

SENSORES ELETROQUÍMICOS DE OXIGÊNIO – UMA REVISÃO DA LITERATURA ¹

Octávio Alves Júnior²

Resumo

Sensores eletroquímicos de oxigênio são utilizados industrialmente para determinação de potencial de oxigênio em processos de refino de metais líquidos desde a metade dos anos 70. O presente trabalho visa apresentar uma revisão dos fundamentos eletroquímicos dos sensores de oxigênio utilizados em processos pirometalúrgicos de refino de metais. Estes são compostos por células eletroquímicas com eletrólito sólido de $ZrO_2 - MgO$.

Palavras chaves: Sensor de oxigênio; Eletroquímica; Aciaria

ELECTROCHEMICAL OXYGEN SENSORS – A REVIEW OF THE LITERATURE ¹

Abstract

The electrochemical oxygen sensors are used industrially in order to determine the oxygen potential in liquid metals refining processes since mid 70's. The present paper presents a review of the electrochemical fundamentals of the oxygen probes used in high temperature liquid metals refining.

Key Words: Oxygen probe; Electrochemistry; Steelmaking

¹ *Contribuição técnica ao XXXVIII Seminário de Aciaria – Internacional, 20 a 23 de maio de 2007, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Engenheiro Metalurgista, M.Sc., Gerente de Aplicação de Produto, Heraeus Electro-Nite*

1 INTRODUÇÃO

Desde o início do século XX, vários pesquisadores estudaram a geração de diferença de potencial em células eletroquímicas com eletrólito sólido, utilizando diversos tipos de eletrólitos.

A partir dos anos 30, as contribuições de C. Wagner, citado por Fruehan e Turkdogan,⁽¹⁾ para a físico-química dos materiais semicondutores, possibilitaram a construção de uma célula eletroquímica para aplicação em altas temperaturas. A partir daí, iniciou-se a utilização de eletrólitos sólidos a base de zircônia em estudos não somente termodinâmicos, mas também cinéticos em sistemas metalúrgicos à altas temperaturas.

Em 1957, Kiukkola e Wagner⁽²⁾ demonstraram com sucesso o uso de cerâmicas a base de zircônia e tória como eletrólitos sólidos em sensores eletroquímicos para medições de energia livre de várias reações químicas, em particular, o uso de cerâmicas a base de zircônia parcialmente estabilizada com cálcia em reações de oxidação à alta temperatura.

Analisando os diversos fatores que influenciam a precisão e a confiabilidade de medições com sensores eletroquímicos de oxigênio, as propriedades elétricas do eletrólito sólido aparecem como um dos mais importantes.⁽³⁾ A condutividade elétrica é influenciada grandemente pela composição química do material, pelas fases presentes e pela fração destas fases na matriz,⁽⁴⁾ além da temperatura e do potencial de oxigênio.

Para a utilização como eletrólito sólido em sensores eletroquímicos de oxigênio para aplicação em temperaturas superiores à 1273K (1000°C), os compostos que obtiveram mais êxito, são encontrados principalmente entre os óxidos de metais da família IV B, ZrO₂, HfO₂, CeO₂, ThO₂.^(5,6) Dentre estes compostos, os mais importantes são a ZrO₂ e a ThO₂, devido a grande família de eletrólitos sólidos que derivam da suas estruturas.

Neste trabalho serão abordados aspectos das propriedades físicas e elétricas das cerâmicas a base de zircônia.

1.1 Sensores Eletroquímicos de Oxigênio com Eletrólito Sólido

As células galvânicas utilizadas nos sensores eletroquímicos de oxigênio são sistemas capazes de realizar trabalho elétrico como resultado de uma reação eletroquímica. Nestas células, tem-se o eletrólito sólido que é um material que permite o transporte de íons. Os dois eletrodos são formados por fases com diferentes potenciais de oxigênio e os seus contatos elétricos, sendo que um deles, tem o seu potencial de oxigênio conhecido, e é a referência da célula. Com o circuito elétrico aberto, cada eletrodo está em equilíbrio eletroquímico com o eletrólito ou qualquer outro componente sólido, líquido ou gasoso que por ventura esteja presente.

O princípio de funcionamento destes sensores, baseia-se na capacidade que apresentam certos óxidos refratários de conduzir a eletricidade através do movimento de partículas carregadas, em especial íons oxigênio, em temperaturas superiores a 1273 K (1.000 °C). O movimento destes íons é possível graças a presença de grande quantidade de defeitos no reticulado cristalino do eletrólito sólido (lacunas). Na Figura 1 é mostrado um detalhe do eletrólito sólido de uma célula eletroquímica com o circuito fechado. Pode-se verificar o transporte de íons oxigênio por difusão através do eletrólito, do eletrodo de maior potencial de oxigênio para o eletrodo de menor potencial.

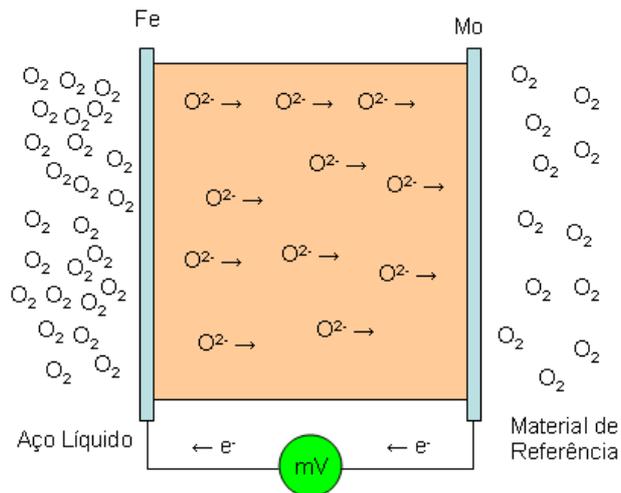


Figura 1: Representação esquemática de uma célula eletroquímica de concentração de oxigênio, com circuito fechado.

2 HISTÓRICO SOBRE APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DE SENSORES DE OXIGÊNIO

Desde o início do século XX, vários pesquisadores estudaram a geração de diferença de potencial em células eletroquímicas com diversos tipos de eletrólitos e eletrodos.

A partir dos anos 30, as contribuições de C. Wagner, para a físico-química dos materiais semicondutores, possibilitaram a construção de uma célula eletroquímica para aplicação em altas temperaturas. A partir daí, iniciou-se a utilização de eletrólitos sólidos a base de zircônia em estudos não somente termodinâmicos mas também cinéticos em sistemas metalúrgicos a altas temperaturas.

A primeira tentativa de determinação de teor de oxigênio dissolvido no aço líquido foi publicada em 1944. O autor tentou controlar o potencial de oxigênio em fornos *Siemens Martin*.

Os primeiros sensores eletroquímicos de imersão descartáveis para determinação de potencial de oxigênio em aço líquido utilizados industrialmente, foram desenvolvidos por engenheiros japoneses das plantas de *Keihin* e *Hirohata* da *Nippon Steel*.

Atualmente a grande maioria das aciarias do mundo utiliza para controle da atividade do oxigênio dissolvido no aço líquido sensores eletroquímicos de imersão descartáveis. Montados com células eletroquímicas com eletrólito sólido a base de compostos de zircônia.

No Brasil a Aços Villares foi a primeira empresa a se interessar pelo sensor para uso em seu desgaseificador a vácuo (início dos anos 80), sendo seguida por CSN e Usiminas (segunda metade dos anos 80).

3 AS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS ELETRÓLITOS A BASE DE ZIRCÔNIA

Existem três formas cristalográficas da zircônia pura, que são estáveis em diferentes temperaturas, são elas, monoclinica, tetragonal e cúbica de face centrada (C.F.C.). Estas três formas são derivadas da estrutura fluorítica, na Figura 2 tais células unitárias podem ser observadas.

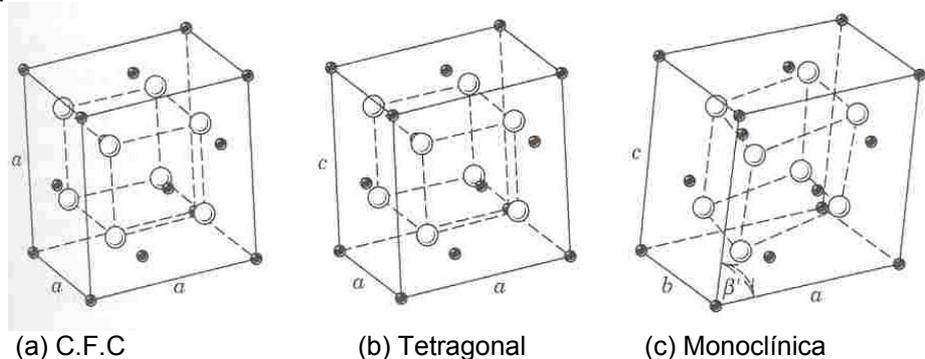


Figura 2: Formas polimórficas da zircônia

A estrutura fluorítica tem o seu nome devido ao mineral fluorita, CaF_2 . Esta é uma estrutura comum para compostos cerâmicos binários, como por exemplo, ZrO_2 , CeO_2 e UO_2 . Esta estrutura é baseada em um reticulado cristalino compacto do tipo cúbico de face centrada de cátions, com os ânions ocupando as posições tetraédricas.

Existem diferenças entre os mecanismos de condução elétrica predominante em cada uma das fases descritas anteriormente. Em altas temperaturas, devido à presença de alta concentração de lacunas, a fase C.F.C. apresenta predominância de condução iônica, enquanto que nas fases monoclinica e tetragonal, existe a predominância de condução eletrônica.

As cerâmicas a base de zircônia totalmente estabilizadas têm a sua matriz composta somente de fase C.F.C., enquanto que as cerâmicas parcialmente estabilizadas têm a matriz C.F.C. com precipitados de fase tetragonal ou monoclinica. A composição química do material e o processo de tratamento termoquímico definem qual será o precipitado presente.

A estabilização da fase C.F.C. da zircônia é obtida com a adição de determinados óxidos no seu reticulado cristalino. Estes óxidos têm cátions de menor valência e menor raio atômico que o zircônio. Estes cátions se dissolvem no reticulado cristalino da zircônia até teores significantes, e substituem os cátions zircônio.

A zircônia totalmente estabilizada (matriz C.F.C.) é um material que apresenta alta condutividade iônica, porém não pode ser utilizado como eletrólito sólido em sensores de oxigênio para aplicação em altas temperaturas, devido à sua baixa resistência ao choque térmico. A estabilização parcial, confere a zircônia uma melhor resistência ao choque térmico e alta condutividade iônica em grande faixa de temperatura e potencial de oxigênio.

A introdução de um cátion de menor valência que o Zr^{4+} no reticulado faz com que a neutralidade elétrica seja alterada, com isto formam-se lacunas em posições intersticiais.

Na Figura 3 é apresentada uma célula unitária de zircônia parcialmente estabilizada com magnésia, salientando a presença de uma lacuna. A concentração de defeitos (lacunas) é controlada basicamente pela concentração de elemento estabilizador, também chamado dopante. ⁽⁷⁾

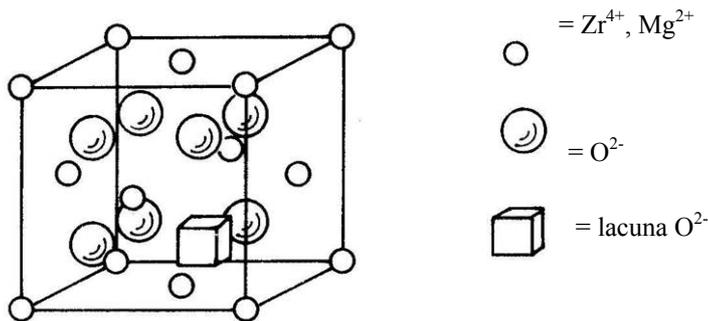


Figura 3: Solução aliovalente da ZrO₂ – MgO.⁽⁷⁾

4 AS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS ELETRÓLITOS A BASE DE ZIRCÔNIA

Em linhas gerais existem nos óxidos sólidos três mecanismos de condução da corrente elétrica. Em cada mecanismo existe a predominância de movimentação de determinada partícula: íons, elétrons ou buracos positivos, contidos no reticulado cristalino do óxido.⁽⁸⁾ A concentração relativa destas espécies é função do equilíbrio termodinâmico entre os cristais do sólido e o seu vapor. Buracos positivos são defeitos eletrônicos encontrados no reticulado cristalino dos materiais. Estes buracos são formados na banda de valência dos átomos do óxido sólido, quando os elétrons que ocupam a banda de valência (responsáveis pelas ligações atômicas), são excitados termicamente à níveis energéticos superiores.⁽⁹⁾ Portanto, pode-se dividir a condutividade elétrica dos materiais óxidos sólidos, como é o caso das cerâmicas a base de zircônia, em duas parcelas, cada uma é regida por distintos mecanismos. A primeira parcela é a condutividade iônica, e a segunda é a condutividade eletrônica. Portanto pode-se expressar a condutividade elétrica total destes materiais como sendo:⁽¹⁰⁾

$$\sigma_{\text{Total}} = \sigma_{\text{ion}} + \sigma_{\text{el}} \quad (1)$$

onde σ_{Total} representa a condutividade elétrica total do material, σ_{ion} representa a condutividade iônica do material e σ_{el} representa a condutividade eletrônica do material.

Sabe-se que a condutividade eletrônica nos materiais óxidos sólidos é composta por duas componentes, uma delas é relativa ao movimento de elétrons livres, chamada condutividade eletrônica tipo n (σ_e), e a outra é relativa ao movimento de buracos positivos (*positive holes*), chamada condutividade eletrônica tipo p (σ_h). Com base nisto pode-se reescrever a equação (1):

$$\sigma_{\text{Total}} = \sigma_{\text{ion}} + \sigma_e + \sigma_h \quad (2)$$

A movimentação de cada uma das três espécies descritas na equação (2) é regida por mecanismos de condução elétrica distintos. É a relativa dominância de algum destes três mecanismos de condução elétrica, sob determinadas condições de temperatura e pressão parcial de oxigênio, que determina o comportamento elétrico do material. Na Figura 4 é apresentada esquematicamente a relação entre o

potencial de oxigênio e o mecanismo de condução elétrica predominante (considerando a temperatura constante).

No centro da Figura observa-se a região de condução puramente iônica, nesta região predominantemente íons O^{2-} se movimentam pelo eletrólito. Em menores potenciais de oxigênio observa-se uma região de condução mista, onde se movimentam íons O^{2-} e elétrons.

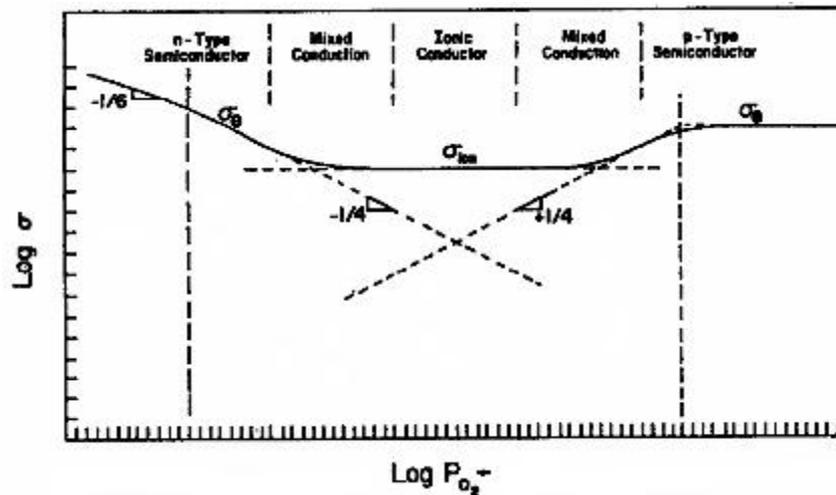


Figura 4: Representação esquemática da relação entre o potencial de oxigênio e o mecanismo de condução predominante na zircônia.

Na Figura 5 é apresentada uma representação esquemática que mostra a diminuição do número de transporta iônico com a diminuição do potencial de oxigênio do sistema.

É conveniente apresentar graficamente o intervalo de predominância de cada um dos mecanismos de condução elétrica, em gráficos $\log(pO_2) \times 1/T$. Na Figura 6 é apresentado um exemplo.

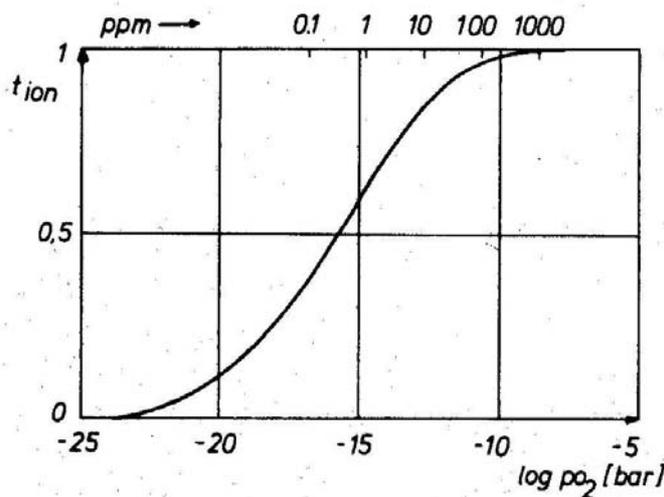


Figura 5: Representação esquemática da relação entre o potencial de oxigênio e o mecanismo de condução predominante na zircônia.

Vale ressaltar que o intervalo de condução puramente iônico diminui com o aumento da temperatura.

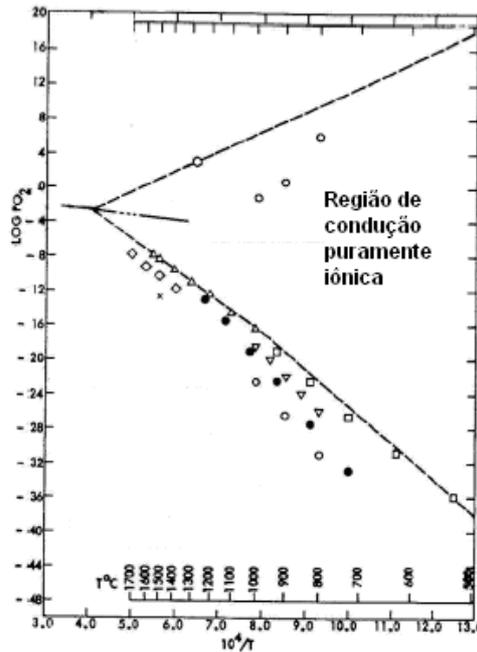
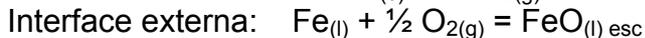
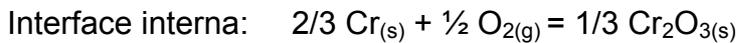


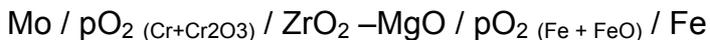
Figura 6: Condução Puramente Iônica (ZrO₂ – CaO)⁽⁹⁾

5 ELETROQUÍMICA DO ESTADO SÓLIDO (SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY)

Os potenciais de oxigênio nas interfaces interna e externa do eletrólito sólido podem ser representados pelos seguintes equilíbrios químicos.



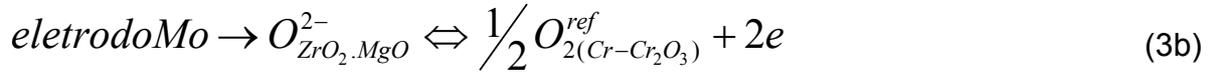
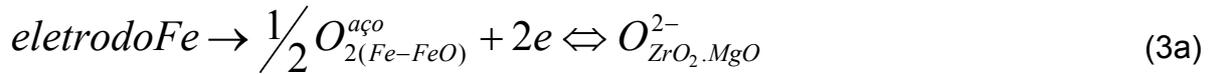
Após a imersão do sensor no aço líquido e o equilíbrio térmico ter sido atingido, a seqüência eletroquímica mostrada a seguir é formada. Por definição, deve-se representar cada uma das fases que compõe o circuito elétrico da célula eletroquímica utilizando barras diagonais para separá-las e de tal forma que a reação de oxidação ocorra no eletrodo da esquerda (geração de elétrons)



Cabe salientar que para uma temperatura constante, dependendo do potencial de oxigênio que se deseja medir, $p\text{O}_2 (\text{Fe} + \text{FeO})$, pode-se ter o anodo como sendo a mistura sólida $\text{Cr}_{(s)} + \text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$ e o seu contato elétrico de Mo ou o aço líquido e o seu contato de Fe. Por exemplo, caso a medição seja feita em um conversor LD ou forno elétrico, o anodo será mistura sólida $\text{Cr}_{(s)} + \text{Cr}_2\text{O}_{3(s)}$ e o seu contato elétrico de Mo, pois o $p\text{O}_2 (\text{Fe} + \text{FeO}) > p\text{O}_2 (\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3)$. No caso de uma medição em um aço acalmado ($< 32\text{ppm O a } 1600^\circ\text{C}$), o anodo será o aço líquido e o seu contato de Fe, pois nesta condição $p\text{O}_2 (\text{Fe} + \text{FeO}) < p\text{O}_2 (\text{Cr} + \text{Cr}_2\text{O}_3)$.

Considerando o sistema mostrado na Figura 1 como um sistema termodinâmico fechado, a variação de energia livre de Gibbs causada pelo fornecimento de n Faradays de elétrons é igual ao trabalho reversível, desde que a temperatura e pressão total sejam constantes. Quando dois Faradays de elétrons são fornecidos ao eletrodo de Fe, e retirados do eletrodo de Mo, um íon oxigênio se difunde para a direita pelo eletrólito sólido, graças à presença das lacunas no seu reticulado

cristalino. Sob estas condições, as reações eletroquímicas parciais nas interfaces externa e interna do eletrólito sólido podem ser descritas pelas equações 3a e 3b.



Somando as duas reações parciais mostradas acima, tem-se a seguinte reação global:



Devido à diferença entre as pressões parciais de oxigênio entre as duas interfaces (interna e externa) do eletrólito sólido, se estabelece nos contatos elétricos do sensor (Fe e Mo) uma diferença de potencial elétrico. Foi deduzida por C.Wagner (1933) a seguinte equação para descrever esta geração de diferença de potencial.

$$fem = \frac{1}{4F} \int_{pO_2''}^{pO_2'} t_{ion} d \ln pO_2 \quad (5)$$

onde fem representa a força eletromotriz, F representa a constante de Faraday, pO_2' representa o potencial de oxigênio de uma das interfaces do eletrólito, e pO_2'' representa o potencial de oxigênio da outra interface.

Em condições de temperatura e potencial de oxigênio onde o eletrólito sólido da célula eletroquímica se comporta como um condutor puramente iônico ($t_{ion} = 1$), a geração de força eletromotriz obedece a Lei de Nernst, mostrada a seguir.

$$fem = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{pO_2^{\text{aço}}}{pO_2^{\text{ref}}} \right) \quad (6)$$

onde fem representa a força eletromotriz, R representa a constante dos gases ideais, T representa a temperatura, F representa a constante de Faraday, pO_2' representa o potencial de oxigênio da referencia e pO_2 representa o potencial de oxigênio da interface entre a escoria e o aço líquido.

Porém em condições de baixo potencial de oxigênio (aços acalmados ao alumínio), o eletrólito não se comporta como um condutor puramente iônico, neste caso a parcela de condutividade eletrônica não pode ser desprezada. Com isto, é necessário que seja feita uma compensação na Lei de Nernst.⁽⁹⁾ Esta correção foi proposta por Schmalzried,^(11,12) como mostrada a seguir.

$$t_{ion} = \left[\left(\frac{pO_2}{p_e} \right)^{-1/4} \right]^{-1} \quad (7)$$

Substituindo a equação 7 na equação 5 e integrando-se, ontem - se a equação mostrada a seguir.

$$fem = \frac{RT}{F} \ln \frac{p_e^{1/4} + pO_2^{ref\ 1/4}}{p_e^{1/4} + pO_2^{aço\ 1/4}} \quad (8)$$

onde p_e representa a pressão parcial de oxigênio onde as parcelas de condução iônica e eletrônica são iguais.

Quanto maior o valor de pressão p_e , ou seja, menor o potencial de oxigênio do sistema onde se deseja realizar as medições, maior será o desvio com relação a equação de Nernst, pois maior será a contribuição da condução eletrônica tipo n na condução elétrica total (equação 2).

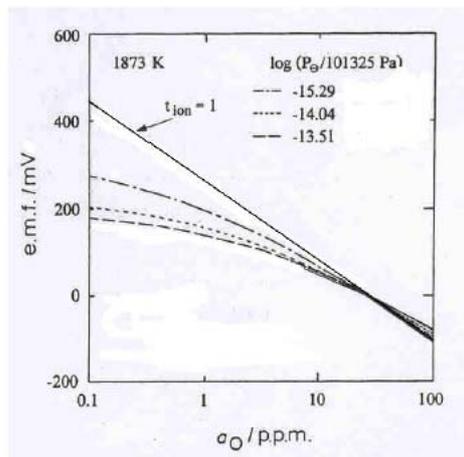


Figura 7: Variação de Sinal de mV com a atividade de oxigênio⁽¹⁰⁾

Para que se possam obter medições precisas, confiáveis e reprodutivas com sensores eletroquímicos de oxigênio, é fundamental que as propriedades do eletrólito sólido sejam conhecidas.

A pressão p_e depende de alguns fatores a saber: temperatura do sistema, tipo e concentração do composto estabilizador, fração das fases presentes na matriz do eletrólito, composição química do eletrólito. É documentado na literatura que existem alguns métodos para a determinação do valor da pressão p_e .^(4,13,14)

7 COMO A HERAEUS ELECTRO-NITE GARANTE A QUALIDADE DOS SEUS SENSORES CELOX?

A Heraeus Electro-Nite garante que todos os eletrólitos que são utilizados para a montagem das células de oxigênio têm a mesma composição química e fração de fases, desta maneira apresentando sempre o mesmo desvio com relação à equação de Nernst. Isto é possível pois todo o processo de produção das células é feito internamente na Heraeus Electro-Nite. Todos os lotes de matéria prima são testados sob condições controladas antes de entrarem no processo de fabricação, os processos de

homogeneização, prensagem, sinterização e tratamento térmico do eletrólito sólido são feitos internamente na Heraeus Electro-Nite, com isto pode-se garantir 100% a composição química e a fração das fases presentes.

A mistura dos componentes do material de referência é feita internamente na Heraeus Electro-Nite, de maneira a garantir a precisão e confiabilidade das medições.

Após a sua produção, todos os lotes de células de oxigênio são montadas em sensores Celox e testados em forno de indução sob condições controladas. Além disto, existem testes industriais em usinas siderúrgicas.

8 CONCLUSÕES

- Existe um efeito sobre a força eletro-motriz gerada por células eletroquímicas de oxigênio em altas temperaturas e baixos potenciais de oxigênio (aços acalmados ao alumínio). Este efeito é causado pela parcela não desprezível de condução eletrônica;
- A Heraeus Electro-Nite trabalha para garantir a máxima confiabilidade e precisão dos sensores através de um controle estreito nos parâmetros do processo de tratamento térmico ao qual são submetidos os eletrólitos sólidos durante a sua produção para garantir que sempre a fração de fases seja a mesma;
- Após a sua produção as células eletroquímicas são testadas tanto em fornos de indução (sob condições controladas de temperatura e %Al) quanto em aciarias para avaliar a sua precisão. Estas medições são comparadas a medições de sensores montados com células de referência.

REFERÊNCIAS

- 1 Alves Júnior, O., Dissertação de Mestrado, EPUSP, 2003.
- 2 Fruehan, R.J.; Turkdogan, E.T., Trans. Metal. Soc. AIME, v.245, 1969.
- 3 Kiukkola, K.; Wagner, C, J. of the Electroch. Soc., v.104, n.5, p.308-316, 1957.
- 4 Van Wijngaarden, M.J.U.T.; Dippenaar, R.J.; J. Sou. Afr. Mining Metal., v.87, n.9, p.269-278, 1987.
- 5 Etsell, T.H.; Flengas, S.N., Chemical Reviews, v.70, n.3, p.339-376, 1970.
- 6 Dell, R.M; Hooper, A., p.291-311 em Solid Electrolytes – General Principles, Characterization, Materials, Applications, editado por P. Hagemuller, W. Van Gool, Academic Press, Materials Science Series, 1978.
- 7 Goto, K., Solid State Electrochemistry and its Applications to Sensor and Electronic Devices, Elsevier Science Publications, Cap. 2, p.12-39, 1988.
- 8 Fushen, L.; Hongpeng, L., Sensors and Actuators B, v.63B, p.31-34, 2000.
- 9 Subbarao, E.C., p.1-23 em Advances in Ceramics – Science and Technology of Zircônia v.3, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1981.
- 10 Janke, D., p.419-437 em Advances in Ceramics – Science and Technology of Zircônia v.3, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1981.
- 11 Schmalzried, H., Zeit Physikalische Chemie Neue Folge, v.38, p.87-102, 1963.
- 12 Schmalzried, H., Zeit für Elektrochemie, v.66, n.7, p.572-576, 1962.
- 13 Wijngaeden, M.J.U.T.; Geldanhuis, J.M.A., ISS Trans., v.10, p.29-38, 1989.
- 14 Janke, D.; Fischer, W.A., Archive Eisenhüttenwes., v.45, n.8, p.477-482, 1975.