio, é em pilhas térmicas não recarregáveis e inertes nas condições ambiente.

No design da célula eletroquímica foi necessária inicialmente a definição do eletrodo de referência para o sistema de sais fundidos. Dentre os metais possivelmente adequados elencaram-se a platina, molibdênio, níquel e prata. A opção selecionada constituiu-se no eletrodo metálico de primeira espécie de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . Para validar as medidas com este eletrodo foi necessária uma série de experimentos para determinação da sua sensibilidade, estabilidade e reprodutibilidade em presença do eletrólito de haletos de cloro na temperatura de trabalho da célula.

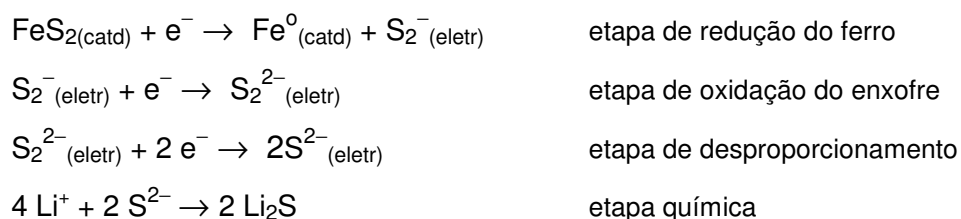
Numa primeira etapa foram realizados ensaios em circuito aberto contra o eletrodo de prata para a determinação do potencial de equilíbrio. As medições dos potenciais padrão de equilíbrio termodinâmico indicaram valores de  $0,3306 \pm 0,014$  V na temperatura média de 773 K.

Os levantamentos polarográficos realizados através da voltametria linear cíclica versus o eletrodo de referência de prata e contra-eletrodo de grafite permitiram a proposição de um mecanismo para o processo de redução catódica com a determinação do número de elétrons trocados na etapa controladora, o cálculo dos potenciais de equilíbrio termodinâmico, o coeficiente de transferência e a corrente de troca do processo. As taxas de varredura empregadas nestes levantamentos foram fixadas em torno de valores suficientemente pequenos, cerca de  $0,002 \text{ Vs}^{-1}$ , a fim de garantir medidas de potencial versus corrente em condições próximas ao equilíbrio.

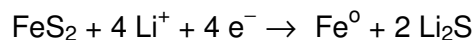
Foi estudado o comportamento eletrocatalítico do eletrodo de  $\text{FeS}_2$  pelo levantamento das curvas de Tafel a partir dos voltamogramas. O coeficiente de transferência catódico ficou determinado como valendo 0,48 comprovando reversibilidade no processo, apontando a aplicabilidade de utilização deste sistema eletroquímico em pilhas de longa duração e em baterias. Para comparação o sistema similar com mesmo eletrólito e catodo de cromato de cálcio exibe para este coeficiente o valor de 0,20<sup>17</sup> indicando forte irreversibilidade.

O parâmetro indicador da espontaneidade reacional, usualmente referida como capacidade eletrocatalítica, são as correntes de transferência, que para o sistema foram determinadas como valendo  $14,75 \pm 2,73 \text{ kA m}^{-2}$  a temperatura de 773 K. Apontando como comparação as pilhas térmicas de cromato de cálcio observa-se uma diferença de uma ordem de grandeza,  $1,2 \text{ kA m}^{-2}$  a temperatura de 973 K<sup>17</sup>, em favor da pilha de dissulfeto de ferro.

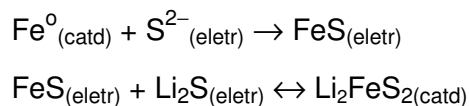
As medições voltamétricas mostraram além dos parâmetros citados que a redução eletroquímica do dissulfeto de ferro pode ser proposta como um processo composto de quatro etapas simples, a saber:



Os pontos chave desta proposta são o único elétron trocado na etapa de redução do ferro, a etapa química e as oxidações intermediárias do enxofre. A equação de Tafel fornecendo o dado de que somente um elétron é trocado na etapa controladora ( $n = 1$ ) e a presença, confirmada por difração de Raios X, do produto final  $\text{Li}_2\text{S}$ , conduzem a proposição deste mecanismo para o processo catódico global:

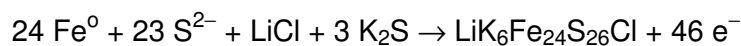


Vale dizer que a caracterização dos produtos reacionais dos ensaios eletroquímicos evidenciou a presença de polissulfetos intermediários. Convém sublinhar que dois tipos de experimentos foram executados para a gênese dos produtos reacionais: os próprios ensaios polarográficos e ensaios com protótipos de pilhas térmicas. Em ambos os casos as análises por difração de raios X detectaram FeS e as micrografias revelaram a presença de  $\text{Li}_2\text{FeS}_2$ , denominada fase X, com a formação de cristais de hábito acicular, provenientes do processo:



A formação deste polissulfeto de lítio e ferro é altamente reversível e dependente da densidade de corrente e da temperatura. Este composto só interfere na cinética eletródica sob condições de drenagem de energia correspondente a densidades de corrente muito superiores a corrente de transferência.

Nos ensaios com protótipos de pilhas térmicas o composto *djerfisherite* (Fase J) foi encontrado nas análises de difração de raios X. Sua reação de formação pode ser escrita como:



Este processo dificulta a difusão iônica sendo um fator limitante da vida útil da célula. Este composto não foi detectado pelas rotinas analíticas empregadas nos eletrodos dos ensaios voltamétricos, possivelmente devido a baixa densidade de corrente utilizada nestes procedimentos.

De posse dos resultados descritos verifica-se que o desempenho energético do sistema eletroquímico com catodo de dissulfeto de ferro é extremamente promissor, tanto em relação a capacidade de drenagem de corrente como a vida útil. Este fato é nítido principalmente em comparação a performance do catodo de cromato de cálcio.

Considerando o estudo desenvolvido, sugere-se alguns assuntos para futuros trabalhos:

- Avaliação do comportamento de outros eletrodos de referência em ensaios de laboratório, notadamente de fios de prata padronizados com diversos pré-tratamentos térmicos visando maiores reprodutibilidade, estabilidade e durabilidade.
- Estudos voltamétricos com dissulfeto de ferro de diferentes origens, tanto minerais como sintéticas, para avaliar seus comportamentos eletroquímicos no eletrólito de sais fundidos.
- Complementação das técnicas de caracterização, com a utilização de métodos de análise adequados à identificação da estequiometria dos polissulfetos intermediários do processo catódico de redução do dissulfeto de ferro e caracterização dos produtos finais da reação, possibilitando a avaliação da influência destes compostos nos sobrepotenciais de eletrodo.
- Levantamentos polarográficos com outros eletrólitos, especialmente com polímeros orgânicos a temperatura ambiente.
- Avaliação de outros sistemas eletrocatódicos para pilhas térmicas, com as devidas modificações experimentais.