

# UFPE

INIS-BR..28

Nº19  
Tese de Mestrado  
PRONUCLEAR

Investigações Termodinâmicas da Fase Fluorita dos Óxidos  
Mistos de Urânio e Lantanídeos.

Haroldo Cesár Beserra Paula

RECIFE  
Dezembro - 1981

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR

Av. Prof. Luiz Freire, S/N - Cidade Universitária

CEP 50.000 - RECIFE - PE - BRASIL

Dissertação apresentada ao Departamento de Energia Nuclear da  
Universidade Federal de Pernambuco, fazendo parte da Banca  
Examinadora os seguintes Professores:



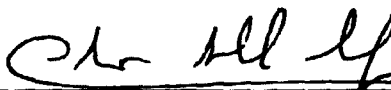
---

Prof. Carlos Costa Dantas - Doutor  
Departamento de Energia Nuclear



---

Prof. Manfred Huber - Doutor  
Departamento de Energia Nuclear

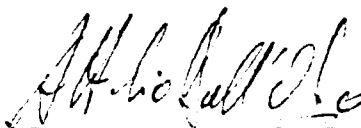


---

Prof. Clóvis Abrahão Hazin - Mestre  
Departamento de Energia Nuclear

Visto e permitida a impressão.

Recife, dezembro de 1981.



---

Coordenador do Curso de Mestrado em Ci -  
ências e Tecnologia Nuclear do Departa -  
mento de Energia Nuclear da Universidade  
Federal de Pernambuco.

**INVESTIGAÇÕES TERMODINÂMICAS DA FASE  
FLUORITA DOS ÓXIDOS MISTOS DE URÂNIO  
E LANTANÍDEOS.**

**HAROLDO CÉSAR BEZERRA PAULA**

Tese realizada na Escola para  
Técnicas Nucleares do Centro de  
Pesquisas Nucleares de Karlsruhe-  
Alemanha Ocidental e apresentada  
ao Departamento de Energia Nuclear  
da Universidade Federal de Pernambuco,  
como parte dos requisitos  
para a obtenção do título de Mestre  
em Ciências e Tecnologia Nu-  
clear.

Professor Orientador: Dr. C. Keller - Diretor de Escola pa-  
ra Técnicas Nucleares do Centro de  
Pesquisas Nucleares de Karlsruhe-Ale-  
manha Ocidental.

Professor Co-Orientador: Dr. S. Moebius - Membro do Corpo  
Docente da Escola para Técnicas Nu-  
cleares do Centro de Pesquisas Nu-  
cleares de Karlsruhe-Alemanha Oci-  
dental.

A meus Pais e à Titia Zizi.

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. S. Moebius e Prof. Dr. C. Keller, pela orientação constante e dedicada.

Ao Programa de Mestrado do Departamento de Energia Nuclear, com destaque para o seu coordenador, Prof. Carlos Costa Dantas, pela oportunidade de execução deste trabalho.

A aqueles que compõem a Escola para Técnicas Nucleares de Karlsruhe, especialmente Hans Sitter, pelo apoio científico recebido.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

~~Neste trabalho é~~ <sup>apresentado</sup> um método para determinação da estrutura e de estabilidade termodinâmica de fases fluorita tipo  $ULnO_4$ .

Por meio de uma cadeia galvânica de corpo sólido com  $ZrO_2$  dotado com  $CaO$ , funcionando como eletrólito sólido, condutor de ions de oxigênio, são determinadas as temperaturas de mudança de fase, bem como as entalpias e entropias de solubilidade dos sistemas  $ULnO_4$  ( $Ln = Sm, Tb, Er, Ho, Tm, Yb$ ).

Análises de raios-X confirmaram as medidas eletroquímicas.

O sistema de medidas de f.e.m. foi testado utilizando-se óxidos binários de composição e pressão parcial de oxigênio conhecidas.

<sup>Apresenta-se, ainda,</sup>  
Uma comparação entre as estabilidades dos compostos analisados, ~~estabelecendo~~ (autor)

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Methode zur Bestimmung von Struktur und thermodynamischer Stabilität von  $ULnO_4$ -Fluoritphasen beschrieben.

Mittels einer galvanischen Festkörperkette mit dotiertem  $ZrO_2$  als sauerstoffionenleitendem Festelektrolyt werden die Phasen-umwandlungstemperaturen sowie Molare Lösungsenthalpien und-entropien für  $ULnO_4$  ( $Ln=Sn, Tb, Er, Ho, Tm, Yo$ ) mit Fluoritstruktur bestimmt.

Röntgenographische Untersuchungen am System  $UErO_4$  bestätigen die EMK-Messungen.

Anhand von binären Metalloxiden wurde die Meßanordnung auf Genauigkeit und Reproduzierbarkeit überprüft.

Ein zusammenfassender Vergleich über die Stabilität der bisher untersuchten  $ULnO_4$ -Systeme wird aufgezeigt.

## ABSTRACT

~~This work presents~~ A method for the determination of structure and thermodynamical stability of fluorite phases of the  $ULnO_4$  type, *is presented.*

Through the use of a solid body galvanic chain with CaO-doped  $ZrO_2$  working as an oxygen ion conductor solid electrolyte, phase transformation temperatures are determined, as well as solubility enthalpies and entropies for  $ULnO_4$  systems (Ln = Sm, Tb, Er, Ho, Tm, Yb). *S*

X-ray analyses confirmed the electrochemical measurements

The emf measurement system <sup>is</sup> ~~was~~ checked by using binary oxides with known composition and oxygen partial pressure. *S*

A comparison between stabilities of analysed compounds is also presented. *(author).*



## Í N D I C E

CAPÍTULOS	Página
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Os Óxidos Mistos Urânio-Lantanídeos.....	1
1.1.1 - A formação de cristais mistos.....	1
1.1.2 - A fase fluorita.....	3
1.2 - A Cadeia de Corpo Sólido.....	6
1.3 - Objetivo do Trabalho.....	7
CAPÍTULO II	
2.1 - Sobre o Transporte de Íons em um Eletrólito Sólido	9
2.2 - Fundamentos Eletroquímicos.....	13
2.2.1 - A força eletromotriz da cadeia galvânica	13
2.2.2 - Considerações termodinâmicas.....	17
CAPÍTULO III	
EXPERIMENTAL.....	20
3.1 - Preparação da Amostra.....	20
3.1.1 - Precipitação do hidróxido misto.....	20
3.1.2 - Sinterização dos reagentes $UO_2$ , $U_3O_8$ e $LnO_{1,5}$ .....	21

<b>3.2 - A Cadeia de Corpo Sólido.....</b>	<b>22</b>
<b>3.2.1 - O eletrodo de referência.....</b>	<b>22</b>
<b>3.2.2 - O eletrólito sólido.....</b>	<b>25</b>
<b>3.2.3 - O eletrodo de medida.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3 - Aparelhagem e Realização do Experimento.....</b>	<b>31</b>
<b>3.4 - Análises Química e de Raios-X.....</b>	<b>33</b>
<b>3.4.1 - Análises química.....</b>	<b>33</b>
<b>3.4.2 - Análises de raios-X .....</b>	<b>33</b>
 <b>CAPÍTULO IV</b>	
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>35</b>
<b>4.1 - Medidas de Controle.....</b>	<b>35</b>
<b>4.2 - Os Sistemas <math>ULnO_4</math>, com Ln=Sm, Tb, Er, Ho, Tm, Yb</b>	<b>36</b>
<b>4.2.1 - O sistema <math>USmO_4</math>.....</b>	<b>37</b>
<b>4.2.2 - O sistema <math>UTbO_4</math>.....</b>	<b>39</b>
<b>4.2.3 - O sistema <math>UErO_4</math> .....</b>	<b>42</b>
<b>4.2.4 - O sistema <math>UHoO_4</math> .....</b>	<b>45</b>
<b>4.2.5 - O sistema <math>UTmO_4</math> .....</b>	<b>48</b>
<b>4.2.6 - O sistema <math>UYbO_4</math> .....</b>	<b>49</b>
<b>4.3. - Discussão .....</b>	<b>51</b>
 <b>CAPÍTULO V</b>	
<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>55</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>56</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA		Página
1	- Pressões parciais de oxigênio de wustita para várias temperaturas.....	24
2	- Pressão parcial de $ZrO_2$ em função da temperatura.....	27
3	- Comparação entre os valores da energia de formação $\Delta G_F^0$ calculados e os da literatura.....	36
4	- Valores teóricos para os parâmetros do Au	39
5	- Grandezas termodinâmicas para a solubilidade de oxigênio em sistemas $ULnO_4$ , com $Ln = Sm, Tb, Er, Ho, Tm, Yb$ .....	54

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURAS	Página
1 - Rede fluorita com prováveis interstícios de oxigênio .....	2
2 - Energia livre molar - $\Delta G(O_2)$ para a solubilidade de oxigênio em sistemas $(U_{0,7} Pu_{0,3}) O_{2+x}$ .....	5
3 - Modelo da estrutura de um condutor iônico da forma $Zr_{0,85} Ca_{0,15} O_{1,85}$ .....	12
4 - Esquema de uma cadeia galvânica de corpo sólido.....	14
5 - A rede fluorita .....	26
6 - Representação esquemática da cadeia de corpo sólido.....	30
7 - Esquema da aparelhagem de medidas.....	32
8 - Diagrama de fases do sistema $UO_2-SmO_{1,5}-UO_3$ .....	37
9 - F.e.m. do sistema $USmO_4$ em função da temperatura .....	38
10 - Energia livre molar padrão $\Delta G_8^0$ para a solubilidade de oxigênio nos sistemas $USmO_4$ e $UTmO_4$ em função da temperatura	41

11	- Diagrama de fases para o sistema $UO_{2+x}$ - $ErO_{1,5}$ à 1 atm de oxigênio.....	43
12	- Espectro do composto $UErO_4$ , preparado a $1250^{\circ}C$ : estrutura fluorita pura .....	44
13	- Espectro do composto $UErO_4$ , sinterizado durante oito semanas à $800^{\circ}C$ : reflexos das fases fluorita e de $\beta-U_3O_8$ .....	44
14	- Diagrama de fases para o sistema $UO_{2+x}$ - $HoO_{1,5}$ à 1 atm de oxigênio .....	46
15	- Energia livre molar padrão $\Delta G_s^0$ para a solubilidade de oxigênio nos sistemas $UErO_4$ e $UHoO_4$ em função da temperatura	47
16	- Diagrama de fases para o sistema $UO_{2+x}$ - $TmO_{1,5}$ à atm de oxigênio .....	49
17	- Diagrama de fases para o sistema $UO_{2+x}$ - $YbO_{1,5}$ à 1 atm de oxigênio .....	50
18	- Energia livre molar padrão $\Delta G_s^0$ para a solubilidade de oxigênio nos sistemas $UTmO_4$ e $UYbO_4$ em função da temperatura	51
19	- Energia livre molar padrão à $1200^{\circ}C$ para os lantanídeos pesados contra os números atômicos desses elementos .....	53

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

#### 1.1 - Os Óxidos Mistos Urânio-Lantanídeos

##### 1.1.1 - A formação de cristais mistos

A formação de um cristal misto se processa através da substituição total ou parcial de cátions ou ânions em um cristal, por íons de carga igual, sem que ocorra mudanças na estrutura primitiva do cristal.

Esta formação pode ser homogênea ou heterogênea, isto é, pode ocorrer com cristais de estruturas iguais ou diferentes, e no caso dos elementos mais pesados é o tipo de formação predominante. Substâncias com tipo de rede fluorita,  $\text{CaF}_2$ , como por exemplo  $\text{UO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ , podem incorporar outras substâncias em sua rede e assim formar cristais mistos.

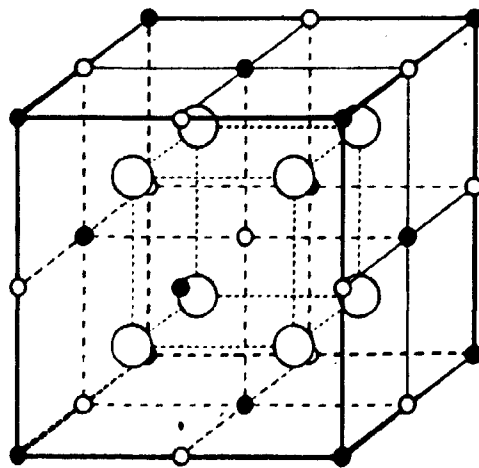
A formação desses cristais mistos depende, entre outros fatores, da temperatura de reação, da diferença dos raios dos cátions e da relação entre os raios dos cátions.

Em sistemas de óxidos, a formação de cristais mistos é mais favorável a cátions trivalentes do que a cátions bivalentes. A miscibilidade de dois componentes depende da rela

ção dos raios do átomo original e do átomo estranho: quanto mais esta relação se afaste de 1, menor será a miscibilidade dos dois componentes. /1/.

Em óxidos mistos de lantanídeos  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  e Urânio U formam-se cristais mistos de forma  $(\text{Ln}_{0,5}\text{U}_{0,5})\text{O}_2$ , para as relações Ln:U=1:1 e oxigênio:metal de 2,00.

Estes cristais mistos cristalizam com uma estrutura fluorita, onde os cátions têm uma distribuição estatística sobre os lugares dos íons de cálcio, e os ânions ocupam o centro de cada um dos oito cubos menores, também de maneira estatística.



- Oxigênio
- Urânio
- Interstício

Fig. 1

Rede fluorita com prováveis interstícios de oxigênio.

### 1.1.2 - A Fase Fluorita

O comportamento reativo dos óxidos de urânio com os óxidos de elementos do terceiro grupo (terras raras) do sistema periódico é bastante interessante, não somente devido às propriedades das fases dos óxidos ternários assim formados, senão também devido à sua importância para a energia nuclear. Assim, são formados através da fissão de  $^{235}\text{U}$  e  $^{239}\text{Pu}$ , vários isótopos de itrio Y e dos lantanídeos leves (a percentagem isotópica desses elementos no produto de fissão é de cerca de 56 átomos por cada 100 fissões depois de 100 dias de tempo de espera), os quais devido ao seu alto potencial de oxigênio são transladados para os respectivos óxidos, através do oxigênio do combustível nuclear liberado na fissão /2/. Estes óxidos, por sua vez, são incorporados na rede fluorita do combustível nuclear. Além disso, são incorporadas pequenas quantidades de óxidos de Sm, Eu, e/ou Gd no combustível nuclear, como veneno queimável, para manter uma reatividade constante do reator nuclear durante um período de tempo o mais longo possível.

A rede fluorita do  $\text{UO}_2$  aceita até cerca de 70% de  $\text{LnO}_{1,5}$  em solução sólida, com a formação de fases fluorita com lacunas na rede de ânions. Essas lacunas podem ser facilmente preenchidas; mesmo à temperatura de  $-20^\circ\text{C}$  são ocupadas as lacunas de oxigênio do cristal misto  $\text{UO}_2\text{-LnO}_{1,5}$ , com a oxidação do urânio a  $\text{U}^{\text{VI}}$  e/ou a  $\text{U}^{\text{V}}$ .

A quantidade mínima de oxigênio da fase fluorita U-Ln corresponde à composição  $\text{Me O}_{\sim 1,70}$ ; enquanto a quantidade



máxima não ultrapasse nunca (como no óxido binário de urânio) o valor  $M_e O_{2,25}^{1/3}$ .

Em todas as fases fluorita até agora pesquisadas, foi observado que somente a rede de ânions era afetada através da formação de lacunas ou através da incorporação de átomos adicionais nos interstícios, enquanto a rede de cátions permanecia sempre completamente inalterada.

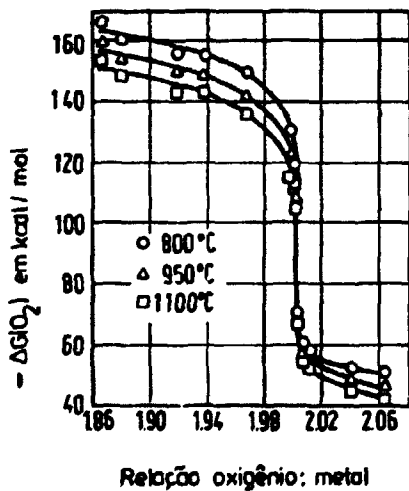
Entre todas as fases fluorita existentes, são especialmente interessantes os membros estequiométricos da fase  $(U_{1-y} Ln_y)O_2$ , os quais abrangem uma região que vai de  $UO_2$ , com  $U^{IV}$ , passando por  $(U_{0,5} Ln_{0,5})O_2$  com  $U^{V}$ , até  $(U_{\frac{1}{3}} Ln_{\frac{2}{3}})O_2$  com  $U^{VI}$ . Keller e Weitzel mostraram em /4/ que nestas duas últimas fases o urânio tem os números de coordenação +5 e +6, respectivamente.

Nestes membros estequiométricos os cátions estão distribuídos como em toda fase fluorita estatisticamente sobre os lugares do metal da rede fluorita, enquanto o oxigênio está localizado nos lugares normais dos ânions.

Uma divisão com respeito à estequiometria do oxigênio (relação  $O:M_e$ , onde  $M_e = (M + M')$  com  $M = Th, Pu, U$  e  $M' = Mg, Ca, Ln$ , etc.) é suficiente para uma classificação das fases fluorita em estequiométrica  $(M_{1-y} M'_y)O_2$ , hipo-estequiométrica  $(M_{1-y} M'_y)O_{2-x}$  ( $0 \leq x \leq 0,3$ ) e hiper-estequiométrica  $(M_{1-y} M'_y)O_{2+x}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ).

Investigações termodinâmicas sobre a fase fluorita, por exemplo, dos sistemas  $(U_1 P_u)O_{2 \pm x}$  e  $(U, C_e)O_{2 \pm x}$  /4/ mostram que na transição da rede hipo- para hiper-estequiométrica

ca, a energia livre molar para a solubilidade de oxigênio na rede fluorita ( $-\Delta G(O_2)$ ) sofre uma mudança brusca exatamente no ponto de estequiometria  $O:M_{\text{e}}=2,00$ , o que mostra a estabilidade especial desta rede fluorita.



## 1.2 - A Cadeia de Corpo Sólido

Nos últimos anos cresceu muito a importância de medidas de força eletromotriz (f.e.m.) através de cadeias galvânicas de corpo sólido, para as investigações termodinâmicas e cinéticas, assim como para a química analítica e sobretudo para as determinações em campo metalúrgico. Tais medidas foram realizadas, por exemplo, para a determinação da atividade de elementos e compostos, da energia livre de formação e da estequiometria de compostos.

Especialmente importantes são os eletrólitos sólidos condutores de íons de oxigênio, pois a determinação de oxigênio é sempre essencial nos campos técnico, analítico e metalúrgico.

Medidas de f.e.m. utilizando eletrólitos sólidos foram descritas pela primeira vez em 1957 /5/.

Para tais medidas emprega-se dióxido de zircônio dotado com óxido de cálcio  $ZrO_2(+CaO)$  e/ou dióxido de tório dotado com  $Y_2O_3$ . O objetivo da dotação é a estabilização da fase cúbica do  $ZrO_2$  e com isso o aumento da concentração de lacunas de ânions e de condutividade elétrica para os íons de oxigênio. Com isso pode-se realizar determinações de concentração de oxigênio, a qual estaria muito abaixo do limite de análise dos métodos analíticos convencionais.

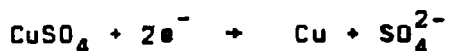
Um exemplo conhecido de uma cadeia galvânica é a pilha de Daniell. Um bastão de zinco e outro de cobre encontram-se em uma solução aquosa de  $CuSO_4$  1M. Se ambos eletrodos são ligados fora do eletrólito com um voltímetro, mede-se então

uma f.e.m.  $E=1,1$  V à 298 K, a qual corresponde um trabalho químico  $\Delta G^0 = -zFE$ , onde F é a constante de Faraday (96487 Cb/mol) e z é o número de equivalentes da reação. Correspondente à construção da cadeia Zn, ZnSO<sub>4</sub>/CuSO<sub>4</sub>/CuSO<sub>4</sub>, Cu onde, de acordo com convenções o polo negativo da cadeia galvânica encontra-se do lado esquerdo, ocorre as semi-reações nos eletrodos (meia-células) esquerdo e direito:

eletrodo esquerdo:



eletrodo direito:



as quais conduzem à reação total



A energia livre de Gibbs dessa reação é dada por

$$\Delta G_{298}^0 = -2 FE = -212 \text{ KJ/mol}$$

Este princípio é aplicado para eletrólitos sólidos, os quais devem ser puros condutores de íons para uma determinada espécie de íon.

### 1.3 - Objetivo do Trabalho

Em sistemas óxido de urânio-óxido de lantanídeos existem quatro regiões, de uma fase: U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, fluorita, romboédrica

e Tipo C. A fase fluorita estende-se até um valor limite de pendente de temperatura de 64% mol de  $\text{LnO}_{1,5}$  /6/. Nesta fa se apresentam uma estabilidade térmica especial os óxidos de composição  $(\text{U}_{0,5}, \text{Ln}_{0,5})\text{O}_2$ .

Objetivos desse trabalho foram as determinações das regiões de estabilidade da fase fluorita do tipo  $(\text{U}_{0,5}\text{Ln}_{0,5})\text{O}_2$  e de suas grandezas termodinâmicas para os lantanídeos pesa dos (a partir de Gd).

## CAPÍTULO II

## 2.1 - Sobre o Transporte de Ions em um Eletrólito Sólido

O fenômeno do transporte de ions através de um material cristalino já é conhecido desde muito tempo: já no fim do século passado foi provado experimentalmente que em alguns compostos sólidos existe uma condução iônica pura sem o aparecimento simultâneo de um fluxo de elétrons. No princípio não houve interesse na aplicação prática desses conhecimentos, uma vez que a condutância de um puro condutor iônico era bem menor que aquela de um eletrólito aquoso, à temperatura ambiente. Nos últimos dez anos foram observados em uma série de materiais sólidos com uma determinada estrutura cristalográfica, valores extraordinariamente altos da condução iônica pura, à temperatura ambiente. Estes valores correspondiam aqueles de um bom eletrólito aquoso e em comparação com um corpo sólido comum, como sal de cozinha por exemplo, são maiores por um fator de  $10^{17}$ .

Junto ao interesse científico no transporte de ions surgiu com isso o interesse em possíveis aplicações técnicas.

Em fase de preparação estão sobretudo fontes e acumuladores de energia com alta densidade de energia e potência.

A existência de "defeitos" na rede de um cristal é esencial para o movimento de íons ou átomos em um corpo cristalino. Esses defeitos resultem como consequência do movimento térmico dos átomos ou grupos de átomos constituintes da rede e através de impurificação, com átomos de outra espécie.

Os tipos mais importantes de defeitos em um cristal puro são os lugares não-ocupados da rede, chamados lacunas ou vacâncias e íons ou átomos que se encontram em lugares da rede, os quais não seriam ocupados quando o cristal puro estivesse no ponto nulo da temperatura absoluta. Estes íons ou átomos chamem-se "interstício".

Quando um íon de diferente espécie é incorporado à rede, ele pode ocupar o lugar de um íon normal da rede cristalina. No caso de valência diferente são formados ou destruídos defeitos na rede, para que a conservação da neutralidade elétrica permaneça, isto quando a igualdade de cargas não é atingida através de elétrons livres ou "defeito elétrônico" /8/.

O transporte de íons realiza-se por meio do movimento dos defeitos de rede, devido ao processo de "saltos" no cristal: um íon que se encontre em uma posição intersticial pode saltar para um local idêntico, vizinho ao seu, e de lá da mesma forma repetir o processo sucessivamente.

Quando existem lacunas no cristal é possível uma mudança de lugar dos íons, na qual uma partícula vizinha pode saltar para uma lacuna e desta maneira deixar um espaço vago atrás de si. Este espaço vago pode ser preenchido por um ou

tro íon vizinho e assim o processo de saltos ter continuidade. Em cada um desses processos elementares de saltos um íon move-se uma "distância de rede". Depois desse processo repetir-se muitas vezes, observa-se a nível macroscópico um deslocamento do íon no interior do cristal. Um aumento do número de vezes que este processo elementar de saltos e deslocamentos ocorre, conduz em última instância a um aumento da condutância do cristal.

Este aumento da condutância pode ainda ser obtido através da chamada "dotação" de uma substância com átomos ou íons estranhos a essa substância. Como exemplo, temos dióxido de zircônio,  $ZrO_2$ , o qual é dotado com 10-15% de óxido de cálcio,  $CaO$ .

Através da incorporação do íon de cálcio, bivalente, no lugar do íon de zircônio, tetravalente, resulta para o íon estranho 1 lacuna de um íon de oxigênio (ver figura 3). Se um átomo de oxigênio vizinho salta para esta lacuna, deixará então o seu lugar vago para o próximo vizinho e assim por diante, resultando em um movimento dessas lacunas de íons de oxigênio.



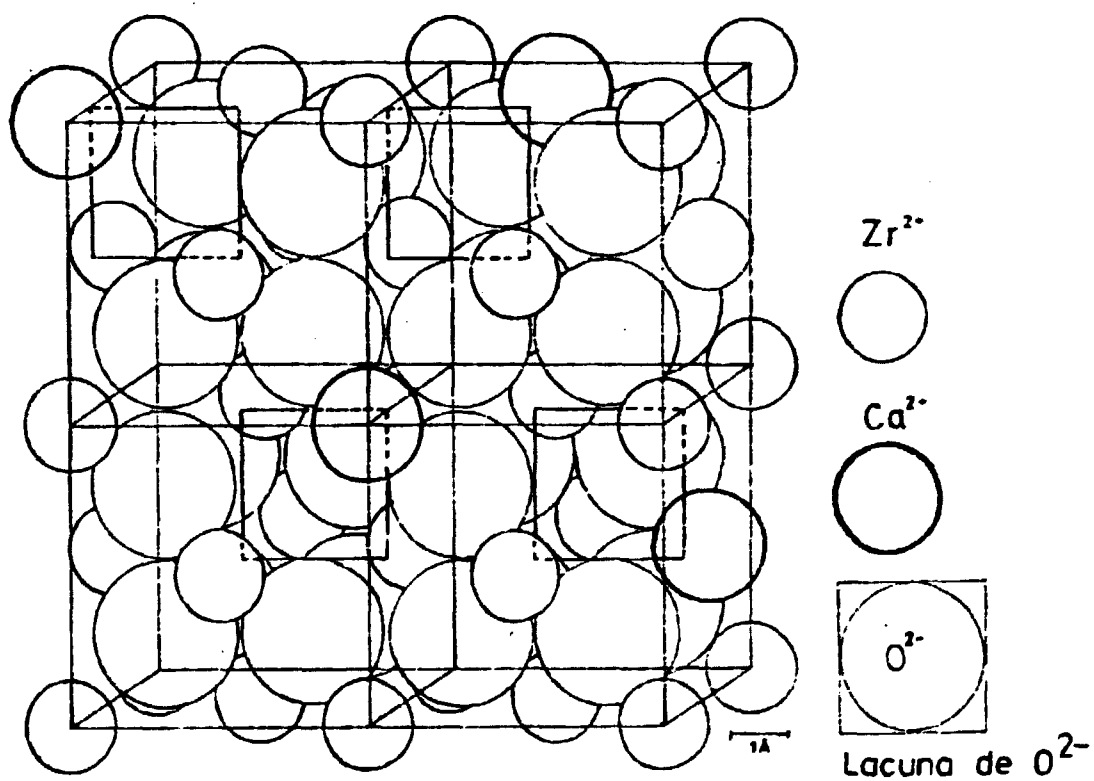


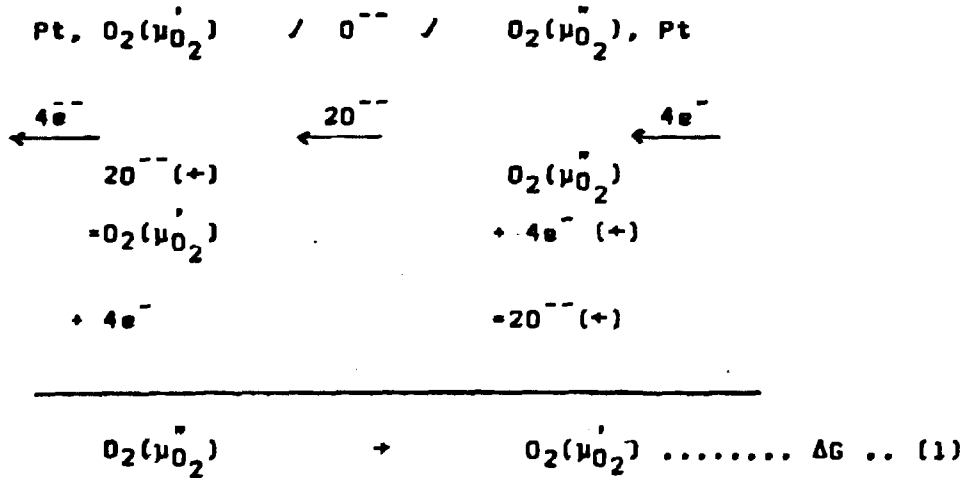
Fig. 3 - Modelo da estrutura de um condutor iônico  
 da forma  $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$

2.2 - Fundamentos Eletroquímicos

2.2.1 - A força eletromotriz da cadeia galvânica

O princípio de uma cadeia galvânica de corpo sólido com um eletrólito sólido condutor de íons de oxigênio está representado na figura 4. Se existe nos dois lados da cadeia diferentes potenciais de oxigênio, então ocorre devido a essa diferença uma migração de íons de oxigênio do lado de maior pressão parcial de oxigênio  $P_{O_2}^{\bar{}}$ , isto é, de maior potencial químico  $\mu_{O_2}^{\bar{}}$ , para o lado de menor pressão parcial de oxigênio  $P_{O_2}^{\prime}$ , isto é, de menor potencial químico  $\mu_{O_2}^{\prime}$ .

O processo que ocorre na cadeia pode ser formulado da seguinte maneira:



onde  $\Delta G$  é relativo à 1 mol de oxigênio.

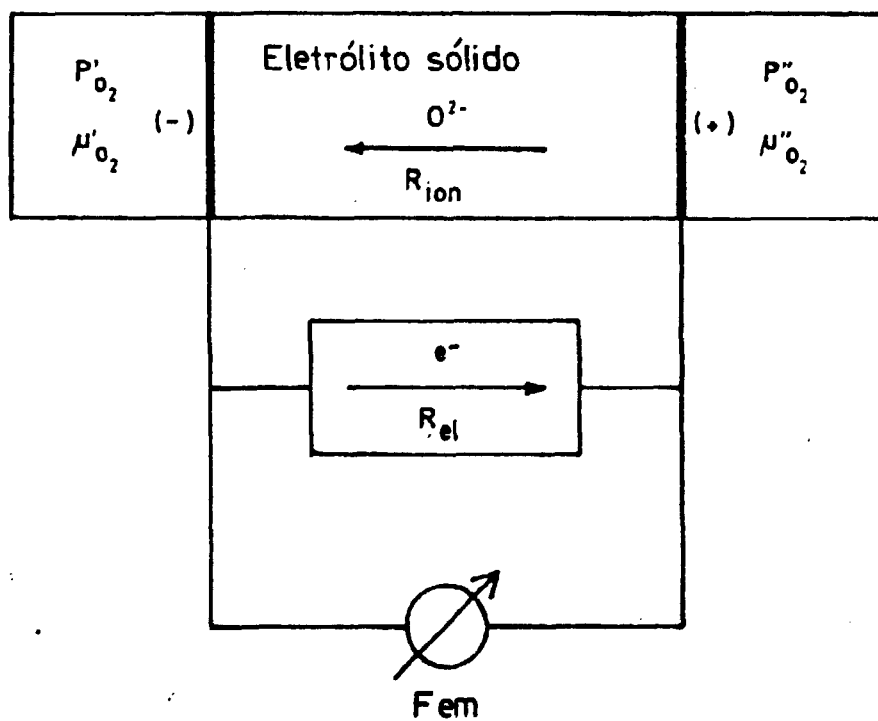


Fig. 4 - Esquema de uma cadeia galvânica de corpo sólido ( $\mu''_{O_2} > \mu'_{O_2}$ )

De acordo com Helmholtz, a energia livre da reação da célula em (1) é dada por

$$\Delta G = -zFE \quad (2)$$

onde

F constante de Faraday

E força eletromotriz

z número de equivalentes da reação, isto é, para um mol de oxigênio  $z=4$ .

$$\text{com } \Delta G = \mu_{O_2}' - \mu_{O_2}'' \quad (3)$$

segue da equação (2), para a cadeia galvânica

$$E = - \frac{\mu_{O_2}' - \mu_{O_2}''}{4F} \quad (4)$$

se a célula possui, além da resistência iônica  $R_{ion}$ , uma condutância eletrônica, a qual pode ser relacionada com uma resistência elétrica  $R_{el}$ , externa, paralela à  $R_{ion}$ , a f.e.m. da célula  $E$  se reduz a  $E^*$ :

$$E^* = E \frac{R_{el}}{R_{el} + R_{ion}} \quad (5)$$

$$\text{com } \frac{R_{el}}{R_{el} + R_{ion}} = \frac{\bar{\sigma}_{ion}}{\bar{\sigma}_{ion} + \bar{\sigma}_{el}} = \bar{\tau}_{ion} \quad (6)$$

onde:

$\bar{\sigma}_{ion}$  condutividade iônica média

$\bar{\sigma}_{el}$  condutividade eletrônica média

$\bar{t}_{ion}$  número de transporte do eletrólito

Substituindo na equação (5), tem-se:

$$E^* = E \cdot \bar{t}_{ion} \quad (7)$$

com a equação (4):

$$E^* = -\bar{t}_{ion} \frac{\mu_{O_2}' - \mu_{O_2}''}{4F} \quad (8)$$

substituindo-se

$$\bar{t}_{ion} = \frac{1}{\mu_{O_2}' - \mu_{O_2}''} \int_{\mu_{O_2}''}^{\mu_{O_2}'} t_{ion} d\mu_{O_2}$$

na equação (8), obtém-se a conhecida equação

$$E^* = -\frac{1}{4F} \int_{\mu_{O_2}''}^{\mu_{O_2}'} t_{ion} d\mu_{O_2} \quad (9)$$

com

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^0 + RT \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^0} \quad (10)$$

resulta então

$$E^* = - \frac{RT}{4F} \int_{P_{O_2}''}^{P_{O_2}' } t_{ion} \frac{dP_{O_2}}{P_{O_2}} \quad (11)$$

Uma condutância eletrônica do eletrólito sólido tem assim como consequência uma diminuição do valor real da f.e.m. a ser medida.

Para uma resistência muito pequena do circuito externo em relação à resistência  $R_{ion}$  do eletrólito sólido, o que de qualquer forma conduz a uma sobrecarga da cadeia, pode acontecer o mesmo efeito de diminuição do valor real da f.e.m.. Isto deve ser considerado especialmente durante mudanças de temperatura, pois uma queda de temperatura de 100K corresponde a um aumento da resistência iônica  $R_{ion}$  de eletrólitos sólidos como  $ZrO_2(+CaO)$  ou  $ThO_2(+Y_2O_3)$  de um fator de cerca de uma potência de dez /9/.

### 2.2.2 - Considerações Termodinâmicas

Quando se usa eletrólitos sólidos condutores de íons de oxigênio em cadeias de alta temperatura, na qual a condutância eletrônica  $\sigma_{e1}$  pode ser desprezada em relação à condutância iônica  $\sigma_{ion}$  ( $\sigma_{ion} \gg \sigma_{e1}$ ), implica que  $\bar{t}_{ion} = 1$ .

Então de acordo com a equação (7)

$$E^* = E$$

e através da integração da equação (11), obtêm-se:

$$E = - \frac{RT}{4F} \ln \frac{P'_{O_2}}{P''_{O_2}} \quad (12)$$

Resolvendo em  $P'_{O_2}$ , resulta

$$P'_{O_2} = P''_{O_2} \left( \exp - \frac{4FE}{RT} \right) \quad (13)$$

Com a pressão parcial de oxigênio  $P''_{O_2}$  do eletrodo de referência conhecida e constante, pode-se então calcular através da medida da f.e.m. E, a pressão parcial de oxigênio  $P'_{O_2}$  do eletrodo de medida.

Quando o processo na célula ocorre de maneira reversível, à pressão e temperatura constantes, é válida então a equação (2) para a reação na célula  $\Delta G = -zFE$ .

A reação da célula corresponde à difusão de oxigênio no óxido misto analisado.

Para um sistema com composição  $n$  e pressão  $P$  constantes, tem-se:

$$\Delta S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{n,P} = 4F \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P,n} \quad (14)$$

Com o uso da equação de Gibbs-Helmholtz

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (15)$$

resulta para a entalpia de reação:

$$\Delta H = -4F \left[ E - T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P,n} \right] \quad (16)$$

A medida de uma f.e.m. reversível de uma célula fornece assim informações termodinâmicas completas sobre a reação da célula.



## CAPÍTULO III

## Experimental

## 3.1 - Preparação da Amostra

As amostras de óxidos mistos de urânio e lantanídeos foram preparadas de duas maneiras, ou seja, através da precipitação do hidróxido misto ou através de sinterização das quantidades correspondentes dos óxidos de urânio e dos lantanídeos.

## 3.1.1 - Precipitação do hidróxido misto

Octaóxido de urânio ( $U_3O_8$ ), melhor representado na forma  $UO_3 \cdot U_2O_5$  /10/) e os dióxidos de lantanídeos foram dissolvidos em ácido nítrico semi-concentrado formando soluções 0,1M de  $Ln^{3+}$  e  $UO_2^{2+}$ .

Estas duas soluções foram em seguida misturadas e colocadas em uma solução fervente de amônia a 25%, livre de carbonatos, pois estes podem formar complexos de uranila de forma  $(UO_2(CO_3)_2)^{2-}$  ou  $(UO_2(CO_3)_3)^{4-}$ . Desta maneira foram precipitados urânio na forma de diuranato de amônia  $((NH_4)_2U_2O_7)$  e lantanídeo na forma de hidróxido  $(Ln(OH)_3 \cdot xH_2O)$ .

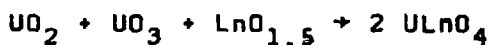
O precipitado foi então filtrado, colocado em um cadinho de cerâmica, pré-aquecido na presença de ar, finamente pulverizado e colocado em um forno para sinterização à 1250°C, durante 24 horas.

Este processo é utilizado para os lantanídeos "pesados" (a partir do Gd) pois estes são estáveis em relação à oxidação na presença de ar.

### 3.1.2 - Sinterização dos reagentes $UO_2$ , $U_3O_8$ e $LnO_{1,5}$ .

Este método é usado para os lantanídeos leves (do La até Sm), os quais oxidam-se facilmente na presença do ar.

Quantidades correspondentes de  $UO_2$ , recentemente reduzido,  $U_3O_8$  e  $LnO_{1,5}$  livres de umidade, foram pesadas, de acordo com a reação.



de tal forma que se obteve no final 1g do produto. A seguir os reagentes foram durante algumas horas triturados, para garantir uma mistura completa dos óxidos, e colocados em um cadinho cilíndrico de  $Al_2O_3$ , o qual se encontrava em uma ampola de quartzo. A ampola de quartzo com a amostra foi então conectada à uma bomba de vácuo e à uma tubulação de argônio.

Com este sistema pôde-se manter a amostra em uma atmosfera de argônio e livre de traços de umidade.

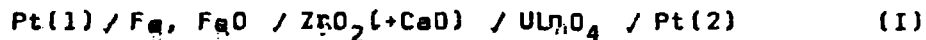
O sistema foi então colocado sob uma pressão de 40 torr

de argônio, para evitar que a ampola de quartzo fosse deformada durante a sinterização à 1250°C.

Depois que a ampola de quartzo foi separada do sistema ainda sob a pressão de argônio acima referida, ela foi colocada em um forno à temperatura de 1250°C, durante 4 a 6 semanas. Depois deste período a amostra foi retirada do forno e rapidamente imersa em um recipiente contendo nitrogênio líquido, o que garantiu que a fase presente no equilíbrio a alta temperatura permaneceu ainda depois do resfriamento /11/.

### 3.2 - A Cadeia do Corpo Sólido

Esta cadeia pode ser representada da seguinte maneira:



Eletrodo de referência	Eletrólito sólido	Eletrodo de medida
------------------------	-------------------	--------------------

onde:

Pt significa fio de platina

Fe, FeO mistura do metal Fe com o óxido Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ULn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> óxido misto de urânio-lantanídeo

#### 3.2.1 - O Eletrodo de Referência

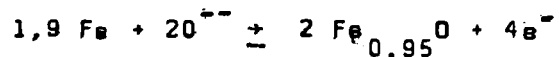
Um tubo de dióxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>) dotado com 15% de óxido de cálcio (CaO) compõe o eletrodo de referência.

Uma mistura de ferro metálico Fe e trióxido de ferro II  $Fe_2O_3$ , na proporção 1:1 /12/ foi comprimida ao fundo do tubo através de um tubo capilar de quartzo. O metal Fe está nesta mistura em equilíbrio termodinâmico com o óxido  $Fe_2O_3$ . Sobre estas duas fases predomina uma pressão parcial de oxigênio constante, a qual é dependente somente da temperatura. Esta pressão é medida através de um fio de platina, o qual tem uma das extremidades em forma de espiral, para garantir uma melhor superfície de contato. O tubo de  $ZnO_2$  e o capilar de quartzo estão ligados entre si através de uma borracha de vácuo, a qual isola o sistema do meio exterior.

Outros isolamentos adicionais foram feitos através de uma cola de dois componentes.

Um mesmo eletrodo de referência pode ser usado cerca de vinte e trinta vezes.

Neste eletrodo ocorre a seguinte reação:



A fase  $Fe_{0,95}O$  fornece as seguintes pressões parciais de oxigênio, para diferentes temperaturas /13/.

Tabela 1. Pressões parciais de oxigênio da wustita  
 $(F_{\text{Fe}_0,95\text{O}})$  para várias temperaturas.

Temperature (°C)	F.e.m. (mV)	Pressão parcial de oxigênio (atm)
700	1 009,0	$2,60 \cdot 10^{-22}$
800	972,5	$1,12 \cdot 10^{-19}$
900	935,1	$1,78 \cdot 10^{-17}$
1 000	898,8	$1,22 \cdot 10^{-15}$
1 100	861,5	$4,70 \cdot 10^{-14}$
1 200	825,2	$1,06 \cdot 10^{-12}$

A calibração deste eletrodo foi feita utilizando-se a seguinte cadeia, usando-se ar como eletrodo de referência ( $P_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$ ).



O sistema usado foi o mesmo da figura 6 no qual ao invés de argônio tinha-se um fluxo de ar constante.

Esta calibração ocorria antes e após cada medida do potenciel de oxigênio dos óxidos mistos de urânio e lantanídeos.

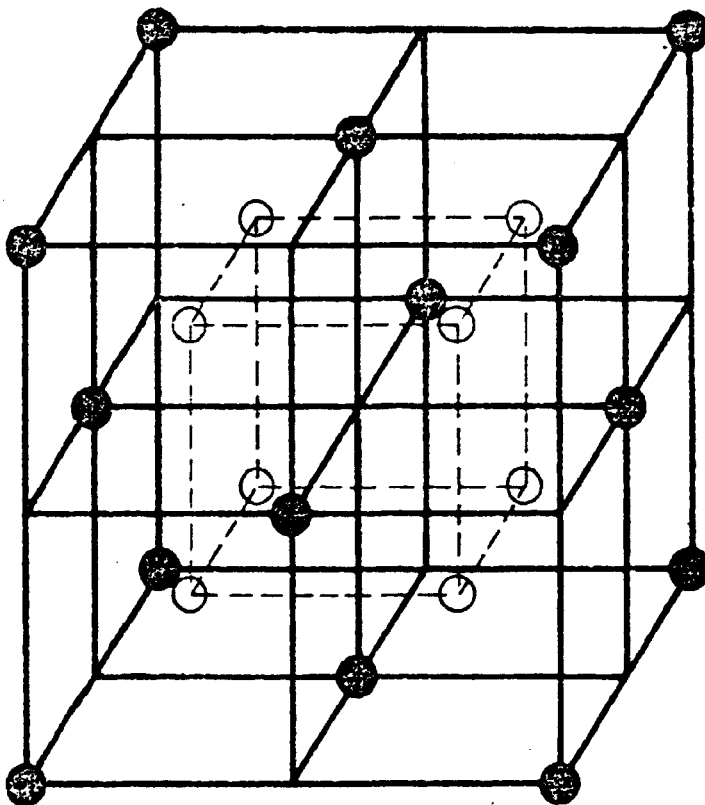
### 3.2.2 - O Eletrólito Sólido

Dióxido de zircônio dotado com 10-15% de óxido de cálcio foi usado como eletrólito sólido, condutor de íons de oxigênio e de baixa condutividade eletrônica.

Este óxido cristaliza com estrutura fluorita, onde os cátions são distribuídos estatisticamente sobre todos os lugares dos íons de cálcio e na rede de ânions, estão distribuídos, também de maneira estatística, lacunas, sobre os lugares dos ânions.

A concentração de lacunas de íons de oxigênio é dependente do valor da doteção e da valência do cátion estranho.

A figura 5 mostra a construção de uma rede fluorita.



○ -- Rede aniônica

● — Rede catiônica

Fig. 5 - A rede fluorita

Os cátions constroem um cubo de face centrada, onde os ânions ocupam o centro de cada um dos oito cubos menores.

Assim sendo, cada cátion está em cubo de oito ânions e cada ânion está rodeado de maneira tetraédrica por quatro

cations.

Importante para o movimento de ânions da rede fluorita é o fato de que o centro de cada segundo cubo da rede de ânions está vago: quando, a altas temperaturas, depois de uma dilatação da rede, ânions de alta energia térmica abandonam a região catiônica tetraédrica, somente através desse centro vazio do cubo de ânions é que eles podem alcançar a lacuna de ânions mais próxima /14/.

Este óxido misto de zircônio e cálcio apresenta também uma pressão parcial de oxigênio, a qual resultaria de uma evaporação do  $ZrO_2$ . A tabela 2 mostra os valores da pressão parcial de oxigênio para este óxido /15/.

Tabela 2. Pressão parcial de oxigênio do  $ZrO_2$  em função da temperatura.

Temperatura (°C)	Pressão parcial de oxigênio (atm)
800	$2 \cdot 10^{-33}$
900	$9 \cdot 10^{-30}$
1 000	$7 \cdot 10^{-27}$
1 100	$2 \cdot 10^{-24}$
1 200	$3 \cdot 10^{-22}$



Através desses valores, vemos que a pressão parcial de oxigênio do  $ZrO_2$  não interfere nas medidas realizadas no intervalo  $10^{-24} \leq P_{O_2} \text{ (atm)} \leq 1$ , correspondente a um intervalo da temperatura de  $700 \leq T \text{ (}^\circ\text{C)} \leq 1200$  /16/.

### 3.2.3 - O Eletrodo de Medida

Este eletrodo é formado por um cadinho cilíndrico, com 10mm de diâmetro e 13mm de altura, composto do mesmo material do eletrólito sólido.

No fundo deste cadinho encontra-se o óxido misto a ser analisado, na forma de um pó fino, no qual está imerso um fio de platina, com a extremidade de contato em forma de uma espiral. Este fio de platina mede o potencial de oxigênio do óxido misto.

Uma placa fina eletrolítica separa o óxido misto de uma camada de vidro pulverizado, a qual atua como isolante do sistema. Este tipo de vidro (AR-Glas) forma uma camada líquida a partir de  $700^\circ\text{C}$ .

O cadinho de  $ZrO_2$  é usado somente uma vez, sendo então trocado por outro completamente novo, após cada medida.

O cadinho de  $ZrO_2$  é comprimido de encontro ao tubo do mesmo material (eletrodo de referência) através de uma mola de aço e uma barra de óxido de alumínio,  $Al_2O_3$ . Um tubo de quartzo é usado para dar uma perfeita orientação aos dois sistemas (cadinho e tubo).

Um termopar de Pt, PtRh mede a temperatura do sistema.

Para evitar-se uma possível oxidação da amostra durante

a formação da película de vidro, mantém-se todo o sistema em uma atmosfera de argônio, utilizando-se para isso um tubo de quartzo com conexões metálicas em suas extremidades. Desta forma o sistema ficou totalmente isolado do meio exterior.

A figura 6 apresenta a cadeia de corpo sólido:

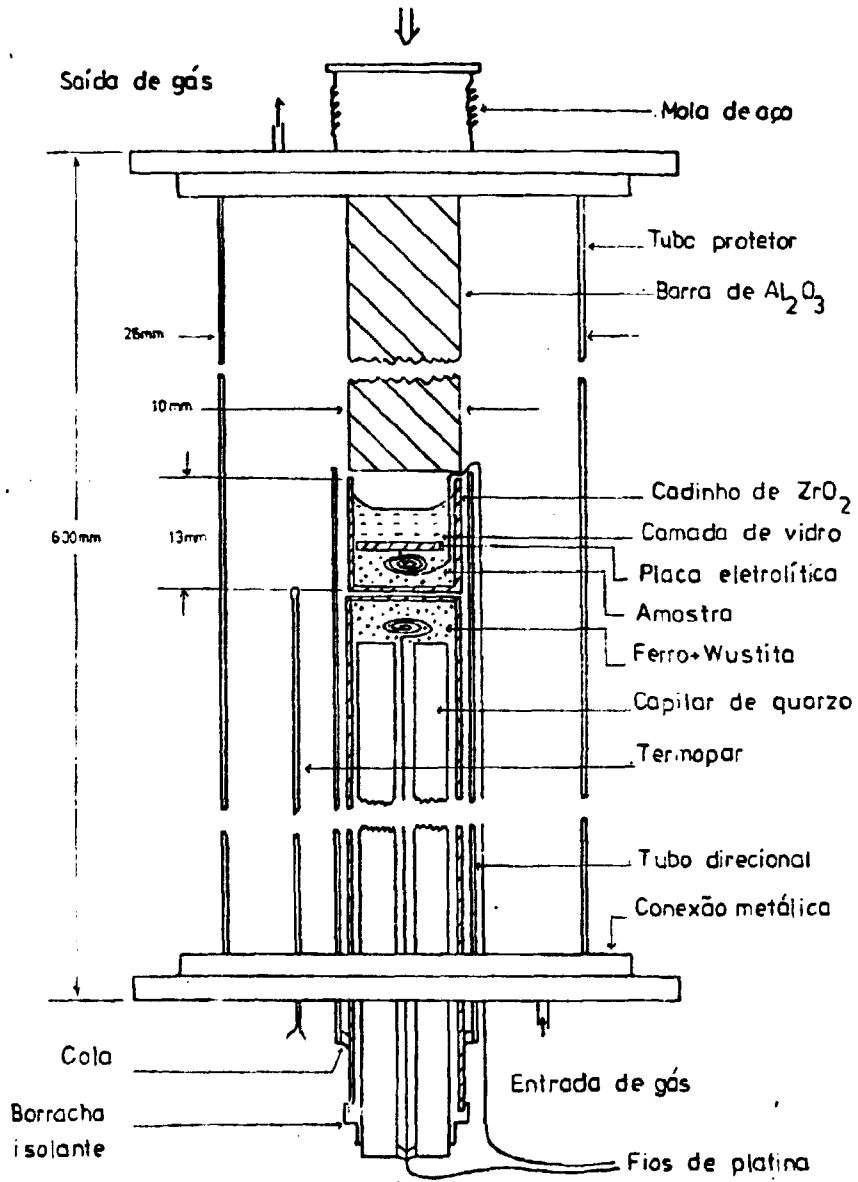


Fig. 6 - Representação esquemática da cadeia de corpo sólido.

### 3.3 - Aparelhagem e realização do experimento.

A aparelhagem utilizada foi a seguinte:

- a) Forno de tubo vertical: consta de um tubo de silicato com passagem direta de corrente.
- b) Regulador de temperatura: mantém a temperatura do forno constante em cerca de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .
- c) Transformador
- d) Voltímetro: para medida da f.e.m., com precisão de  $\pm 1\text{mV}$  e uma resistência interna de  $5,10^{12} \Omega$ .
- e) Plotadores para as medidas de temperatura e f.e.m.

A figura 7 mostra o esquema da aparelhagem.

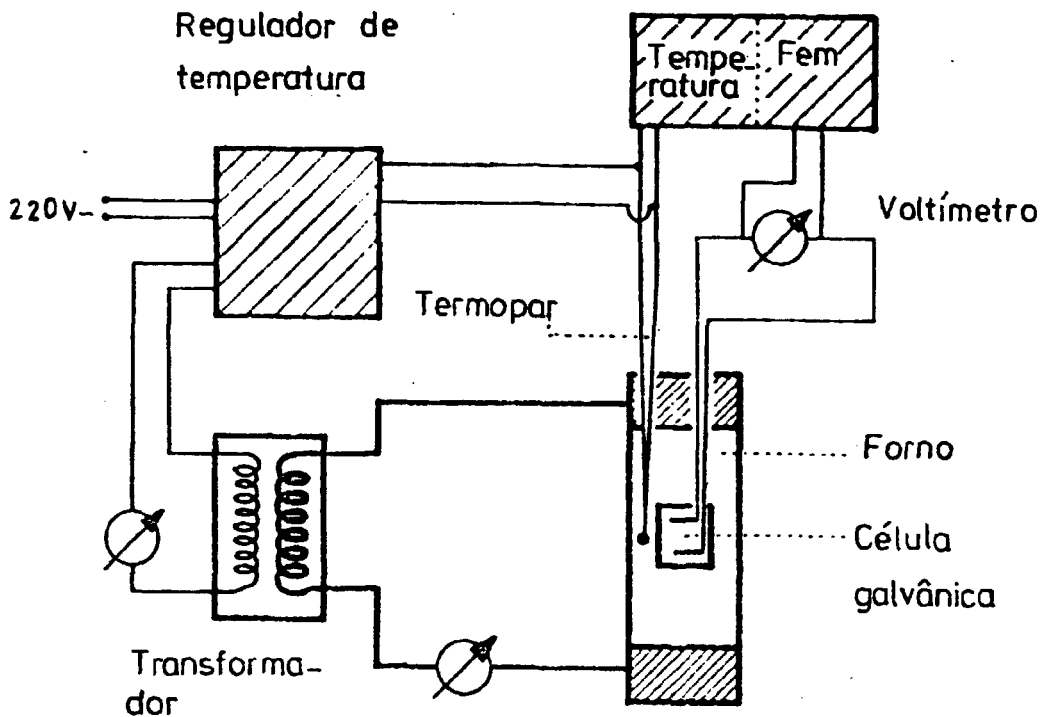


Fig. 7 - Esquema da aparelhagem de medidas.

Depois de colocar-se os eletrodos de medida e de referência no forno vertical de silicato e de ter sido feita a conexão dos respectivos cabos de platina, retira-se todo o ar de dentro do sistema através de um fluxo de argônio de uma hora de duração. A seguir eleva-se a temperatura do forno a  $1000^{\circ}\text{C}$  e verifica-se o grau de isolamento do sistema. Se a célula de medida não está perfeita, deve ser substituída por outra.

Diminui-se então a temperatura para  $700^{\circ}\text{C}$  e acompanha-se através do plotador o comportamento da f.e.m.. Depois que um valor constante é alcançado (o que pode durar de 1 a

24 horas) realiza-se medidas no intervalo de 50°C, até 1200°C. Estas medidas são repetidas pelo menos duas vezes. São considerados somente aqueles valores que apresentam uma diferença não maior que  $\pm 10$  mV, o que corresponde a um erro de  $\pm 4$  kJ.

### 3.4 - Análises Química e de Raios-X

#### 3.4.1 - Análises Químicas

Foram analisadas as amostras preparadas por sinterização e por precipitação do hidróxido misto, determinando-se em cada uma delas o teor de oxigênio presente.

As amostras em quantidades de 20 a 30 mg, foram dissolvidas em 10 ml de uma solução ácida de sulfato de Ce(IV)  $10^{-2}$  N, sob uma temperatura de 40 a 50°C. A dissolução durava entre 12 e 24 horas, dependendo do óxido misto analisado.

A quantidade de Ce(IV) que não foi usada para a oxidação do urânio a U(VI) foi determinada por meio de uma titração de retorno, usando uma solução  $10^{-2}$  N padronizada de sulfato de Fe(II) e ferroína como indicador.

O teor de oxigênio na amostra é então calculado a partir do volume de solução de sulfato de Ce(IV) utilizado para a total oxidação do urânio presente. As análises apresentam uma margem de erro de  $\pm 1\%$ .

#### 3.4.2 - Análises de Raios-X

A relação entre as fases presentes na amostra dos óxidos mistos de urânio e lantanídeos foi determinada através de raios-X.

As análises foram realizadas em um difratômetro com radiação de Cu-K $\alpha$ .

As constantes de rede foram calculadas somente para a fase fluorita.

Foram analisadas somente as amostras que depois da sinterização tinham um estado de oxidação do urânio + 5,00, com uma margem de erro de  $\pm 0,02$ .

## CAPÍTULO IV

### Resultados e Discussão

#### 4.1 - Medidas de Controle

Para efeito de verificação do perfeito funcionamento do sistema foram realizadas medidas adicionais nos seguintes sistemas binários: Fe/FeO<sub>α</sub>, Ni/NiO, Mo/MoO<sub>2</sub> e Pd/PdO. Os valores obtidos são apresentados na forma de energia livre da reação e comparados com aqueles já existentes na literatura.

Os sistemas de Óxidos foram medidos utilizando-se as cadeias I e II, descritas anteriormente no Cap. III.

A tabela 3 mostra os resultados das medidas de controle.



Tabela 3: Comparação entre os valores da energia de formação.  $\Delta G_F^0$  calculados e os da literatura.

Sistema	Temperatura (°C)	$\Delta G_F^0$ (calculado) (kJ/mol)	$\Delta G_F^0$ (Literatura) (kJ/mol)
Fe/FeO <sub>q</sub>	800	-193,50	-194,78 (±3,5) /17/
	1000	-180,05	-181,20 (±3,5)
Ni/NiO	800	-142,50	-143,79 (±4,0) /17/
	1000	-125,10	-127,07 (±4,0)
Mo/MoO <sub>2</sub>	800	-385,42	-393,16 (±1,1) /18/
			-399,55 (± 24) /20/
	1000	-358,44	-360,23 (±1,1) /18/
			-366,37 (± 24) /20/
Pd/PdO	800	-8,77	-7,09 (±1,2) /19/ -6,28 (±4,0) /20/
	1000	-	-

Os valores entre parêntesis correspondem às margens de erro fornecidas pela literatura em questão.

4.2 - Os Sistemas ULnO<sub>4</sub>, com Ln=Sm, Tb, Er, Ho, Tm, Yb.

4.2.1 - O Sistema  $USmO_4$ 

Para este sistema não existe ainda um diagrama de fases completo, no entanto, investigações realizadas em /21/ mostraram que uma fase fluorita  $USmO_4$  existe em sistemas  $UO_2 - SmO_{1,5} - UO_3$ . O diagrama da figura 8 esclarece a disposição das fases presentes.

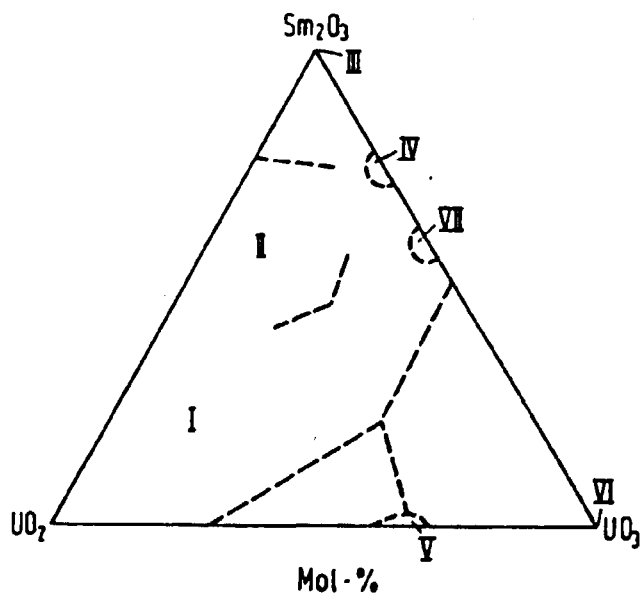


Fig. 8 - Diagrama de fases do sistema  $UO_2 - SmO_{1,5} - UO_3$  /21/.

I = Fase fluorita  $(U,Sm)O_{2+x}$ ; II = Fase  $(U,Sm)O_2$ ;  
 III = Fase  $\beta-SmO_{1,5}$ ; IV = Fase romboédrica  $UO_3 \cdot 85SmO_{1,5}$ ;  
 V = Fase  $\beta-U_3O_8$ ; VI = Fase  $\beta-UO_3$ ; VII = Fase  $U_2Sm_8O_{15}$

A amostra  $USmO_4$  foi preparada de duas maneiras, ou seja, através da precipitação do hidróxido misto e por sinterização dos reagentes. Análises química e de raios-X mostraram em ambos os casos o composto de composição  $USmO_{4,01}$ , com estrutura fluorita.

Medidas de f.e.m. do sistema no intervalo de temperatura de 700 a 1200°C são apresentadas na figura 9.

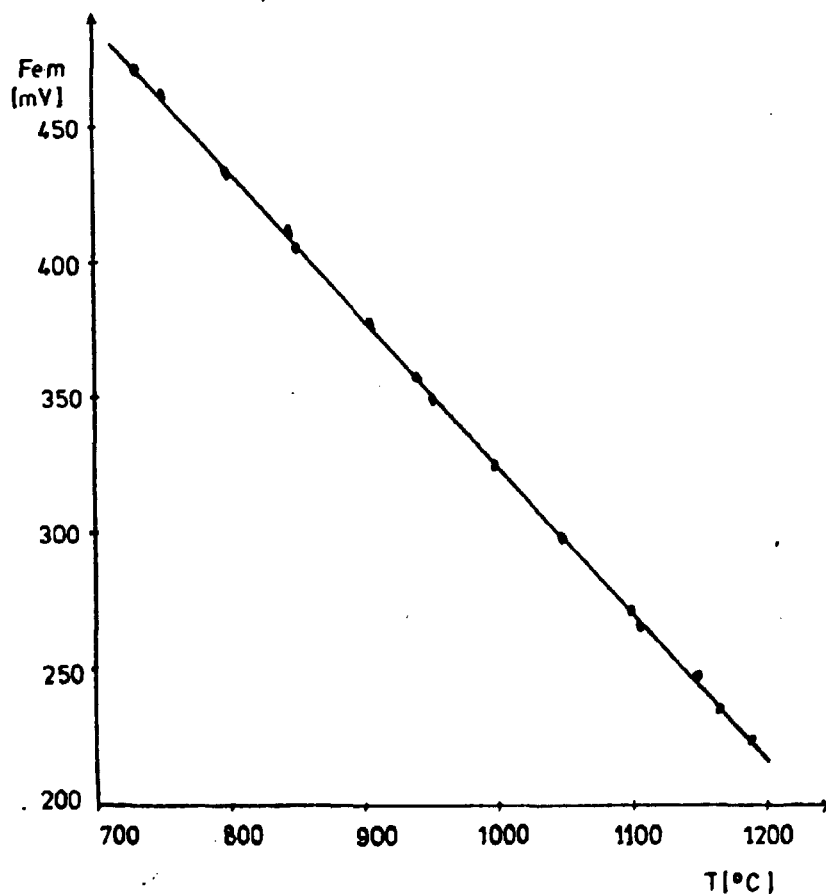


Fig. 9 - F.e.m. do sistema  $USmO_4$  em função da temperatura.

A energia livre molar padrão  $\Delta G_s^0$  para a difusão de oxigênio, naquele intervalo de temperatura, calculada de acordo com a equação 2, para o sistema  $USmO_4$  é dada por

$$\Delta G_s^0 \text{ [kJ/mol]} = -372,57 + 182,7 \cdot 10^{-3} T$$

onde T é a temperatura em grau Kelvin.

A análise de raios-X mostrou para o sistema em questão um parâmetro de rede de  $a = 5,415 \text{ \AA}$ . Como substância padrão foi usado ouro Au, o qual apresenta os ângulos de difração e índices de Miller dados na tabela 4.

Tabela 4 - Valores teóricos para os parâmetros do Au/21/.

	$\theta$	$2\theta$	hkl
Au	10,11	38,22	111
	22,21	44,42	200

#### 4.2.2 - O Sistema $UTbO_4$

Em sistemas  $UO_2 - TbO_{1,5}$  - Oxigênio foi identificada somente a fase  $UO_3 - 6TbO_{1,5}$ . Investigações realizadas neste trabalho mostraram, contudo, que a fase fluorita  $UTbO_4$  é obtida através do método da precipitação do hidróxido misto, com uma constante de rede  $a = 5,395 \text{ \AA}$ , a qual se enquadra

perfeitamente na série de medidas realizadas em sistemas análogos descritos em /22/.

Análises da força eletromotriz do composto  $UTbO_4$  mostraram que esta fase fluorita permanece estável no intervalo de temperatura de 700 a 1200°C.

A energia livre molar padrão para a solubilidade de oxigênio no sistema, no intervalo de temperatura referido acima, é mostrada na fig. 10 como função da temperatura e é dada por:

$$\Delta G_s^0 \text{ [kJ/mol]} = -330,8 + 188,8 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

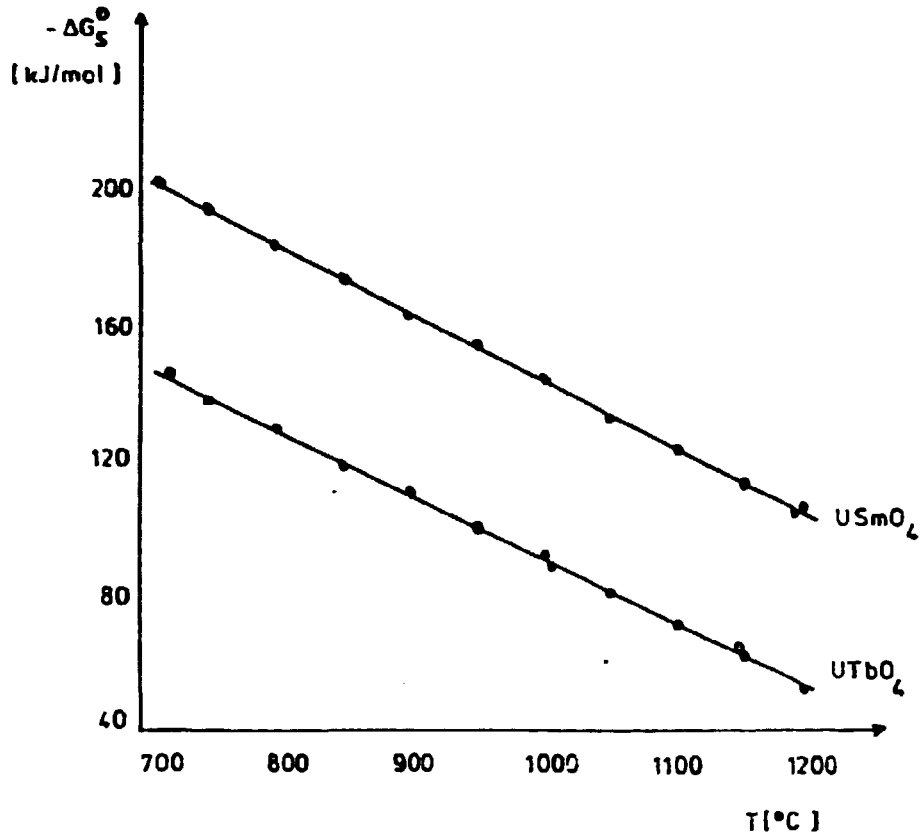


Fig. 10 - Energia livre molar padrão  $\Delta G_s^0$  para a solubilidade de oxigênio nos sistemas  $USmO_4$  e  $UTbO_4$  em função da temperatura.

### 4.2.3 - O Sistema $U\text{ErO}_4$

A amostra deste sistema, assim como as dos outros que se seguem, foram preparadas pelo método da precipitação do hidróxido misto.

O diagrama de fase do sistema  $UO_2 - \text{ErO}_{1,5} - UO_3$  na figura 11 mostra que é possível à temperaturas abaixo de  $1000^\circ\text{C}$  uma mudança de fase para sistemas com a relação  $U:\text{Er} = 1:1$ .

Neste diagrama vemos que a baixas temperaturas a fase fluorita  $(U,\text{Er})O_2$  torna-se instável e através da substituição de átomos de Er por átomos de U forma a fase ortorrômbica  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ , coexistindo então as duas fases em equilíbrio.

Determinações da força eletromotriz do sistema mostraram que a temperatura a partir da qual as duas fases coexistem em equilíbrio é de  $880^\circ\text{C}$ . Essa temperatura de mudança de fase corresponde a uma mudança de entropia do sistema e é determinada pelo ponto de encontro das duas retas traçadas através do método dos mínimos quadrados visto na figura 15.

Os resultados das análises de raios-X mostrados nas figuras 12 e 13 confirmam as presenças das fases existentes à alta e baixa temperatura, com uma constante de rede para a fase fluorita  $a = 5,347 \text{ \AA}$ .

A energia livre molar padrão  $\Delta G_g^0$  para a dissolução de oxigênio no sistema  $U\text{ErO}_4$  no intervalo de temperatura 700 a  $1200^\circ\text{C}$  foi plotada contra a temperatura na figura 15 e é dada por:

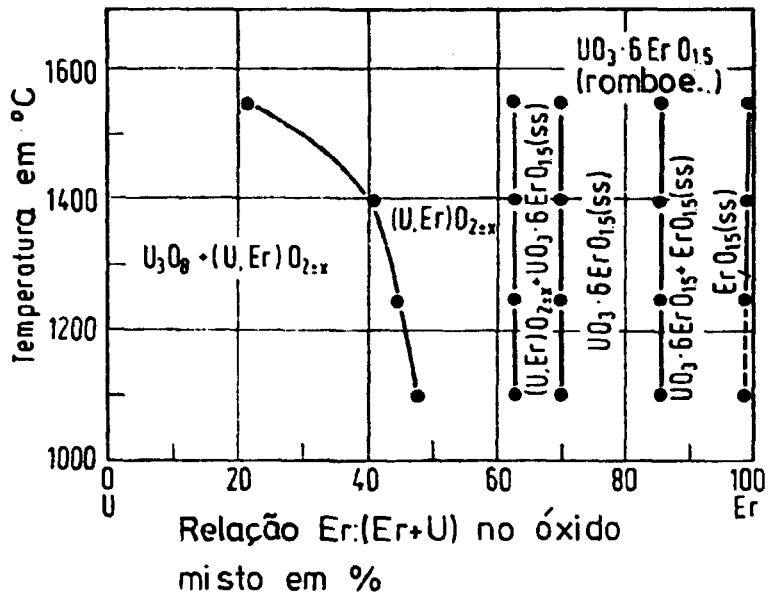


Fig. 11 - Diagrama de fases para o sistema

$UO_{2+x} - ErO_{1,5}$  à 1 atm de oxigênio /10/.

$$\Delta G_s^0 \text{ [kJ/mol]} = -480,75 + 255,5 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

para  $700 \leq T \text{ (}^\circ\text{C)} \leq 880$

e

$$\Delta G_s^0 \text{ [kJ/mol]} = -334,62 + 130,0 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

para  $880 \leq T \text{ (}^\circ\text{C)} \leq 1200$



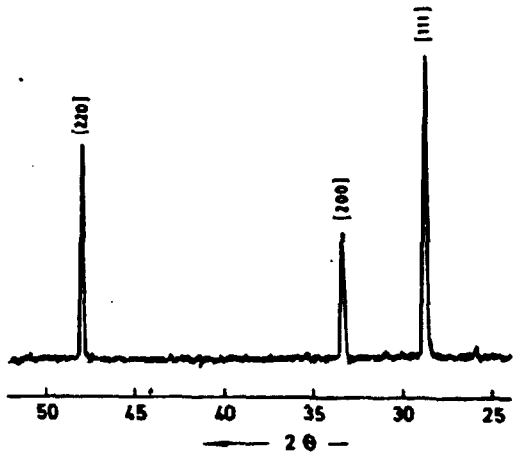


Fig. 12 - Espectro do composto  $UErO_4$ , preparado a  $1250^\circ C$ : estrutura fluorita pura.

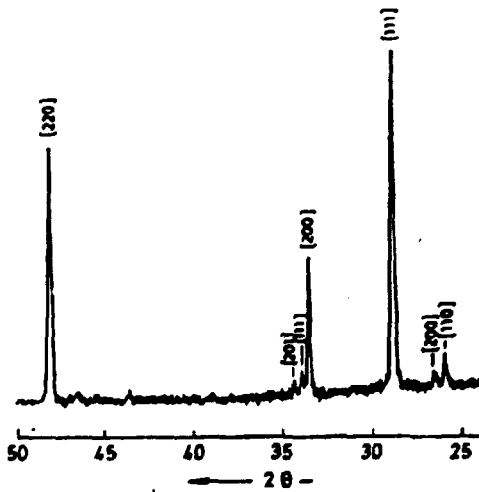


Fig. 13 - Espectro do composto  $UErO_4$ , sinterizado durante oito semanas à  $800^\circ C$ : ao lado dos reflexos da fase fluorita observa-se aqueles da fase  $\beta-U_3O_8$ .

4.2.4 - O Sistema  $\text{UHoO}_4$ 

De acordo com o diagrama de fases da figura 14, espera-se para este sistema, a ocorrência da transição a baixas temperaturas da fase fluorita em uma região bifásica, com -  
posta das fases fluorita e  $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$ .

Medidas eletroquímicas no sistema  $\text{UHoO}_4$  confirmaram essa transição, estabelecendo a temperatura de mudança de fase em  $950^\circ\text{C}$ .

A constante de rede do sistema para a fase fluorita foi calculada em  $a = 5,361 \text{ \AA}$ .

No intervalo de temperatura de  $700$  a  $1200^\circ\text{C}$   $\Delta G_s^\circ$  para a solubilidade de oxigênio no sistema é dada por:

$$\Delta G_s^\circ \text{ [ kJ/mol ]} = -423,33 + 208,6 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

para  $700 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 950$

e

$$\Delta G_s^\circ \text{ [ kJ/mol ]} = -351,23 + 149,5 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

para  $950 \leq T(^{\circ}\text{C}) \leq 1200$

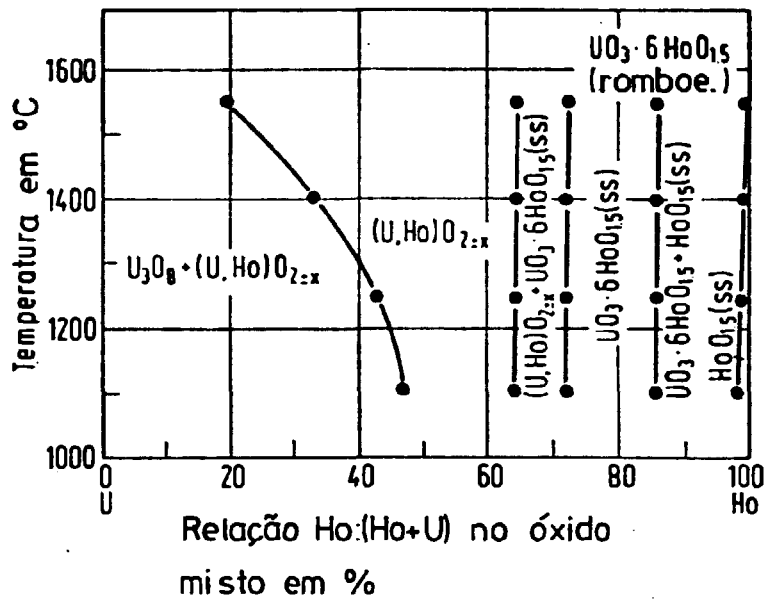


Fig. 14 - Diagrama de fases para o sistema  $UO_{2+x} - HoO_{1,5}$  à 1 atm de oxigênio /22/.

A figura 15 mostra  $\Delta G_s^0$  para os sistemas  $UeO_4$  e  $UHoO_4$  plotada em função da temperatura.

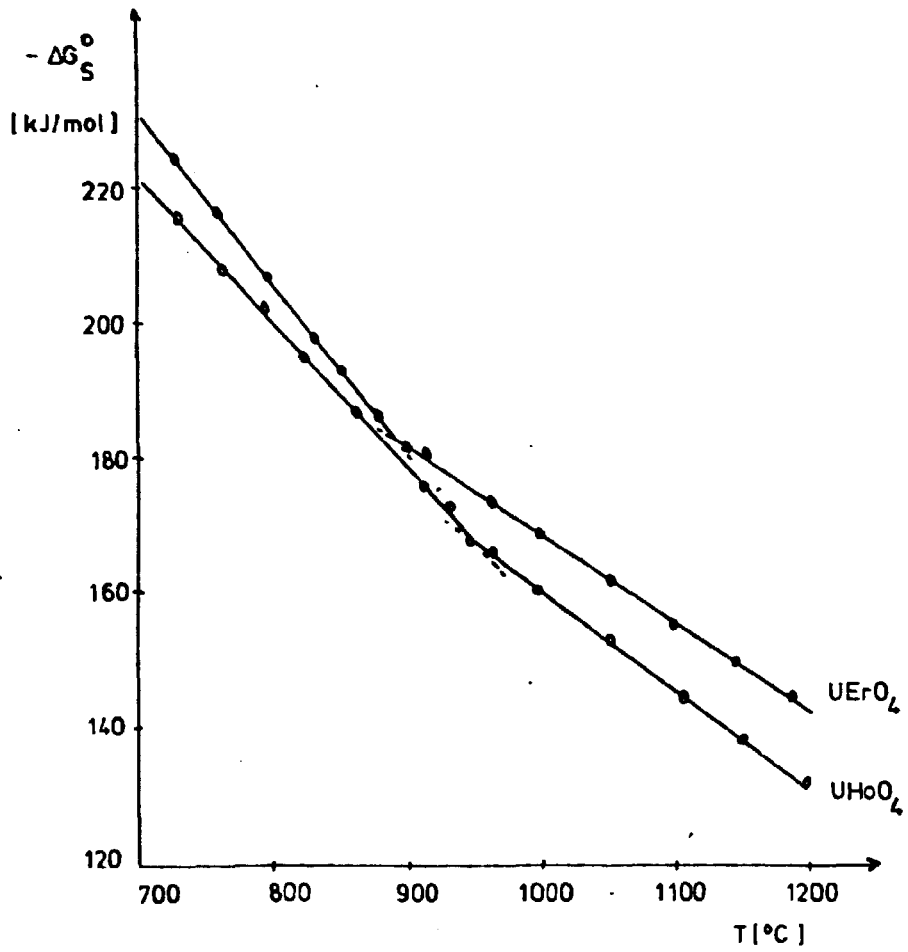


Fig. 15 - Energia livre molar padrão  $\Delta G_S^\circ$  para a solubilidade de oxigênio nos sistemas  $UErO_4$  e  $UHoO_4$  em função da temperatura.

4.2.5 - O Sistema  $UTmO_4$ 

Em sistemas  $UO_{2+x} - TmO_{1,5} - \text{Oxigênio}$  o diagrama de fases da figura 16 mostra que a fase fluorita  $UTmO_4$  existe e é estável somente à temperaturas maiores que  $1200^\circ\text{C}$ .

A amostra  $UTmO_4$  preparada a  $1250^\circ\text{C}$  mostrou através da análise de raios-X os reflexos da fase fluorita pura, com uma constante de rede  $a = 5,328 \text{ \AA}$ .

Determinações da f.e.m. do sistema  $UTmO_4$  no intervalo de temperatura 700 a  $1200^\circ\text{C}$  não apresentaram nenhuma variação da entropia da fase presente, donde se pode concluir que uma mudança de fase ocorrerá entre 1200 e  $1250^\circ\text{C}$ .

Para este sistema,  $\Delta G_s^\circ$  (ver figura 18) é dada por

$$\Delta G_s^\circ [\text{kJ/mol}] = -351,49 + 145,0 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

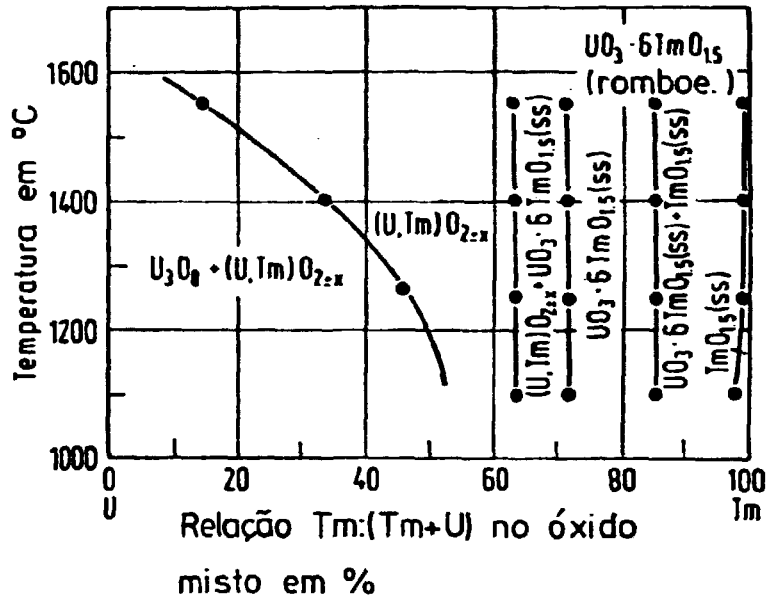


Fig. 16 - Diagrama de fases para o sistema  $UO_{2+x} - TmO_{1,5}$  à 1 atm de oxigênio /23/.

#### 4.2.6 - O Sistema $UYbO_4$

Analogamente ao sistema anterior, o diagrama de fases do sistema  $UO_{2+x} - YbO_{1,5}$  - Oxigênio prevê uma região de estabilidade da fase fluorita  $UYbO_4$  somente para temperaturas maiores que  $1200^{\circ}C$  (Figura 17).

O composto  $UYbO_4$  preparado a  $1250^{\circ}C$  apresentou reflexos da fase fluorita, com uma constante de rede  $a=5,315 \text{ \AA}$ .

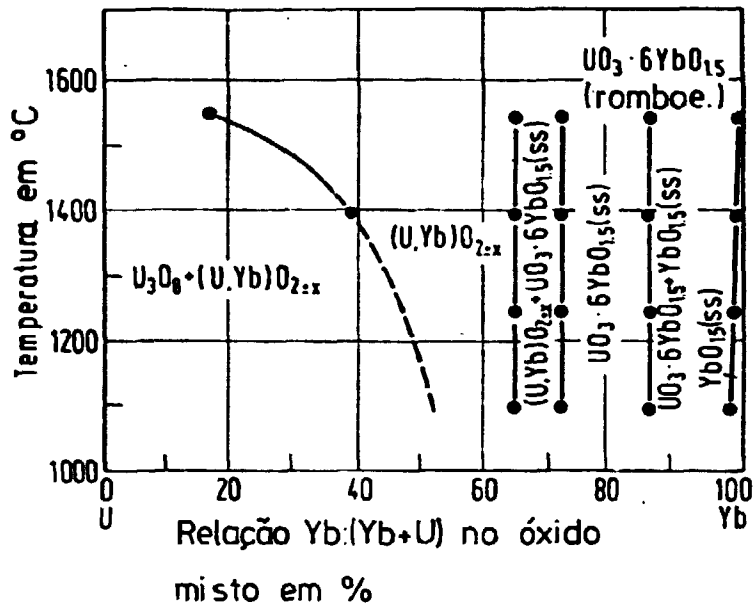


Fig. 17 - Diagrama de fases para o sistema  $UO_{2+x} - YbO_{1,5}$  à 1 atm de oxigênio /24/.

Medidas eletroquímicas resultaram em uma  $\Delta G_s^0$  no intervalo de temperatura de 700 a 1200°C (ver figura 18) dada por:

$$\Delta G_s^0 \text{ [kJ/mol]} = -422,83 + 175,6 \cdot 10^{-3} \cdot T$$

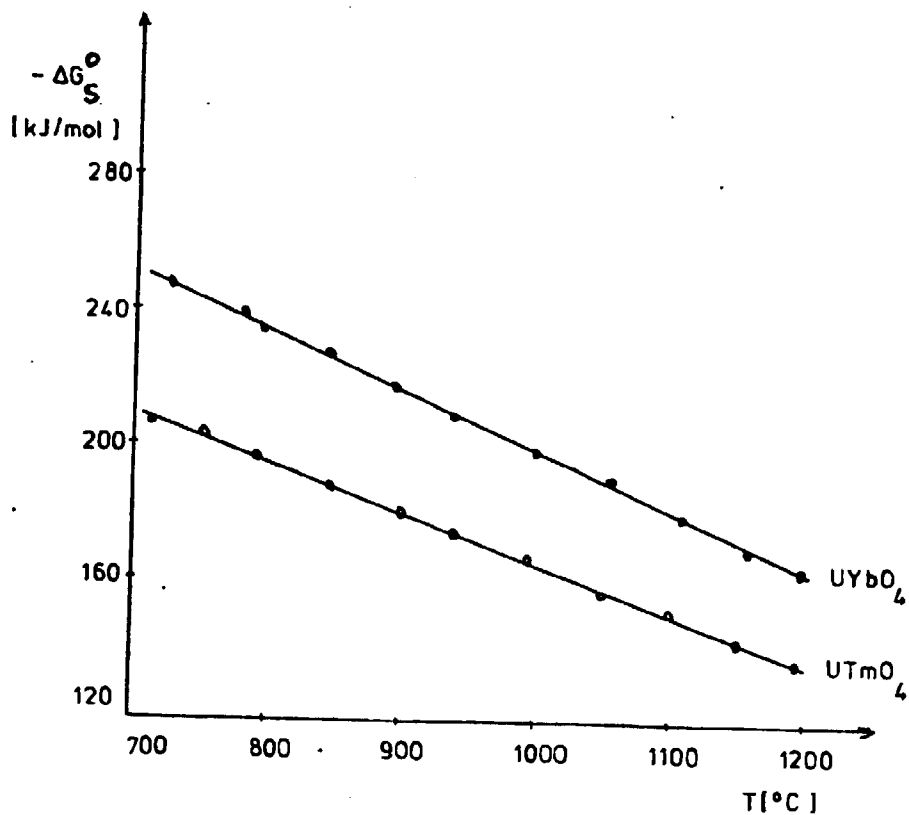


Fig. 18 - Energia livre molar padrão  $\Delta G_S^\circ$  para a solubilidade de oxigênio nos sistemas  $UTmO_4$  e  $UYbO_4$  em função da temperatura.

#### 4.3 - Discussão

Como também foi mostrado em trabalhos anteriores, as fases fluorita da forma  $ULnO_4$  tornam-se instáveis com o de crêscimo de temperatura e transformam-se em parte em uma região de duas fases, a qual é formada das fases fluorita e ortorrômbica  $\beta-U_3O_8$ .

Através de medidas de f.e.m. foram determinadas as temperaturas de transição de fase e obtidos dados termodinâmi -



cos sobre a estabilidade dos compostos em questão.

O método aqui apresentado revelou-se adequado para o intervalo de temperatura entre 700 e 1200°C e forneceu, especialmente a baixas temperaturas, informações sobre mudanças de estrutura, as quais seriam possíveis somente através de análises de raios-X, depois de a amostra ter sido sintetizada durante um período de tempo muito longo.

A figura 19 apresenta as energias livre molares padrão dos compostos analisados neste trabalho, bem como dos compostos de Eu /25/ e de Gd, Dy e Lu /26/, em função do número atômico dos lantanídeos, à temperatura de 1200°C.

Existe um aumento da estabilidade da fase presente (a partir do Gd) com o aumento do número atômico. Isto deve-se ao fato da chamada "contração dos lantanídeos", isto é, dos raios dos metais e dos íons desses metais diminuir com o aumento do número atômico.

A estabilidade da fase fluorita depende da relação  $|r_{U^{5+}} - r_{Ln^{3+}}|$ , ou seja, da diferença dos raios dos íons de urânio  $r_{U^{5+}}$  e do lantanídeo  $r_{Ln^{3+}}$ . Quanto mais semelhantes forem os raios desses íons, mais fácil será a formação da fase fluorita para um dado sistema.

Dado que o íon de urânio  $U^{5+}$  tem um raio de 0,89 Å /27/ e comparando com os raios dos íons  $Ln^{3+}$  dos lantanídeos /28/ conclui-se o íon do érbio Er, cujo raio vale 0,881 Å, corresponde à fase fluorita mais estável.

O máximo em Yb explica-se pela sua tendência em alcançar o estado de oxidação +2, no qual ele teria um raio iônico igual a 0,93 Å. Isto implica que existe uma parte da fa

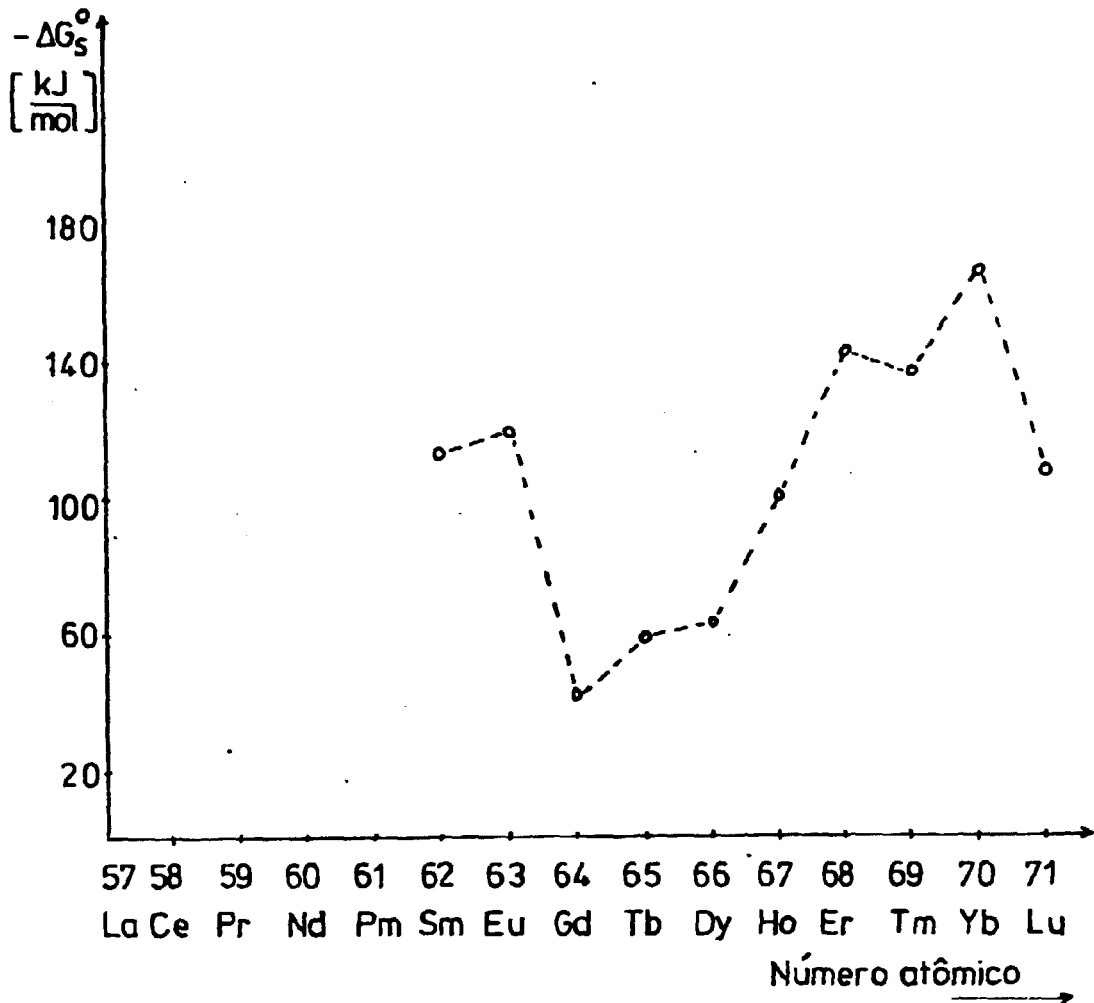


Fig. 19 - Energia livre molar padrão à 1200°C para os lantanídeos pesados contra os números atômicos desses elementos.

se fluorite com Yb no estado de oxidação +2, isto é, existe a fase  $(U_{\frac{1}{3}} Yb_{\frac{2}{3}}) O_2$ .

Tabela 5 - Grandezas termodinâmicas para a solubilidade de oxigênio em sistemas  $ULnO_4$ , com  $Ln=Sm, Tb, Er, Ho, Tm$  e  $Yb$  ( $\Delta G_s^0 = \Delta H_s^0 - T\Delta S_s^0$ ).

Sistema	$-\Delta H_s^0$ [kJ/mol]	$-\Delta S_s^0$ [kJ/mol.K]	Intervalo de temperatura (°C)
$USmO_4$	372,57	0,1827	$700 \leq T \leq 1200$
$UTbO_4$	330,8	0,1888	$700 \leq T \leq 1200$
$UErO_4$	480,75 334,62	0,2555 0,1300	$700 \leq T \leq 880$ $880 \leq T \leq 1200$
$UHoO_4$	423,33 351,23	0,2086 0,1495	$700 \leq T \leq 950$ $950 \leq T \leq 1200$
$UTmO_4$	351,49	0,1450	$700 \leq T \leq 1200$
$UYbO_4$	422,83	0,175,6	$700 \leq T \leq 1200$

## CAPÍTULO V

## Conclusões

Por meio de uma cadeia de corpo sólido de alta temperatura foram determinadas as regiões de estabilidade da fase fluorita  $ULnO_4$  dos óxidos de urânio e lantanídeos com  $Ln=Sm, Tb, Er, Ho, Tm$  e  $Yb$ , bem como as grandezas termodinâmicas que determinam a solubilidade de oxigênio nas referidas fases, em um intervalo de temperatura de 700 a 1200°C.

Análises de raios-X identificaram as fases presentes nos óxidos mistos analisados.

Os sistemas  $USmO_4$  e  $UTbO_4$  permanecem com estrutura fluorita estável em todo o intervalo de temperatura analisado, enquanto os sistemas  $UErO_4$  e  $UHoO_4$  são estáveis somente a temperaturas acima de 880 e 950°C, respectivamente.

Os óxidos mistos  $UTmO_4$  e  $UYbO_4$  apresentam estrutura fluorita estável apenas à temperaturas maiores que 1200°C.

Juntamente com outros sistemas de óxidos mistos analisados em trabalhos anteriores, foi apresentado, para os sistemas analisados neste trabalho, uma comparação da energia livre molar padrão  $\Delta G_g^0$  de solubilidade de oxigênio para todos os óxidos mistos em estudo. O óxido  $UErO_4$  revelou-se aquele de fase fluorita mais estável.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C. Keller - Bericht KfK 225 (1964)
2. J. H. Davis, F. T. Ewart - J. Nucl. Mater., 41, 143 (1971)
3. Gmelin Handbuch der Anorganischer Chemie - Uran, Erg. Bd. C3, 55, 197 (1975).
4. H. Weitzel und C. Keller - Journal of Solid State Chemistry, 13, 136 (1973).
5. T. L. Markin, E. J. Mc Iver (em A.E. Kay, -M. B. Waldron - Plutonium 1965, London 1965, S. 845 (1967)).
6. K. Kiukkola, C. Wagner - Journal of the Electrochemical Society, 104, 308 (1957).
7. C. Keller, H. Engerer, L. Leitner, U. Sriyotha - J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 965 (1969).
8. H. H. Möbius - Z. Chem., 2, 100 (1962).
9. H. Sundermann, H. Wagner - Bericht KfK 819 (1968).
10. S. Kemmler-Sack, E. Stumpp, W. Rüdorff, H. Erfurth - Zeitschrift für anorg. und allg. Chemie, 354, 287 (1967).

11. H. G. Diehl und C. Keller - Journal of Solid State Chemistry, 3, 621 (1971).
12. Max Hansen - Constitution of Binary Alloys, Mc Graw-Hill Book Co., Inc.
13. JANAF - Thermochemical Tables, U.S. Dept. of Commerce (1965 - 1968).
14. H. H. Möblius - Z. Chem., 2, Jg. 4 (1962).
15. N. Schmidt - Dissertation Universität Karlsruhe (1974).
16. H. Schmalzried - Zeitschrift für Elektrochemie, 7, 572 (1962).
17. D. Barin, O. Knacke - Thermochemical Properties of Inorganic Substances, 275, Springer Verlag Berlin, (1973).
18. H. Kleykamp, A. Supawan - J. Less - Common Met. 63, 237 (1979).
19. H. Kleykamp - Z. Phys. Chem., 71, 142/8 (1970).
20. O. Kubaschewski, E. Evans, C.B. Alcock - Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, Oxford 4. Edition, 421 (1967).
21. G.G. Koshcheev, L. M. Kovba, V.I. Spitsyn (Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 175 (1967) 92/4, KfK - tr. 237).

22. C. Keller, H. Engerer, L. Leitner, U. Sriyatha - J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 965/80 (1969).
23. L. Leitner - KfK, 521, 1/86 (1967).
24. Gmelin Handbuch der Anorg. Chem. Uran, Erg. Bd. C3, 55, 243 (1975).
25. U. Wichmann - KfK - 1924, 1/81 (1974).
26. T. Novais Santiago, S. Möbius, C. Keller - Wissenschtl. Abschlußberichte 15. Intern. Seminar 86, 88 (1980).
27. C. Keller - The Chemistry of the Transuranium Elements, Verlag Chemie, Weinheim (1971).
28. F. A. Cotton, G. Wilkinson - Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim (1980).