

UFPE

BR 9331/36

Nº14

TESE DE MESTRADO
PRONUCLEAR

INIS-BR - - 3122

DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E LIMITE DE ESTABILIDADE DA FASE FLUCRITA DOS ÓXIDOS MIXTOS DE URÂNIO E LANTANÍDIO,, UTILIZANDO CÉLULAS GALVÂNICAS.
COM ELETRÓLITOS SÓLIDOS.

TERESINHA NOVAIS SANTIAGO

RECIFE
OUTUBRO DE 1980

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR

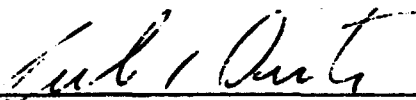
3
Prof. Luiz Freire, S/N — Cidade Universitária

50050-000 — RECIFE — PE — BRASIL

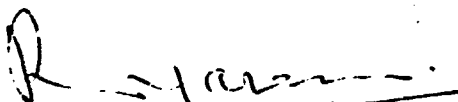
Dissertação apresentada ao Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco, fazendo parte da banca examinadora os seguintes Professores:



Prof. Clemente José Gusmão Carneiro da Silva-Doutor
Departamento de Energia Nuclear, UFPE



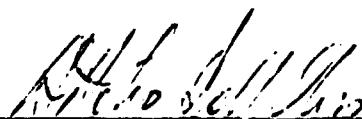
Prof. Carlos Costa Dantas - Doutor
Centro de Tecnologia - UFPE



Prof. Rajendra Narain - MSc
Departamento de Energia Nuclear - UFPE

Visto e permitida a impressão

Recife, outubro de 1980.



Coordenador do Curso de Mestrado em Ciências e Tecnologia Nuclear do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco.

DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E LIMITE DE ESTABILIDADE DA FASE FLUORITA DOS OXIDOS MISTOS DE URÂNIO E LANTANÍDIO, UTILIZANDO CÉLULAS GALVÂNICAS COM ELETRÓLITOS SÓLIDO

TERESINHA NDOVAIS SANTIAGO

Tese realizada na Escola de 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 Nuclear.

Professor Orientador: Prof. Dr. C. Keller - Diretor da Escola de Técnicas Nucleares do Centro de Pesquisas Nucleares de Karlsruhe - Alemanha Ocidental

Professor Co-Orientador: Dr. S. Möbius - Participante do Corpo Docente da Escola de Técnicas Nucleares do Centro de Pesquisas Nucleares de Karlsruhe - Alemanha Ocidental

A minha família e amigos

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. C. Keller e Dr. S. Möbius, pela orientação segura e objetiva.

Ao programa de Mestrado do Departamento de Energia Nuclear, especialmente ao seu coordenador Prof. Carlos Costa Dantas pela oportunidade de execução deste trabalho.

A todo o pessoal da Escola de Técnicas Nucleares do Centro de Pesquisa Nuclear pelo apoio científico recebido.

A Comissão Nacional de Energia Nuclear, pela bolsa de estudo recebida.

A Maria Cristina Barbalho pelo trabalho datilográfico.

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

SUMÁRIO

No presente trabalho será descrito um método, que permite determinar as grandezas termodinâmicas para a solubilidade de oxigênio em sistemas óxidos, no intervalo de temperatura $973 \leq T[\text{K}] \leq 1773$.

O método baseia-se no princípio de uma célula galvânica, utilizando como eletrólito sólido condutor de íons de oxigênio, o dióxido de zircônio dopado com 15% de óxido de cálcio.

Este método foi utilizado para determinar a mudança de fase dependente da temperatura do estequiométrico sistema urânio-lantanídeo-oxigênio LnUO_3 . A mudança de fase do sistema é identificada devido às diferentes entropias de solução do oxigênio em cada fase da substância analisada.

A força eletromotriz medida no intervalo de temperatura $973 \leq T[\text{K}] \leq 1473$ para determinar a mudança de fase dos óxidos ternários de composição LnUO_3 ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Dy}, \text{Gd}$) forneceram os seguintes resultados:

- Os sistemas DyUO_3 e GdUO_3 , com estrutura fluorita são estáveis somente em temperaturas acima de 1278 K e 1383 K, respectivamente.
- No sistema LuUO_3 , não foi observada mudança de fase no

intervalo de temperatura analisado. Este sistema existe na região monofásica com estrutura fluorita.

As medidas realizadas neste trabalho nos óxidos mistos LnUO₃, forneceram resultados coerentes com o diagrama de fase, obtido através de análise por difração de raios-X.

A energia livre molar padrão de solução $\Delta_g G^0$, a entalpia molar padrão de solução $\Delta_g H^0$, a entropia molar padrão de solução $\Delta_g S^0$, como também a pressão parcial do oxigênio dos sistemas analisados, foram determinados no intervalo de temperatura $1073 \leq T[\text{K}] \leq 1473$.

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Methode aufgezeigt, die es gestattet, thermodynamische Größen zur Löslichkeit von Sauerstoff in Oxidsystemen über den Temperaturbereich von 973 K bis 1773 K zu bestimmen.

Das Verfahren beruht auf dem Prinzip einer galvanischen Kette mit dotiertem Zirkondioxid als sauerstoffionenleitendem Festelektrolyten.

Die Messanordnung wurde benutzt, um temperaturabhängige Phasenumwandlungen in stöchiometrische Uran-Seltenerd-Sauerstoff Systemen $SEUO_4$ zu bestimmen. Diese geben sich durch verschiedene Lösungsentropien von Sauerstoff in den einzelnen Phasen der zu untersuchenden Substanz zu erkennen.

Die EMK-Messungen im Temperaturbereich von 973 K bis 1473 K zu Phasenumwandlungen an ternären Oxiden der Zusammensetzung $SEUO_4$, (SE = Lu, Dy, Gd) ergaben folgende Befunde:

- Die Systeme $DyUO_4$ und $GdUO_4$ mit Fluoritstruktur sind nur oberhalb 1278 K bzw. 1383 K stabil.
- Das System $LuUO_4$ zeigt im untersuchten Temperaturbereich keine Phasenumwandlung und liegt einphasig mit Fluoritstruktur vor.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen an SEUD₂ ergaben übereinstimmende Ergebnisse mit den Röntgenographische Untersuchungen erstellten Phasendiagrammen.

Die Molaren Freien Standardlösungsenthalpien $\Delta_L G^\circ$, die Molaren Standardlösungsenthalpien $\Delta_L H^\circ$, die Molaren Standardlösungsentropien $\Delta_L S^\circ$ sowie die Sauerstoffpartialdrücke der untersuchten Phasen im Temperaturbereich von 1073K bis 1473K wurden bestimmt.

I N D I C E

CAPÍTULOS	Página
CAPÍTULO I	
1.1 - INTRODUÇÃO	1
1.2 - OBJETIVO	5
CAPÍTULO II	
2.1 - MÉTODOS ELETROQUÍMICO UTILIZADO	6
2.1.1 - Fundamentos Teóricos	6
2.1.1.1 - Força Eletromotriz da Célula galvânica	6
2.1.1.2 - Determinação das grandezas termodinâmicas a partir da força eletromotriz	8
2.1.2 - Célula Galvânica	10
2.1.2.1 - Eletrodo de referência	10
2.1.2.2 - Eletrodo de medida ...	10
2.1.3 - Determinação da Força Eletromotriz Padrão	12
2.1.3.1 - Conversão de E medido com relação ao ar em E ⁰	13

2.1.3.2 - Conversão de E medido com relação a mistura Fe, FeO _q em E ⁰	14
2.1.4 - Eletrólito Sólido	14
2.1.4.1 - Escolha do Eletrólito Sólido	14
2.1.4.2 - Estrutura do eletrólito Sólido	16
2.1.4.3 - Intervalo de utilização do eletrólito sólido, dióxido de zirconio dopado com 15% de óxido de cálcio, como condutor de ions de oxigênio, com relação a pressão e temperatura	18

CAPÍTULO III

3.1 - PARTE EXPERIMENTAL	20
3.1.1 - Preparo do Óxido Misto	20
3.1.1.1 - Através da reação de estado sólido	20
3.1.1.2 - Através da precipitação do hidróxido misto	21
3.1.2 - Análise da Amostra por Difração de Raio X..	21
3.1.3 - Análise Química da Amostra	22
3.1.3.1 - Determinação da quantidade total de urânio	22

3.1.3.2 - Determinação da estequiometria do oxigênio	23
3.1.4 - Arranjo Experimental da Análise eletro- química	24
3.1.5 - Construção da Célula Galvânica	25
3.1.5.1 - Célula galvânica tipo I	25
3.1.5.2 - Célula galvânica tipo II	27
3.1.6 - Medidas Eletroquímicas	30
 CAPÍTULO IV	
4.1 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1.1 - Estrutura dos Óxidos Mistos Preparados e estequiometria do Oxigênio	32
4.1.2 - Determinação da Energia Livre Molar Pa- drão de Formação do FeO_α e NiO	33
4.1.3 - Determinação das Propriedades Termodinâ- micas e Limite de Estabilidade da Estru- tura Fluorita do Óxido Misto DyUO_4	34
4.1.4 - Determinação das propriedades termodinâ- micas e limite de estabilidade da estru- tura fluorita dos óxidos mistos LuUO_4 e GdUO_4	36
CONCLUSÕES	42
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43

ÍNDICE DE TABELAS

TABELAS	Página
1 - Valor de X em LnUO_x para $\text{Ln}=\text{Lu}, \text{Dy}, \text{Gd}$	33
2 - Comparação dos valores de energia livre molar de formação dos óxidos FeO_x e NiO calculados e os da literatura, no intervalo de temperatura $800 \leq T$ [$^{\circ}\text{C}$] ≤ 1200	34
3 - Listagem das propriedades termodinâmicas para a solução de oxigênio em LuUO_4 , no intervalo de temperatura $1073 \leq T$ [K] ≤ 1473	39
4 - listagem das propriedades termodinâmicas para a solução de oxigênio em LuUO_4 , no intervalo de temperatura $1073 \leq T$ [K] ≤ 1473	40
5 - Listagem das propriedades termodinâmicas para a solução de oxigênio em GdUO_4 , no intervalo de temperatura $1073 \leq T$ [K] ≤ 1473	41

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURAS	Página
1 - Diagrama de fase pseudo-binário do sistema $UO_{2+x} - DyO_{1,8}$ ($P_{O_2} = 1 \text{ bar}$)	3
2 - Princípio da célula galvânica	6
3 - Comportamento da f.e.m. com a composição X do óxido MeO_x à temperatura constante	11
4 - Diagrama do alongamento da célula	13
5 - Estrutura do Óxido misto $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$	17
6 - Esquema do arranjo experimental	25
7 - Esquema da célula galvânica tipo I	27
8 - Esquema da célula galvânica tipo II	29
9 - Dependência da energia livre molar padrão de solução $\Delta_s G^0(O_2)$ para o $D_y UO_x$ com relação a temperatura	35
10 - Dependência da energia livre molar padrão	

de solução $\Delta_s G^0(O_2)$ para o $LuUO_4$ e o $GdUO_4$.
com relação a temperatura 37

CAPÍTULO I

1.1 - INTRODUÇÃO

Os óxidos ternários de urânio ocupam em áreas nucleares crescente significado; O óxido misto de tório e urânio $(Th,U)O_2$ é usado como combustível nuclear em reatores à alta temperatura, e o óxido misto de plutônio e urânio $(Pu,U)O_2$ em reatores rápidos. Também o estudo dos óxidos mistos de urânio e lantanídeo $(Ln,U)O_{2+x}$ são de grande interesse, devido à sua formação durante o funcionamento do reator nuclear (1).

Os elementos lantanídeos aparecem no reator nuclear como produto de fissão do urânio-235, em uma proporção aproximada de 15 átomos por cento.

Nos reatores à água leve, o dióxido de urânio é utilizado como combustível nuclear. Assim, com a fissão de um mol de átomos de urânio-235 são liberados 2 moles de átomos de oxigênio, os quais reagem com os elementos lantanídeos formando óxidos do tipo $LnO_{1,5}$.

Os íons de dois elementos podem substituir-se mutuamente somente se seus raios iônicos diferem entre si em menos que 15%. Porém, um outro fator de grande importância é a temperatura em que ocorre a reação. Quanto mais alta a temperatura tanto maior

é a desordem térmica do sistema e menos rigorosas as exigências de espaço no retículo. Portanto, à alta temperatura será mais completa a substituição iônica no sistema, sem que a estrutura torne-se instável (2).

Os ions dos elementos lantanídeos Ln^{+3} com raio iônico variando de 1,06 Å (lantânio) até 0,85 Å (lutécio) substituem os ions de urânio U^{+4} (com raio iônico 0,93 Å), na estrutura fluorita do dióxido de urânio, formando óxidos mistos. No reator nuclear estes óxidos são formados através da reação de estado sólido, do dióxido de urânio com os óxidos de lantanídeos $\text{LnO}_{1,5}$. A alta temperatura existente no núcleo do reator favorece a formação destes óxidos mistos. A estabilidade da estrutura fluorita dos óxidos mistos formados dependerá:

- 1 - Da percentagem de lantanídeo no óxido;
- 2 - Do tipo de lantanídeo;
- 3 - Da estequiometria do oxigênio no óxido;
- 4 - Da temperatura.

A construção do diagrama de fase dos óxidos mistos de urânio e lantanídeo tornou-se necessária, para predizer sob que condições a estrutura fluorita do óxido misto é estável. O diagrama de fase pseudo-binário de alguns óxidos mistos foram construídos, através de análise por difração de raios-X, no intervalo de temperatura $1100 \leq T [^{\circ}\text{C}] \leq 1550$ (3, 4, 5). Os óxidos a serem analisados foram preparados à pressão de oxigênio de 1 bar, variando a quantidade de lantanídeo no óxido de 0-100%.

O diagrama de fase foi construído até a temperatura mínima de 1100°C , devido ao longo tempo (mais que cem dias) necessário para que seja atingido o equilíbrio de fase do óxido misto,

preparado a temperaturas abaixo de 1100°C . Na Figura 1 é mostrado o diagrama de fase pseudo-binário do sistema $\text{UO}_{2+x} - \text{DyO}_{1,5}$ construído através de análise por difração de raios-X (1).

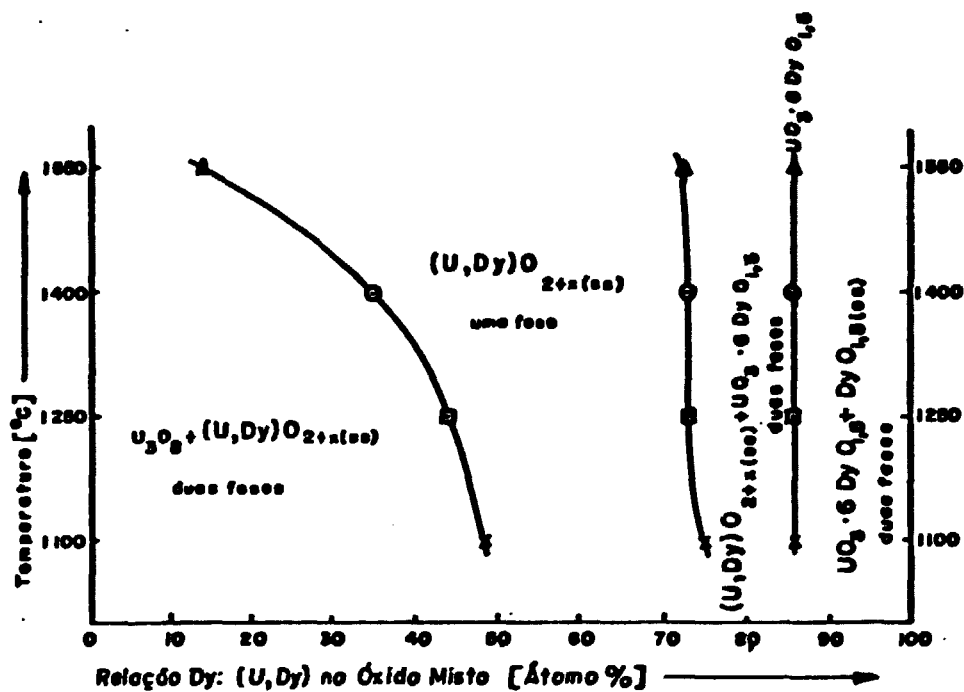
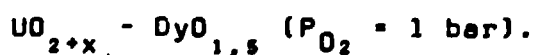


Fig. 1 - Diagrama de fase pseudo-binário do sistema



No diagrama de fase, na ordem crescente da percentagem de disprósio, as seguintes regiões podem ser observadas:

- Região bifásica : fase fluorita $(\text{Dy,U})\text{O}_{2+x}$ e a fase ortorrômbica $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$.
- Região monofásica: fase fluorita $(\text{Dy,U})\text{O}_{2+x}$

- Região bifásica : fase fluorita $(Dy,U)O_{2+x}$ e a fase romboédrica $UO_3 \cdot 6DyO_{1,5}$.
- Região bifásica : fase romboédrica $UO_3 \cdot 6DyO_{1,5}$ e a fase monoclinica $DyO_{1,5}$.

A região monofásica formada pela estrutura fluorita é característica em todos os sistemas ternários urânio-lantanídeo-oxigênio, e a largura desta região aumenta com o aumento da temperatura.

Como pode ser visto na Figura 1, a depender da percentagem de lantanídeo no óxido misto, com o decréscimo da temperatura a estrutura fluorita do óxido torna-se instável, podendo haver a formação de uma região bifásica, formada pela fase $\beta-U_3O_8$ e uma fase fluorita mais estável, com uma maior percentagem de lantanídeo, ou então uma região bifásica, formada pela fase $UO_3 \cdot 6LnO_{1,5}$ e uma fase fluorita mais estável, com uma menor percentagem de lantanídeo.

Com a formação destas regiões bifásicas nas pastilhas de dióxido de urânio, utilizada como combustível nuclear, haverá um aumento do volume devido à presença dos óxidos $\beta-U_3O_8$ ou $UO_3 \cdot 6LnO_{1,5}$ (menos denso que o UO_2) podendo danificar as pastilhas.

O limite de estabilidade da fase fluorita dos óxidos mistos de urânio e lantanídeo tem sido ultimamente estudado através do método eletroquímico (1, 2, 3, 7), o qual foi utilizado na realização deste trabalho.

Com o uso deste método, é possível determinar a temperatura em que ocorre a mudança de fase do sistema, como também as grandezas termodinâmicas para a solubilidade de oxigênio, no intervalo de temperatura $973 \leq T[K] \leq 1773$.

O método eletroquímico utilizado baseia-se no princípio de uma célula galvânica, operando termodinamicamente reversível, com eletrólito sólido condutor de ions de oxigênio, e o eletrodo de medida sendo o óxido misto a ser analisado. Com a força eletromotriz medida como função da temperatura, é determinada a energia livre molar padrão de solução de oxigênio no óxido.

Para um sistema isolado, a variação de energia livre com relação à temperatura, à pressão constante $(\partial \Delta_s G^0 / \partial T)_p$, é igual à variação de entropia $\Delta_s S^0$. Neste caso, $\Delta_s S^0$ independe da temperatura, e a curva obtida plotando $\Delta_s G^0$ versus T é uma reta, sendo a inclinação desta reta igual a $\Delta_s S^0$. Com a mudança de fase haverá a mudança de $\Delta_s S^0$, o que é claramente mostrado pela variação da inclinação da reta.

Este método eletroquímico foi pela primeira vez descrito em 1957 nos trabalhos de Kuikkola e C. Wagner (8, 9), onde foi determinada a energia livre molar padrão de formação do óxido de níquel, monóxido de cobre e óxido de cobalto, em temperaturas elevadas.

1.2 - OBJETIVO

Neste trabalho foram analisados através do método eletroquímico, os óxidos mistos de urânio e lantanídeo do tipo $\text{LnUO}_{4,00}$ ($= \text{Ln}_{0,5} \text{U}_{0,5} \text{O}_{2,00}$), com $\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Dy}, \text{Gd}$ no intervalo de temperatura $973 \leq T[\text{K}] \leq 1473$, tendo como objetivos:

- 1 - Determinar as grandezas termodinâmicas de solução do oxigênio no sistema, como função da temperatura;
- 2 - Determinar o limite de estabilidade da estrutura fluorita dos óxidos mistos analisados.

CAPÍTULO II

2.1 - MÉTODO ELETROQUÍMICO UTILIZADO

2.1.1 - Fundamentos Teóricos.

2.1.1.1 - Força eletromotriz da célula galvânica:

O eletrólito sólido da célula deve apresentar-se, na sua área de contato com os eletrodos, numa forma plana. Os eletrodos são formados por dois sistemas com diferentes potenciais de oxigênio μ'_{O_2} e μ''_{O_2} , sendo $\mu'_{O_2} < \mu''_{O_2}$. O princípio de funcionamento desta célula é mostrado na Figura 2.

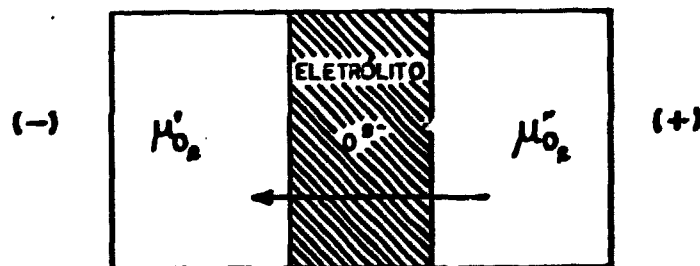


Fig. 2 - Princípio da célula galvânica.

Devido à diferença de potencial químico entre os dois eletrodos, haverá uma tendência de escape dos ions de oxigênio, do potencial mais alto para o mais baixo. Com este transporte de cargas, o lado de menor potencial torna-se-á negativo e o de maior potencial, positivo. O transporte de carga permanecerá até que seja estabelecido um equilíbrio na tendência de migração dos ions determinado pela diferença de potencial químico do oxigênio e o potencial elétrico formado (2).

A diferença de potencial entre os dois eletrodos foi definida por Wagner (10) como:

$$E = - \frac{1}{zF} \int_{\mu_{O_2}'}^{\mu_{O_2}''} t_{ion} d\mu_{O_2} \quad /1/$$

onde:

z = número de cargas elementares carregadas por uma molécula de oxigênio.

F = constante de Faraday.

t_{ion} = número de transporte do eletrólito.

O número de transporte do ion é definido pela condutividade iônica σ_{ion} e a condutividade eletrônica, σ_{el} ,

$$t_{ion} = \frac{\sigma_{ion}}{\sigma_{ion} + \sigma_{el}} \quad /2/$$

Devido à condutividade praticamente iônica do eletrólito sólido que deve ser usado na construção da célula, poderemos con

considerar $\sigma_{e1} = 0$ e assim teremos $\sigma_{ion} = 1$.

O potencial químico do oxigênio é dado por:

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^0 + RT \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^0} \quad /3/$$

Assim, desenvolvendo a equação /1/ obteremos a equação que relacione a diferença de potencial E com as pressões parciais de oxigênio nos eletrodos.

$$E = - \frac{RT}{zF} \ln \frac{P_{O_2}''}{P_{O_2}' } \quad /4/$$

2.1.1.2 - Determinação das grandezas termodinâmicas a partir da força eletromotriz:

A célula opera termodinamicamente reversível à pressão e temperatura constantes; assim o trabalho elétrico realizado será máximo e igual ao decréscimo da energia livre do sistema. Assim, ΔG será dado por:

$$\Delta G = -zFE \quad /5/$$

Uma célula é reversível quando os eletrodos se encontram em equilíbrio, com relação a uma determinada transformação. Para se estabelecer uma relação entre os valores medidos da força eletromotriz da célula e o calculado pela equação /4/, os valores medidos devem corresponder aos de equilíbrio, ou valores reversíveis; as medidas feitas sem passagem de corrente pela célula são ideais para a medida de força eletromotriz reversível. Como não

passa corrente pelo circuito quando se encontra balanceado, a força eletromotriz corresponde ao valor de equilíbrio ou valor reversível (11).

Substituindo a equação /3/ na equação /4/ e desenvolvendo, chegaremos a:

$$P''_{O_2} = P'_{O_2} \text{ EXP } [\Delta G/RT] \quad /6/$$

Conhecendo-se a pressão parcial de oxigênio P'_{O_2} , do eletrodo de referência, e medindo-se a força eletromotriz a uma determinada temperatura, ΔG é calculado pela equação /5/, e assim a pressão parcial de oxigênio no eletrodo de medida pode ser determinada a esta temperatura.

Derivando a equação /5/ com relação à temperatura e considerando a pressão constante, teremos:

$$zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = \Delta S$$

O valor de ΔS neste caso é independente da temperatura, e assim ΔG varia linearmente com a temperatura. O valor de ΔS pode ser calculado plotando ΔG versus T e determinando a inclinação da reta obtida.

Com a determinação da variação de energia livre da reação ΔG , e a variação de entropia ΔS , poderemos calcular o valor da variação de entalpia ΔH pela equação de Gibbs-Helmholtz.

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S$$

2.1.2 - Célula Galvânica.

A célula galvânica utilizada neste trabalho pode ser representada da seguinte forma:

Pt/Eletrodo de referência/85% ZrO₂ (15% Ca)/Eletrodo de medida/Pt

2.1.2.1 - Eletrodo de referência:

Como eletrodo de referência de uma célula galvânica, utilizando eletrólito sólido condutor de ions de oxigênio, deve ser usado sistemas com pressão parcial de oxigênio bem definida e conhecida.

O ar pode ser utilizado como eletrodo de referência, oferecendo grandes vantagens devido a maior simplicidade na construção da célula galvânica. A pressão parcial de oxigênio do ar é igual a 0,21 atm e é independente da temperatura.

Também poderá ser utilizado como eletrodo de referência uma mistura de Fe e FeO_x. O óxido FeO_x é o óxido de ferro mais pobre em oxigênio, ou seja Fe_{0,95}O. Esta mistura é obtida através de Fe e Fe₂O₃, com uma relação em peso Fe:Fe₂O₃, igual a 1:3,68.

Esta mistura existe na região bifásica no diagrama de fase ferro-oxigênio em equilíbrio termodinâmico, onde domina uma pressão parcial de oxigênio constante, dependente somente da temperatura (12).

2.1.2.2 - Eletrodo de medida:

O eletrodo de medida da célula galvânica consiste do óxido MeO_x a ser analisado. Este óxido deve ter o valor de x bem definido, porque na região monofásica do óxido o po

tencial químico do oxigênio depende de x , como também da temperatura, ou seja:

$$\nu_{O_2} = \nu_{O_2}(x, T)$$

Na região bifásica, onde os dois óxidos existem em equilíbrio, o potencial químico do oxigênio independe de x , dependendo somente da temperatura, ou seja:

$$\nu_{O_2} = \nu_{O_2}(T)$$

Este comportamento pode ser visto na Figura 3, onde a força eletromotriz é plotada versus x , à temperatura constante (7).

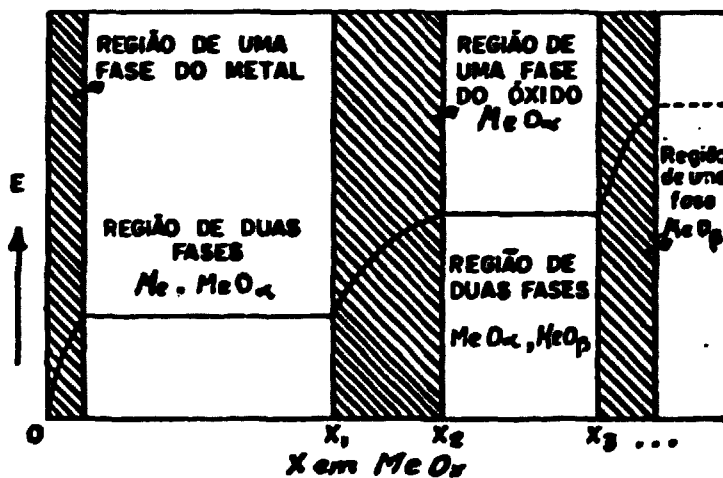


Fig. 3 - Comportamento da f.e.m. com a composição x do óxido MeO_x à temperatura constante.

Baseado na equação /1/, teremos que:

$$E = - \frac{1}{zF} (\mu_{O_2}^{\circ} - \mu_{O_2}^i) \quad /8/$$

A temperatura constante $\mu_{O_2}^i$ dos eletrodos de referência de ar ou Fe, FeO_{α} são constantes. Como E é uma variável que pode ser diretamente medida, e está relacionada diretamente com $\mu_{O_2}^{\circ}$, a curva de $\mu_{O_2}^{\circ}$ versus x apresenta o mesmo comportamento da curva E versus x.

A curva mostrada na Figura 3 pode ser usada em princípio como curva padrão na determinação da estequiometria do oxigênio no óxido, na região monofásica.

2.1.3 - Determinação da Força Eletromotriz Padrão.

A força eletromotriz padrão de uma célula galvânica é definida como a força eletromotriz medida utilizando o eletrodo de referência padrão. No caso, o eletrodo de referência padrão seria um eletrodo que apresentasse uma pressão de oxigênio constante e igual a 1 atm.

Em princípio, poderia ser usado diretamente como eletrodo de referência o oxigênio a uma pressão de 1 atm, e assim teríamos diretamente a força eletromotriz padrão. Porém, devido à baixa pressão parcial de oxigênio do óxido a ser analisado haveria na célula uma grande diferença de potencial e consequentemente um maior transporte de ions de oxigênio através do eletrólito sólido, o que poderia causar a formação de poros no mesmo.

Por isto, foi utilizado eletrodo de referência com pressão parcial de oxigênio mais baixa e a partir da consideração do

alongamento da célula foi determinado a força eletromotriz padrão.

O alongamento da célula galvânica considerado é mostrado na Fig. 4.

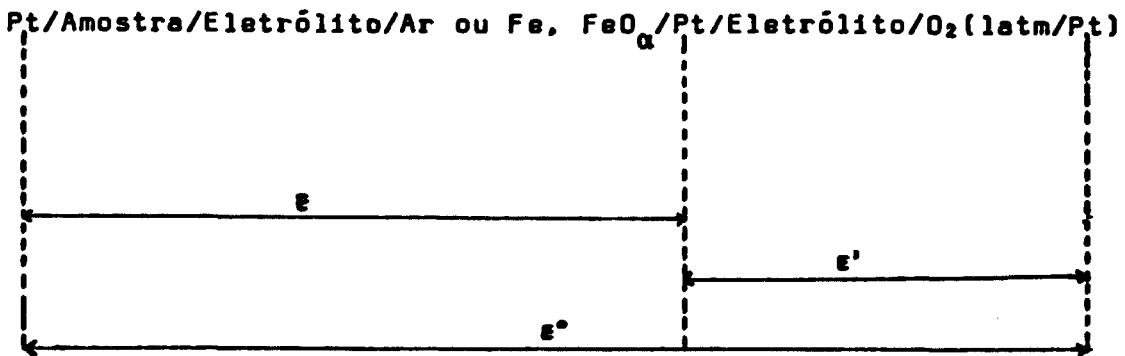


Fig. 4. Diagrama do Alongamento da célula

onde:

E = diferença de potencial entre a amostra e o ar ou a mistura Fe, FeO_α

E' = diferença de potencial entre a mistura Fe, FeO_α ou o ar e o oxigênio (P_{O₂} = 1atm)

E° = diferença de potencial entre a amostra e o oxigênio (P_{O₂} = atm)

Baseado no diagrama do alongamento da célula teremos que:

$$E^{\circ} = E + E'$$

2.1.3.1 - Conversão de E medido com relação ao ar em E°

O valor de E' neste caso pode ser determinado pela Eq. 4, e assim teremos

$$E' = \frac{RT}{zF} \ln \frac{P_{O_2}(\text{ar})}{P_{O_2}(\text{1atm})}$$

substituindo os valores conhecidos teremos

$$E' = 3,362 \times 10^{-2} T \quad [\text{mV}, \text{k}]$$

e E^0 será dado por:

$$E^0 [\text{mV}] = E_{\text{medido}} [\text{mV}] + 3,362 \times 10^{-2} \cdot T [\text{k}] \quad (9)$$

2.1.3.2 - Conversão de E medido com relação a mistura Fe, FeO_α em E⁰

Na célula galvânica com a mistura Fe, FeO_α como eletrodo de medida ocorre a reação.



O valor de $\Delta_F G^0$ para esta reação é encontrada, como função da temperatura, na literatura (13).

Através da Eq. 5, teremos que:

$$E' = - \frac{1}{2F} \Delta_F G^0$$

$$E' = 21,66 \Delta_F G^0(T) \quad [\text{kcal.mol}^{-1}]$$

$$\text{Assim } E^0 [\text{mV}] = E_{\text{medido}} [\text{mV}] - 21,66 \Delta_F G^0(T) [\text{kcal.mol}^{-1}] \quad (10)$$

2.1.4 - Eletrólito Sólido

2.1.4.1 - Escolha do Eletrólito Sólido

Um dos critérios mais importantes na escolha do eletrólito sólido é a sua condutividade iônica.

O método clássico para a determinação

do tipo de condutividade de sólidos, consiste na medida do número de transporte (14). Este método pode ser usado com sucesso em seis sólidos, porém existem consideráveis dificuldades na medida do número de transporte em óxidos sólidos, principalmente a alta temperatura (15).

S. F. Pal'quev e A. D. Nevimin (14) determinaram a percentagem de condutividade iônica dos sistemas $ZrO_2 - CaO$; $ThO_2 - CaO$; $CeO_2 - H_2O$ com diversas composições, no intervalo de temperatura $600 \leq [^{\circ}C] \leq 1000$ utilizando uma célula galvânica com eletrodos de pressão parcial de oxigênio conhecida, e estes sistemas como eletrólitos sólido condutor de ions de oxigênio.

A força eletromotriz de uma célula galvânica com eletrólito sólido condutor iônico como também eletrônico é dada por (14).

$$E = (1 - t_{e1}) E_0 \quad (11)$$

onde:

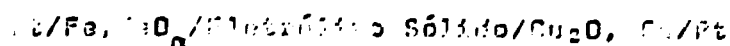
E = força eletromotriz medida

t_{e1} = nº de transporte eletrônico

E_0 = valor termodinâmico da força eletromotriz

A Eq. (11) mostra que o valor de $(1-t_{e1})$, percentagem de condutividade iônica do eletrólito, pode ser determinada medindo a força eletromotriz da célula e comparandola com o valor termodinâmico E_0 .

A célula galvânica que foi utilizada, pode ser representada da seguinte forma



Os resultados obtidos da força eletromotriz são apresentados

que o sistema composto de 85% de ZrO_2 e 15% CaO apresentava uma condutividade puramente iônica. O sistema ThO_2-CaO apresentou uma predominante condutividade eletrônica, sendo mais marcante no sistema CeO_2-MgO .

O sistema $ThO_2-Y_2O_3$ foi estudado por M.F.Lasker e Robert A. Rapp (15). Os sistemas compostos de 80 a 90% ThO_2 e 10 a 20% de Y_2O_3 foram considerados bons condutores iônicos.

2.1.4.2 - Estrutura do eletrólito sólido

Através de análise por difração de raio X foi observado que o sistema ZrO_2-CaO com 10 a 20% de CaO cristaliza-se com estrutura fluorita na temperatura de $1200^\circ C$ (16).

Na estrutura fluorita os cations estão dispostos num arranjo cúbico de fase centrada, interpenetrado por um retículo simples cúbico de anions.

Com a substituição dos ions tetravalentes de zirconio por ions divalente de cálcio, haverá a formação de vacâncias de oxigênio na estrutura fluorita, para que seja mantida a neutralidade elétrica do sistema.

A estrutura do oxido misto $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,05}$ é mostrada na Fig. 5.

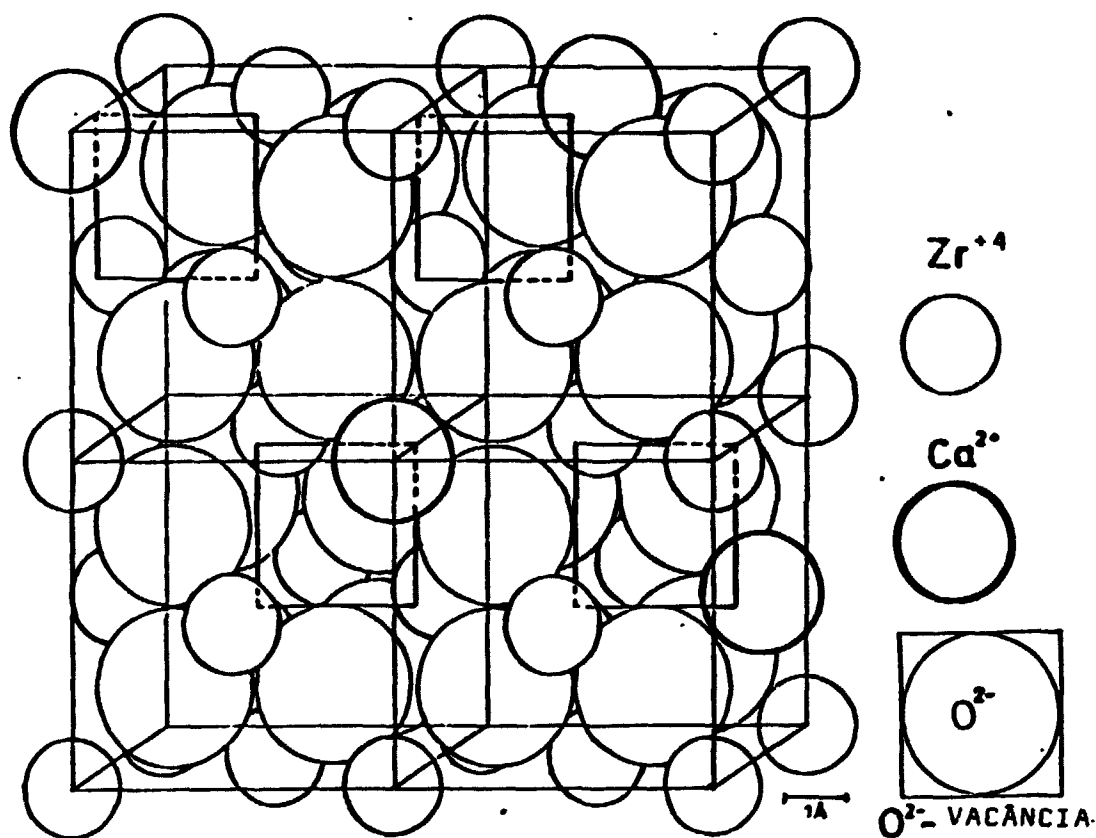


Fig. 5. Estrutura do Óxido misto $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$.

As altas temperaturas, $T \geq 600^{\circ}\text{C}$, estas vacâncias de oxigênio tornam-se móveis, tornando possível a condução de ions de oxigênio através do sistema (17).

Este óxido misto apresenta, do ponto de vista estrutural três importantes condições que justificam o seu uso como eletrólito sólido condutor de ions de oxigênio (18, 19):

1. A concentração de vacâncias de oxigênio é independente da temperatura, dependendo somente da proporção de cation estranho no sistema.
2. Às altas temperaturas as vacâncias de oxigênio estão estatisticamente distribuídas sobre as possíveis posições de oxigênio no cristal.

3. A estrutura fluorita, na qual o óxido misto cristaliza-se e apresenta buracos tetraédricos e também octaédricos, por onde os ions de oxigênio, relativamente grandes, apresentam melhor mobilidade.

2.1.4.3 - Intervalo de utilização do eletrólito sólido, dióxido de zirconio dopado com 15% de óxido de cálcio, como condutor de ions de oxigênio, com relação a pressão e a temperatura.

A condutividade iônica do eletrólito sólido depende somente da concentração de vacâncias de oxigênio, que é determinada pela percentagem de cations estranhos no eletrólito.

Na composição estequiométrica o óxido misto apresenta uma pressão parcial P_{O_2} definida. Quando a pressão do meio é muito maior ou muito menor que P_{O_2} , ions de oxigênio será incorporado ou excluído da estrutura do cristal, aparecendo uma condutividade eletrônica no eletrólito, tornando o número de transporte do ion menor que 1(um), como pode ser visto analisando a Eq. (2). Com isto a força eletromotriz medida será menor que a força eletromotriz termodinâmica. (Eq. 11), (20, 21).

Para o óxido misto $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$ o intervalo de pressão onde o número de transporte do ion pode ser considerado aproximadamente igual a 1(um) (21) será

$$10^{-20} \text{ atm} \ll P_{O_2} \ll 1 \text{ atm}$$

Em temperaturas abaixo de 600°C a re-

sistência do eletrólito a passagem de ions de oxigênio é grande, devido a baixa mobilidade das vacâncias de oxigênio.

Com o aumento da temperatura as vacâncias de oxigênio tornam-se móveis possibilitando a passagem dos ions de oxigênio através do eletrólito (17). O limite superior do intervalo de temperatura de utilização do eletrólito sólido em células galvânicas, é determinado pela estabilidade mecânica e permeabilidade gasosa do eletrólito.

Devido a estes fatos a utilização do eletrólito sólido $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{2,05}$ em células galvânicas se restringe ao intervalo de temperatura:

$$600 \leq T \text{ [}^{\circ}\text{C]} \leq 1500$$

CAPÍTULO III

3.1 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1.1 - Preparo do Óxido Misto

3.1.1.1 - Através da Reação de Estado Sólido

Os óxidos mistos de urânio e lantanídeo com a estequiometria de oxigênio desejada, podem ser preparados em uma ampola de quartzo, através da reação de estado sólido de quantidades correspondentes de UO_2 , recentemente reduzido, U_3O_8 e $Ln O_{1,5}$ secos.

Os óxidos foram pesados e triturados até a obtenção de uma mistura homogênea e colocados em um cadinho de platina, o qual encontrava-se em uma ampola de quartzo. A ampola foi então evacuada e a mistura aquecida para eliminar a umidade.

Para evitar o encolhimento ou quebra da ampola durante a reação, foi injetado argônio até uma pressão de 40 torr. A ampola foi então fechada e colocada no forno para a

reação, a temperatura de 1250°C . Depois de 4 semanas, tempo necessário para que seja atingido o equilíbrio da reação, as amostras foram bruscamente resfriadas em nitrogênio líquido, para que fosse mantida a estrutura formada a alta temperatura, em um estado metaestável, a temperatura ambiente.

3.1.1.2 - Através da precipitação do hidróxido misto

O preparo do estequiométrico óxido misto de urânio e lantanídeo do tipo LnUO_4 , pode ser feito por este método a partir de soluções equimolares de urânio e lantanídeo.

Quantidades correspondente de $\text{LaO}_{1,5}$ e U_3O_8 secos foram pesados e dissolvidos em ácido nítrico. As duas soluções obtidas foram misturadas e vagarosamente colocada em uma solução de amoníaco quente, livre de carbonato.

O hidróxido misto precipitado foi filtrado, secado, triturado e calcinado (em um cadinho de platina) na presença do ar, a temperatura de 1250°C , durante um dia. A amostra foi bruscamente retirada da zona quente permanecendo assim a estrutura formada, em um estado metaestável, a temperatura ambiente.

3.1.2 - Análise da Amostra por Difração de Raio-X

As amostras dos óxidos mistos, preparadas por ambos os métodos, foram analisados por difração de raio-X, para verificar se os mesmos apresentavam uma estrutura fluorite pura.

Nestas análises foi utilizado um difratômetro de raio-X, com uma radiação monocromática de Cu-K_α .

A amostra foi colocada em uma placa de acrílico com uma pequena quantidade de ouro, utilizado como padrão, sendo então fixada e analisada.

O ângulo 2θ em que ocorre a reflexão pode ser lido diretamente no papel registrador, pela posição do pico formado. Com o valor do ângulo 2θ é calculado a constante da célula (22).

3.1.3 - Análise Química da Amostra

A análise química da amostra foi necessária para verificar se o óxido misto obtido apresentava a composição desejada. O método utilizado nesta análise foi a titulação cerimétrica e ferrométrica. Com o primeiro método foi determinado a quantidade total de urânio na amostra, e com o segundo a percentagem de urânio +4, tornando possível a determinação da estequiometria do oxigênio na amostra.

3.1.3.1 - Determinação da quantidade total de urânio

Para a determinação da quantidade total de urânio na amostra, foi dissolvida 10 a 20 mg do óxido misto em ácido sulfúrico diluído, e o urânio +6 reduzido a +4. A solução foi então titulada com uma solução $10^{-2}M$ de sulfato de cério, usando ferroína como indicador.

A reação que ocorre durante a titulação será:



Com a determinação do volume gasto de sulfato de cério na titulação foi determinado a quantidade de urânio na amostra.

3.1.3.2 - Determinação da estequiometria do oxigênio

Conhecendo o grau de oxidação formal do urânio no óxido misto, e sabendo-se que o grau de oxidação dos lantanídeos é +3 e do oxigênio -2, é possível determinar a estequiometria do oxigênio.

O grau de oxidação formal do urânio é calculado pela percentagem de urânio +4 e urânio +6 no óxido misto.

A fim de determinar a quantidade de urânio +4 na amostra, foi dissolvido 30 a 40 mg do óxido misto, com sulfato de cério 10^{-2} M em excesso, a temperatura de 50°C . Assim todo urânio +4 existente na amostra foi oxidado a +6 pelos ions de cério. A quantidade de ions de Ce^{+4} restante na solução foi determinada titulando a solução com $\text{FeSO}_4, 10^{-2}$ M, com ferroína como indicador.

Reação que ocorre durante a titulação será:



A partir da quantidade de sulfato de cério utilizada na dissolução da amostra e da quantidade em excesso (que é determinada pela quantidade de FeSO_4 ²gasta na titulação) foi calculada a quantidade de Ce^{+4} que oxidou o urânio +4 e conseqüentemente a quantidade de urânio +4 na amostra. Com a quantidade total de urânio na amostra e a quantidade de urânio

+4 foram determinadas as percentagens de urânio +4 e urânio +6.

3.1.4 - Arranjo Experimental da análise eletroquímica

A parte principal do arranjo experimental é a célula galvânica. A descrição da construção desta célula pode ser vista no próximo item. O esquema do arranjo experimental é mostrado na Fig. 6.

As altas temperaturas necessárias para a realização do experimento foi obtida em um forno cilíndrico, tendo como zona quente um cilindro de carboneto de silício, com passagem direta de corrente. A temperatura máxima obtida neste forno é de 1300°C .

Através de um reostato a temperatura do forno foi mantida constante em $\pm 1^{\circ}\text{C}$. A medida da temperatura foi feita com um termoelemento do tipo PtRh - Pt protegido com um cilindro de cerâmica. Este termoelemento foi acoplado a célula galvânica com a junção dos fios de PtRh e Pt na mesma posição do óxido misto a ser analisado.

Um sistema de programação de temperatura e tempo foi anexado ao arranjo, tornando possível o funcionamento automático do experimento.

A força eletromotriz da célula foi medida com uma precisão de ± 1 mV, utilizando um voltmetro com resistência interna de $5 \times 10^{12} \Omega$. A alta resistência do voltmetro impede a passagem de corrente através da célula, sendo medido para cada temperatura a força eletromotriz reversível.

Também foram anexados ao arranjo experimental dois plotadores, onde a temperatura e a força eletromo

triz foram continuamente plotadas.

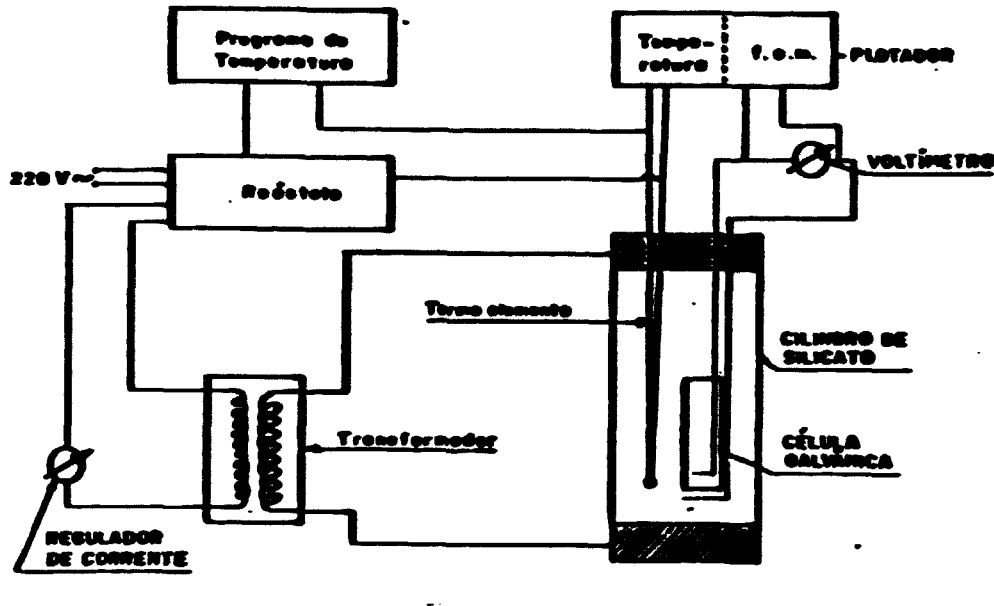


Fig. 6: Esquema do arranjo experimental

3.1.5 - Construção da Célula Galvânica

Neste experimento foi utilizado dois tipos de células galvânicas, as quais podem ser representada da seguinte forma:



Eletrodo de Referência
Eletrolito Sólido
Eletrodo de Medida

3.1.5.1 - Célula Galvânica Tipo I

O esquema desta célula é mostrado na

Fig. 7.0 eletrólito sólido apresenta-se na forma de um cilindro com 30cm de comprimento, 8mm de diametro interno, 2mm de espesura e fechado em uma das extremidades.

O óxido misto a ser analisado foi colocado no fundo do cilindro, até uma altura de aproximadamente 5mm, e mantido sob pressão por um bastão de quartzo com 7mm de diametro, 35cm de comprimento e um orifício de 1mm de diametro.

Um fio de platina com uma das extremidades em forma de espiral foi colocado em contacto com a substância, passando então pelo orifício do bastão de quartzo para o exterior.

O cilindro de eletrólito e o bastão de quartzo foram ligados por uma borracha e o orifício do bastão de quartzo fechado com araldite, sendo assim o óxido misto isolado do meio.

Um outro fio de platina com uma das extremidades em forma de espiral foi fixada na parte externa do cilindro de eletrólito e banhado com um fluxo de ar.

Os fios de platina foram revestidos com tubos de cerâmica e a sua função é manter um contacto elétrico entre os dois eletrodos.

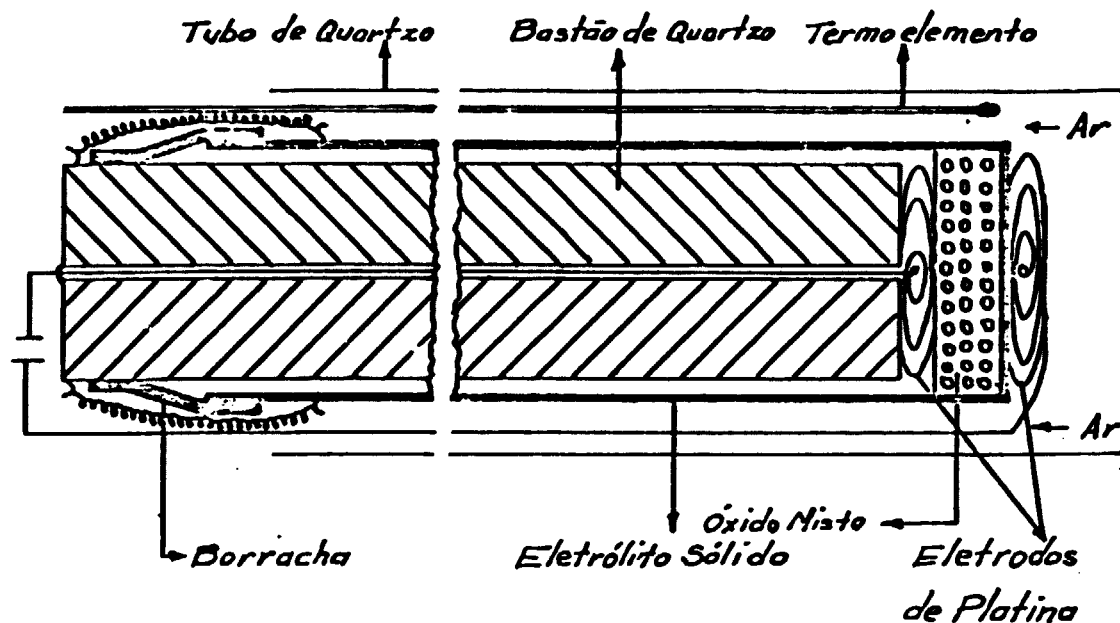


Fig. 7: Esquema da Célula Galvânica Tipo I

3.1.5.2 - Célula Galvânica Tipo II

Este tipo de célula foi desenvolvido nos trabalhos de U. Lott (23) e seu esquema é mostrado na Fig. 8.

Nesta célula o eletrólito apresenta-se na mesma forma que na célula do tipo I, porém com 15mm de comprimento.

A amostra foi colocado no fundo do cilindro até aproximadamente 5mm de altura, e um fio de platina com uma das extremidades em forma de espiral foi colocada em contacto com a substância, sendo colocado em cima um tablete de

eletrólito sólido. O espaço livre entre o tablete e as paredes do cilindro foi preenchido com eletrólito sólido pulverizado. Sobre o tablete de eletrólito foi colocado um cilindro de óxido de alumínio com 5mm de diâmetro externo e 30cm de comprimento cortado a certa altura, sendo a junção feita por um bastão de quartzo.

O espaço vazio entre o cilindro de eletrólito e o cilindro de óxido de alumínio foi preenchido com vidro pulverizado tipo AR que funde-se a alta temperatura isolando o óxido misto do meio.

Da mesma forma que na célula do tipo I, um fio de platina com uma extremidade em forma de espiral foi colocado na parte externa do cilindro de eletrólito, e banhado com um fluxo de ar.

O cilindro de óxido de alumínio foi presionado com o uso de molas, sendo obtido um melhor contacto na célula.

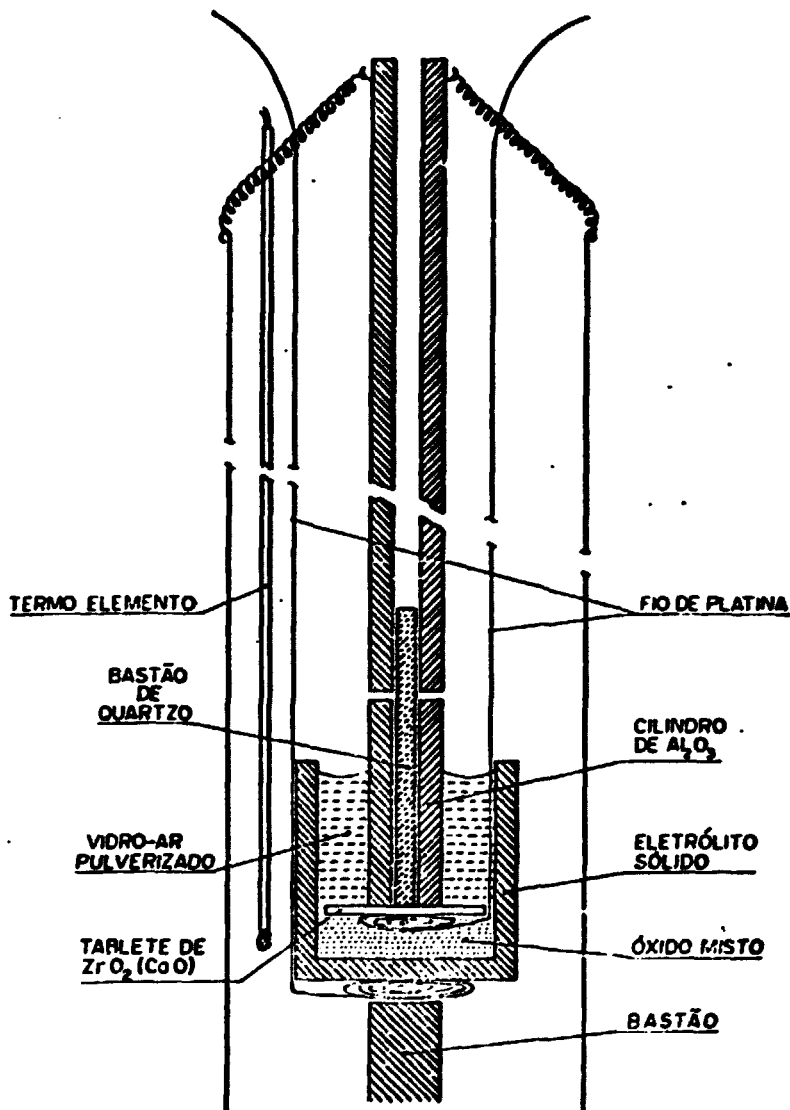


Fig. 8 : Esquema da Célula Galvânica tipo II

O arranjo da célula galvânica tendo como eletrodo de referência a mistura Fe, FeO_{α} , foi feito construindo uma meia célula igual a do tipo I, sendo colocado a mistura de Fe, FeO_{α} no lugar do óxido misto. Esta meia célula foi acoplada a meia célula do óxido misto do tipo I ou II pelas ba-

ses. Uma mistura de eletrólito pulverizado e glicerina foi colocado na junção das duas bases, para que seja obtido um melhor contacto entre os cilindros de eletrólito das duas meias células. As medidas com esta célula foram feitas em uma atmosfera de argônio.

3.1.6 - Medidas Eletroquímicas

A célula galvânica construída foi testada analisando os sistemas Fe, FeO_α e Ni, NiO, no intervalo de temperatura $800 \leq T [^{\circ}\text{C}] \leq 1200$. Com as forças eletromotrizes medidas foram calculadas as energias livres padrão de formação destes óxidos, e comparadas com os valores encontrados na literatura (13).

As medidas eletroquímicas foram feitas com os dois tipos de células sendo o ar utilizado como eletrodo de referência. Algumas medidas de controle foram feitas usando a mistura Fe, FeO_α como eletrodo de referência.

A célula galvânica foi colocada no forno e depois de feita as ligações dos eletrodos de platina e do termoelemento, a temperatura foi elevada a 700^oC e mantida constante até que a força eletromotriz estabilizasse. A força eletromotriz foi medida e a temperatura elevada de 30 a 50^oC. Este procedimento foi repetido até a temperatura de 1250^oC e depois de 1250^oC a 700^oC.

Com a célula do tipo II foi necessário isolar o sistema antes de começar o experimento. A célula foi colocada no forno, em uma atmosfera de argônio, para evitar a oxidação da amostra, e então a temperatura foi bruscamente elevada a 1000^oC, onde o vidro funde-se formando um líquido impermeável, isolando o sistema do meio. Depois disto o fluxo de argônio foi substituído por um fluxo de ar, a temperatura decrescida para 700^oC e a

nálise realizada como descrita anteriormente.

Devido a diferença do coeficiente de dilatação do vidro e do eletrólito sólido, durante o resfriamento desta célula aparece fissuras no cilindro de eletrólito não sendo mais possível continuar as medidas. Por isto durante o experimento a temperatura não pode assumir valores menores que 600°C .

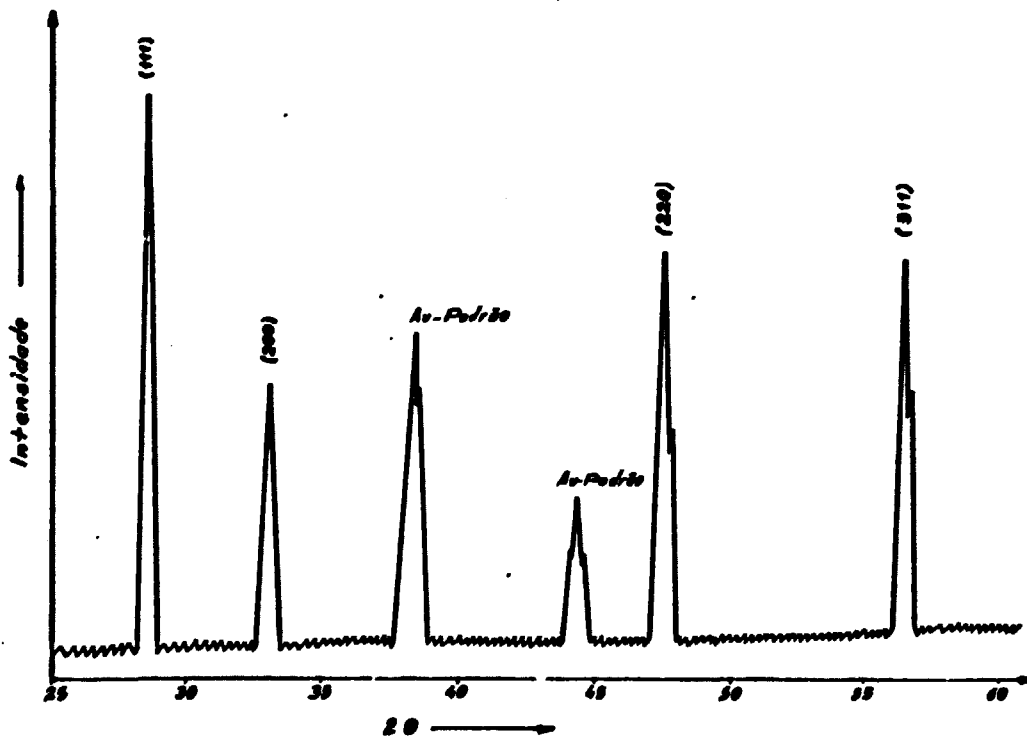
Para testar a reprodutibilidade dos resultados, cada óxido foi analisado 4 a 5 vezes, com diferentes células, e com o aumento e decrescimo da temperatura.

CAPÍTULO IV

4.1 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1.1 - Estrutura dos óxidos mistos preparados e estequiometria do oxigênio

Através da análise por difração de raio-X foi verificado que os óxidos mistos do tipo LnUO_x , ($\text{Ln}=\text{Lu}, \text{Dy}, \text{Gd}$) preparados a temperatura de 1250°C apresentavam uma estrutura fluorita pura. O registro do difratômetro de raio X obtido para o Gd UO_x , é mostrado na Fig. 9.



A determinação da estequiometria do oxigênio no óxido misto a ser analisado pelo método eletroquímico, tornou-se necessária devido a dependência do potencial químico, e conseqüentemente da força eletromotriz medida, com relação a estequiometria do oxigênio na região monofásica (veja Fig. 3). Análises eletroquímicas realizadas nos óxidos mistos $\text{La}_{0,95}\text{U}_{0,05}\text{O}_{2,99}$ e $\text{La}_{0,95}\text{U}_{0,05}\text{O}_{2,10}$, com uma variação na estequiometria do oxigênio $\Delta X=0,01$ foi obtido a temperatura de 1000°C uma diferença na força eletromotriz de 21mV, o que corresponde a um erro na energia livre de $\pm 8\text{kJ/mol}$ (7).

A estequiometria do oxigênio nos óxidos mistos LnUO_x ($\text{Ln}=\text{Lu,Dy,Gd}$) foi determinada através de análise química e os resultados obtidos são mostrados na Tab. 1.

Tab. 1: Valor de X em Ln UO_x para $\text{Ln}=\text{Lu,Dy,Gd}$

ÓXIDO MISTO	X EM LnUO_x
LuUO_x	3,998
DyUO_x	3,996
GdUO_x	4,003

4.1.2 - Determinação da Energia Livre Molar Padrão de Formação do FeO_α e NiO

O arranjo da célula galvânica construída para a realização deste trabalho, foi testada analisando os sistemas Fe , FeO_α e Ni , NiO_α e determinando a energia livre molar padrão de formação dos óxidos FeO_α e NiO , no intervalo de temperatura $800 \leq T [^{\circ}\text{C}] \leq 1200$, e comparando com os valores encontrados na literatura, como pode ser visto na Tab. 2.

Através da força eletromotriz medida com relação ao ar foi calculado a energia livre molar padrão de formação dos óxidos utilizando as Eq. 9 e 5. Neste caso o valor de z na Eq. 5 foi igual a 2 e o valor de $\Delta_F G^\circ$ foi obtido por mol de óxido formado.

Tab. 2 Comparação dos valores da energia livre molar de formação dos óxidos FeO_α e NiO calculados e os da literatura no intervalo de temperatura $800 \leq T [^\circ C] \leq 1200$

OXIDO	TEMPERATURA °C	E [mV] (medido)	$\Delta_F G^\circ$ [kJ/mol] (calculado)	$\Delta_F G^\circ$ [kJ/mol] (literatura)
FeO_α	800	966	- 193,4	- 194,6
	1000	891	- 180,2	- 181,6
	1100	853	- 173,5	- 175,0
	1200	816	- 167,0	- 168,4
NiO	800	708	- 143,3	- 144,1
	1000	609	- 125,8	- 127,3
	1200	508	- 108,7	- 110,2

4.1.3 - Determinação das propriedades termodinâmicas e limite de estabilidade da estrutura fluorita do óxido misto $DyUO_4$

Com os valores da força eletromotriz medida como função da temperatura, nas análises do óxido misto de urânio e lantanídeo $DyUO_4$, foi obtida a melhor reta que se ajustava aos pontos, utilizando o "método dos mínimos quadrados". Com estes

valores foram calculadas as energias livres molares padrão de solução do oxigênio, utilizando as Eq. 9 e 5. Neste caso o valor de z na Eq. 5 foi igual a 4, e o $\Delta_s G^0$ calculado será a variação de energia livre para a solução de um mol de oxigênio em uma quantidade infinita do óxido misto.

Os valores de $\Delta_s G^0$ obtido foram plotados versus a temperatura, juntamente com alguns valores de $\Delta_s G^0$ calculados com os valores da força eletromotriz medida, para que seja observado a dispersão dos valores experimentais. O gráfico é mostrado

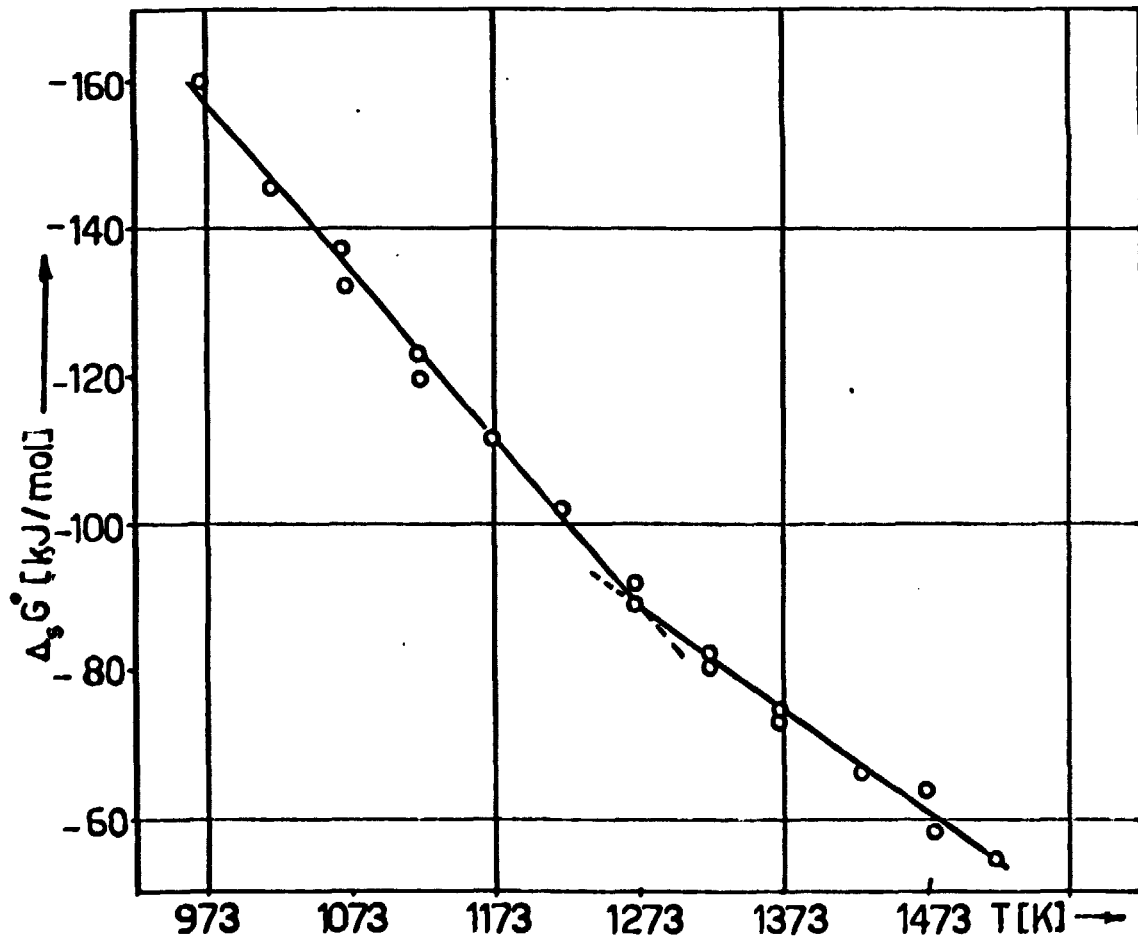


Fig. 9-Dependência da energia livre molar padrão de solução $\Delta_s G^0(O_2)$ para o $DyUO_4$ com relação a temperatura.

A temperatura de 1005°C ocorre uma mudança na inclinação da reta, e conseqüentemente em $\Delta_s S^0$, indicando uma mudança de fase no sistema. Em temperaturas abaixo de 1005°C a estrutura fluorita torna-se instável havendo a formação de uma região bifásica formada pela fase fluorita mais estável, com maior percentagem de lantanídeo, e a fase ortorrômbica β - U_3O_8 . O tipo de fase existente na região bifásica foi determinado através de análise por difração de raio-X em trabalhos anteriores (3, 4, 5, 6).

O valor da entropia molar padrão de solução foi determinado pela inclinação da reta obtida no gráfico $\Delta_s G^0$ X T, desde quando as medidas foram feitas a pressão constante e

$$\left(\frac{\partial \Delta_s G^0}{\partial T}\right)_P = \Delta_s S^0$$

Através das Eq. 7 e 6 foram calculadas a entalpia molar padrão de solução e a pressão parcial do oxigênio no óxido misto.

Os valores das grandezas termodinâmicas para o óxido misto $DyUO_4$, foram listados na Tab. 3.

Baseado na Eq. 7 foi determinado uma equação que permite calcular $\Delta_s G^0$ como função da temperatura nas diferentes regiões de fase, substituindo os valores de $\Delta_s H^0$ e $\Delta_s S^0$

Assim:

$$\Delta_s G^0 \text{ [kJ/mol]} = -380,2 + 229 \times 10^{-3} T \text{ para } 973 \leq T \text{ [K]} \leq 1278$$

$$\text{e } \Delta_s G^0 \text{ [kJ/mol]} = -265,5 + 139 \times 10^{-3} T \text{ para } 1278 \leq T \text{ [K]} \leq 1523$$

4.1.4 - Determinação das propriedades termodinâmicas e limite de estabilidade da estrutura fluorita dos óxidos mistos $LuUO_4$ e $GdUO_4$.

A energia livre molar padrão de solução de oxigênio nestes óxidos mistos foram calculados como citado no item anterior e plotados versus a temperatura como mostrado na Fig. 10.

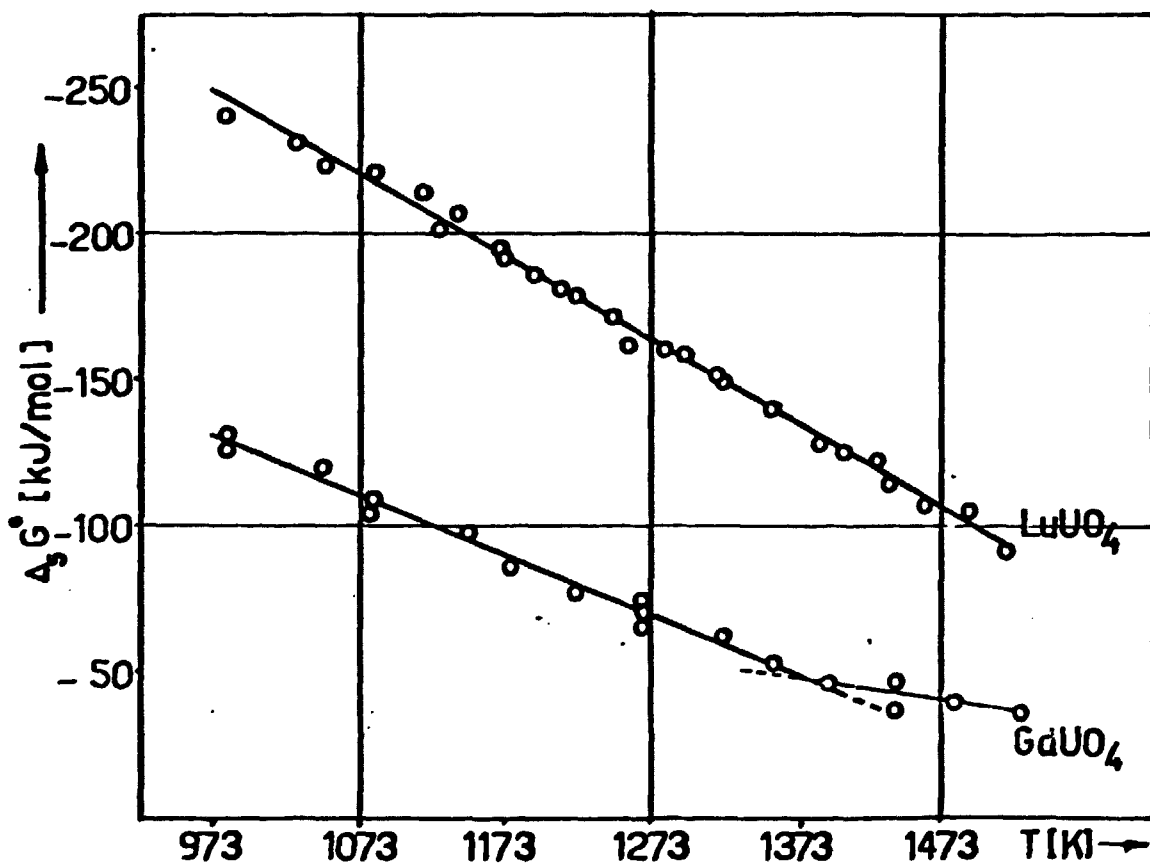


Fig. 10-Dependência da energia livre molar padrão de solução $\Delta_s G^\circ(\text{O}_2)$ para o LuUO_4 e o GdUO_4 com relação a temperatura

Para o óxido misto LuUO_4 , não foi observado mudança na inclinação da reta, no intervalo de temperatura analisada.

do, o que significa que a estrutura fluorita do LuUO₂ permanece estável até a temperatura de 700°C.

Os valores das grandezas termodinâmicas para o LuUO₂ foram listados na Tab. 4.

A equação de $\Delta_s G^0$ como função da temperatura será:

$$\Delta_s G^0 \text{ [kJ/mol]} = -525,0 + 284 \times 10^{-3} T \text{ para } 973 \leq T \text{ [K]} \leq 1523$$

Para o óxido misto GdUO₂, houve uma variação na inclinação da reta a temperatura de 1110°C, indicando uma mudança de fase no sistema. Em temperaturas abaixo de 1110°C a estrutura fluorita do GdUO₂ torna-se instável havendo a formação de uma região bifásica formada pela fase fluorita mais estável, com maior percentagem de gadolínio, e a fase ortorrômbica $\beta\text{U}_2\text{O}_7$.

As grandezas termodinâmicas para o GdUO₂ são listados na Tab. 5.

A equação de $\Delta_s G^0(\text{O}_2)$ como função da temperatura nas diferentes regiões de fase será:

$$\Delta_s G^0 \text{ [kJ/mol]} = -334,6 + 208 \times 10^{-3} T \text{ para } 973 \leq T \text{ [K]} \leq 1383$$

$$\text{e } \Delta_s G^0 \text{ [kJ/mol]} = -158,0 + 80 \times 10^{-3} T \text{ para } 1383 \leq T \text{ [K]} \leq 1523$$

Tabela 3: Listagem das propriedades termodinâmicas para a solução de oxigênio em DyUO₆ no intervalo de temperatura $1073 \leq T [K] \leq 1473$.

T [K]	E [mV]	E ⁰ [mV]	$\Delta_s G^0$ [kJ/mol]	$\Delta_s S^0$ [kJ/K.mol]	$\Delta_s H^0$ [kJ/mol]	P _{O₂} [atm]
1073	320,0	356,1	-137,4	-0,229	-380,2	$2,04 \times 10^{-7}$
1123	281,0	318,8	-123,0	-0,229	-380,2	$1,89 \times 10^{-6}$
1173	249,0	288,4	-111,3	-0,229	-380,2	$1,10 \times 10^{-5}$
1223	222,0	263,1	-101,6	-0,229	-380,2	$4,60 \times 10^{-5}$
1273	187,0	229,8	-88,7	-0,229	-380,2	$2,30 \times 10^{-4}$
1323	169,0	213,5	-82,4	-0,139	-265,5	$5,58 \times 10^{-4}$
1375	147,0	193,2	-74,6	-0,139	-265,5	$1,46 \times 10^{-3}$
1428	133,0	181,0	-69,9	-0,139	-265,5	$2,78 \times 10^{-3}$
1473	115,0	164,5	-63,5	-0,139	-265,5	$5,60 \times 10^{-3}$

Tabela 4: Listagem das propriedades termodinâmicas para a solução de oxigênio em LuUO_4 , no intervalo de temperatura $1073 \leq T[\text{K}] \leq 1473$.

$T[\text{K}]$	$E[\text{mV}]$	$E^0[\text{mV}]$	$\Delta_s G^0[\text{kJ/mol}]$	$\Delta_s S^0[\text{kJ/K.mol}]$	$\Delta_s H^0[\text{kJ/mol}]$	$P_{\text{O}_2} [\text{atm}]$
1073	543,5	579,6	-223,7	-0,284	-525,8	$1,29 \times 10^{-11}$
1123	503,0	540,8	-208,7	-0,284	-525,8	$1,96 \times 10^{-10}$
1173	462,5	501,9	-193,7	-0,284	-525,8	$2,36 \times 10^{-9}$
1223	422,0	463,1	-178,8	-0,284	-525,8	$2,32 \times 10^{-8}$
1275	381,0	423,8	-163,6	-0,284	-525,8	$1,94 \times 10^{-7}$
1323	341,0	385,5	-148,8	-0,284	-525,8	$1,34 \times 10^{-6}$
1373	300,0	346,2	-133,6	-0,284	-525,8	$8,26 \times 10^{-6}$
1423	259,0	306,8	-118,4	-0,284	-525,8	$4,49 \times 10^{-5}$
1473	219,0	268,5	-103,6	-0,284	-525,8	$2,11 \times 10^{-4}$

Tabela 5: Listagem das propriedades termodinâmicas para a solução de oxigênio em GdUD₆ no intervalo de temperatura $1073 \leq T [K] < 1473$.

T [K]	E [mV]	E ⁰ [mV]	$\Delta_s G^0$ [kJ/mol]	$\Delta_s S^0$ [kJ/K.mol]	$\Delta_s H^0$ [kJ/mol]	P _{O₂} [atm]
1073	254,5	290,6	-112,2	-0,208	-334,6	$3,47 \times 10^{-6}$
1123	225,5	263,3	-101,6	-0,208	-334,6	$1,88 \times 10^{-5}$
1173	197,0	236,4	-91,3	-0,208	-334,6	$8,64 \times 10^{-5}$
1223	168,0	209,1	-80,7	-0,208	-334,6	$3,57 \times 10^{-4}$
1273	139,0	181,8	-70,2	-0,208	-334,6	$1,32 \times 10^{-3}$
1323	110,5	155,0	-59,8	-0,208	-334,6	$4,35 \times 10^{-3}$
1373	81,5	127,7	-49,3	-0,208	-334,6	$1,33 \times 10^{-2}$
1423	67,0	114,8	-44,3	-0,080	-158,0	$2,36 \times 10^{-2}$
1473	55,0	104,5	-40,3	-0,080	-158,0	$3,71 \times 10^{-2}$

CONCLUSÕES

Através do método eletroquímico descrito neste trabalho foi determinado o limite de estabilidade da estrutura fluorita dos óxidos mistos de urânio e lantanídeo do tipo LnUO_4 ($\text{Ln} = \text{Lu}, \text{Dy}, \text{Gd}$). Ao mesmo tempo foi também determinado as grandezas termodinâmicas para a solubilidade do oxigênio nestes óxidos, no intervalo de temperatura $700 \leq T [^\circ\text{C}] \leq 1200$.

Os óxidos mistos DyUO_4 e GdUO_4 apresentam uma estrutura fluorita estável até a temperatura de 1005°C e 1110°C respectivamente. Em temperaturas mais baixas a estrutura fluorita torna-se instável havendo a formação de uma região bifásica formada por uma fase fluorita mais estável, com maior percentagem de lantanídeo, e uma fase ortorrômbica $\beta\text{-U}_3\text{O}_8$.

O óxido LuUO_4 apresenta uma estrutura fluorita estável até a temperatura de 700°C podendo ocorrer uma mudança de fase em temperaturas mais baixas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. W. G. Jocher - Das Elektrochemische - und Hochtemperatur - Verhalten von Uran - Lanthaniden - Mischoxiden KfK - Alemanha Ocidental - Março (1978).
2. U. Wichmann - Dissertation Universität Karlsruhe (1974)
3. I. B. Alleluia - Dissertation Universität Karlsruhe (1979)
4. U. Wichmann - Das Ternare system UD_2 - UO_3 - $LuO_{1,5}$ -Diplomarbeit (1971)
5. U. Sriyotha - Kernforschungszentrum Karlsruhe-737 (1968)
6. C. Keller - Gmelin - Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungsband C3 "Ternare und Polynare Oxide" (1976)
7. E. Stedlbauer - Thermodynamische Untersuchungen zur Löslichkeit von Sauerstoff in ternären Metall - Uran - Oxiden mit Hilfe galvanischer Festkörperketten KfK - Alemanha Ocidental (1972)
8. K. Kiukkola, C. Wagner - J. Electrochem. Soc. vol. 104, pg 308 (1957)

9. K. Kiukkola; C. Wagner - J. Electrochem. Soc. Vol. 104 pg 379
(1957)
10. Wagner, C. - Z. phys. Chem. (B) vol. 21 pg 42 (1933)
11. C. W. Castellan - Físico-Química, INC, vol I (1958)
12. Dr. Phil Max Hansen - Constitution of Binary Alloys - McGraw
Hill Book Company
13. D. Barin, O. Knacke - Thermochemical Properties of Inorganic
Substances pg. 654, Springer Verlag,
Berlin, Heidelberg, New York, Verlag
Stahleisen GmbH, Dusseldorf (1973)
14. S. F. Pal'guev and A. D. Neumin - Study of the type of
conductivity of solid oxides
by measurements of electromotiv
force - Electrochemistry of
Molten and Solid Electrolytes
vol 1
15. M.F. Lasker and Robert A.Rapp - Mixed Conduction in ThO_2 and
 $\text{ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ solutions - Zeitschrift
fur Physikalische chemie Neue
Folge Bd.49 5.198-221 (1966)
16. F.Hund - Die Fluoritphase im system $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ - Z. Elektrochem
angew physik. Chem. vol 55 (1951)
17. Werner Weppner - Bild der Wissenschaft vol 10 pg. 64 (1975)
18. C. Wagner, W.Schottky - Z. Phys. Chem. (B) vol 11=pg.163 (1930)

19. H. H. Mobius - Z. Chem. vol 2 pg 100 (1962)
20. L. Hellwig - Dissertation Universitat Karlsruhe (1970)
21. C. C. H. Steele, G.B. Alccok - Trans. Met. Soc. AIME vol 233
pg 1359 (1965)
22. Dana - Hurlbut - Manual de Mineralogia vol 1
23. U. Lott - Kernforschungszentrum Karlsruhe (1968)