

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

PREPARAÇÃO E OBTENÇÃO DE HIDRETO DE URÂNIO

Maria Sílvia Gorski, Miriam Gonçalves, Armando Mirage e Wanderley Lima

PUBLICAÇÃO IPEN 71

AGOSTO/1985

SÃO PAULO

ISSN 0101-3084

PUBLICAÇÃO IPEN 71

AGOSTO/1985

PREPARAÇÃO E OBTENÇÃO DE HIDRETO DE URÂNIO

Maria Silvia Gorski, Miriam Gonçalves, Armando Mirage e Wanderley Lima

DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS

CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - BRASIL

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B11.20

ISOTOPE RATIO
MASS SPECTROSCOPY
URANIUM HYDRIDES

PREPARAÇÃO E OBTENÇÃO DE HIDRETO DE URÂNIO

Maria Silvia Gorski, Miriam Gonçalves, Armando Mirage e Wanderley Lima

RESUMO

Descrevemos no trabalho uma técnica desenvolvida para a obtenção de hidreto de urânio a partir da reação direta de urânio metálico com hidrogênio. O UH_3 é um composto que, por aquecimento a 400°C , libera o hidrogênio, tornando-se urânio ativado que reage com quaisquer substâncias gasosa, exceto gases nobres, constituindo-se desta forma num coletor eficiente das impurezas liberadas durante a operação de tubos de descarga, lâmpadas espectroscópicas, etc. . . .

METHOD FOR PREPARATION OF URANIUM HYDRIDE

ABSTRACT

A method for preparation of Uranium Hydride starting from Hydrogen and Uranium is described. In the temperature range of 250° up to 350°C , and pressures above 10 torr, Hydrogen reacts smoothly with Uranium turnings forming a fine black or dark gray powder (UH_3). Samples containing a significant amount of oxides show a delay before the reaction begins.

I. INTRODUÇÃO

No desenvolvimento de fonte de vapor de urânio por evaporação catódica surgiram dificuldades operacionais devido a possíveis contaminações da atmosfera de forno (Ar U). Em nosso caso, é desejável que as impurezas sejam eliminadas na maior quantidade possível.

Dieke et al^(1, 2, 3) baseando-se nos trabalhos desenvolvidos por investigadores do grupo Iowa State College⁽⁴⁾ que descrevem a preparação e propriedades do hidreto de urânio, utilizaram o urânio ativado à 400°C , altamente reativo. Os sucessos obtidos neste método para purificação de gases levou-nos a considerar a possibilidade de obtermos o UH_3 e o utilizarmos para limpeza do forno.

II. PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DO UH_3

O hidreto de urânio normalmente apresenta-se na forma de um pó preto bem fino, porém, conforme o método de preparação, pode apresentar-se também na cor castanho ou como cristais longos de até 6 mm de comprimento, quando preparado sob pressão de aproximadamente 126 atm⁽⁴⁾.

A natureza pirofórica⁽⁵⁾ do hidreto de urânio exige que seu manuseio seja feito com cuidado e sua transferência em atmosfera de gases neutros para evitar ignição. Esta transferência deve ser feita no próprio recipiente a ser usado, evitando-se agitações.

Dentre os solventes mais comuns, a água reage com UH_3 segundo:



onde, para grandes quantidades de hidreto, a água deve ser administrada gota a gota, pois pequenas quantidades de calor são geradas e a admissão de água de uma só vez chega a provocar uma violenta reação podendo quebrar o tubo de reação.

Ácido hidrocloreto diluído ou concentrado, reage suavemente com o hidreto mesmo a quente, o que é um contraste com o urânio metálico, que é atacado rapidamente pelo ácido. Similar reação com HCl ocorre com ácido sulfúrico diluído, perclórico ou fosfórico, ao passo que o ácido nítrico ataca violentamente o hidreto, especialmente quando concentrado, formando nitrato de urânio.

Obtenção de UH_3

Estudos de formação de UH_3 tiveram início em 1943^(4, 5). Antes disso, em 1931, Driggs⁽⁶⁾ obteve o hidreto quando tratou o metal urânio em pó, preparado eletroliticamente a $(200 - 225)^\circ\text{C}$ sob atmosfera de hidrogênio. Ele verificou que a reação era exotérmica.

Considerando-se a literatura disponível para a reação de:



os seguintes parâmetros devem ser considerados quanto ao estado do urânio metálico (formato, quantidade, limpeza), pressão do hidrogênio e controle da temperatura:

1. Sob pressão atmosférica a razão da reação do hidrogênio puro com urânio sólido está entre 230°C e 260°C , diminuindo acima de 260°C . Uma vez iniciada a reação neste intervalo, ela continua mesmo quando a temperatura diminui a 150°C . Isto ocorre devido a reação ser exotérmica.

2. Quando se trata de grandes quantidades de urânio em pó, a razão de reação fica limitada pela razão do calor de condução de massa reagente.

3. A razão de reação a qualquer temperatura aumenta com a pressão de H_2 .

4. A altas pressões, as temperaturas de reação são mais baixas, chegando a 130°C quando a 126 atm.

5. A presença de uma camada de óxido no metal de urânio ocasiona uma demora que pode ser grande para o início da reação, da mesma forma que a contaminação de oxigênio no hidrogênio.

6. As pressões de dissociação do hidreto como função da temperatura são:

$$\log p = 9,28 - \frac{4500}{T} \text{ com } p \text{ em mmHg e temperatura em graus absolutos.}$$

Baseado nesses fatores, realizamos duas experiências de obtenção de UH_3 ; usando fragmentos pequeninos de urânio metálico puro (amostra 1), já utilizados no projeto⁽⁷⁾ e a partir de aparas de urânio metálico procedente da Metalurgia do IPEN (amostra 2).

III. PARTE EXPERIMENTAL

1. Análise das amostras de urânio metálico

Inicialmente foram realizadas algumas análises com as amostras disponíveis. A primeira foi uma análise espectrográfica semiquantitativa, através de um espectrograma. Trata-se de uma chapa fotográfica impressionada pelas raias espectrais dos metais contidos na amostra queimada pela ação de um arco ou descarga.

O resultado desta análise acusa que nenhuma destas amostras é nuclearmente pura. Esses metais são normalmente encontrados em amostras de urânio natural. A quantidade de Mg encontrada na amostra 2 fez com que desconfiássemos tratar-se de urânio metálico reduzido a partir de óxidos de urânio e o $Cu > 51$ pode ser explicado pelos cadinhos da Metalurgia.

Tabela I

Análise Espectrográfica Semiquantitativa – IPEN/APE

AMOSTRA 1		AMOSTRA 2	
ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (ppm)	ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO (ppm)
Si	260	Si	66
Al	60	Al	30
Mn	54	Mn	12
Mg	< 2	Mg	20
Pb	6	Pb	6
Sn	< 1 N. D.	Sn	< 1 N. D.
Bi	1	Bi	< 1 N. D.
V	3	V	< 3 N. D.
Cu	51	Cu	> 51
Cd	0,1	Cd	0,1
B	5,2	B	5,2
P	< 25 N. D.	P	< 25 N. D.
Fe	220	Fe	36
Cr	24	Cr	8
Ni	110	Ni	12
Mo	21	Mo	< 3
Zn	< 20	Zn	20

N. D. – Não Detetada.

Análise residual de gases: H_2 , N_2 , O_2 , foi feita no equipamento Evolograph – VH-9 no laboratório de espectrometria de massa IPEN/APE. Neste equipamento, os cacos de grafite, onde as amostras são colocadas, são aquecidas a altas temperaturas em alto vácuo e estas entram automaticamente nos cadinhos através de uma antecâmara que também é evacuada. Duas séries de análises foram feitas: a $1100^\circ C$ (alta corrente por 4 minutos), temperatura indicada para verificação de gases oclusos no urânio metálico e a $2300^\circ C$, temperatura de fusão do óxido de urânio.

Tabela II

Análise de H_2 , N_2 , O_2 .

COMPOSTO FÓRMULA MOLECULAR	AQUECIMENTO À $1100^\circ C$		AQUECIMENTO À $2300^\circ C$	
	AMOSTRA 1 CONCENTRAÇÃO ppm	AMOSTRA 2 CONCENTRAÇÃO ppm	AMOSTRA 1 CONCENTRAÇÃO ppm	AMOSTRA 2 CONCENTRAÇÃO ppm
H_2	1,3	3,1	8,3	12,5
N_2	185,0	84,4	129,9	202,9
O_2	N. P.	N. P.	67,0	520,5

N. P. – Não Presente.

A 3ª e última análise foi a análise isotópica por espectrometria de massa IPEN/APE. Esta análise mostrou uma razão isotópica $R_{235/238}$ de 0,0044 para a amostra 2, que indica tratar-se de urânio empobrecido.

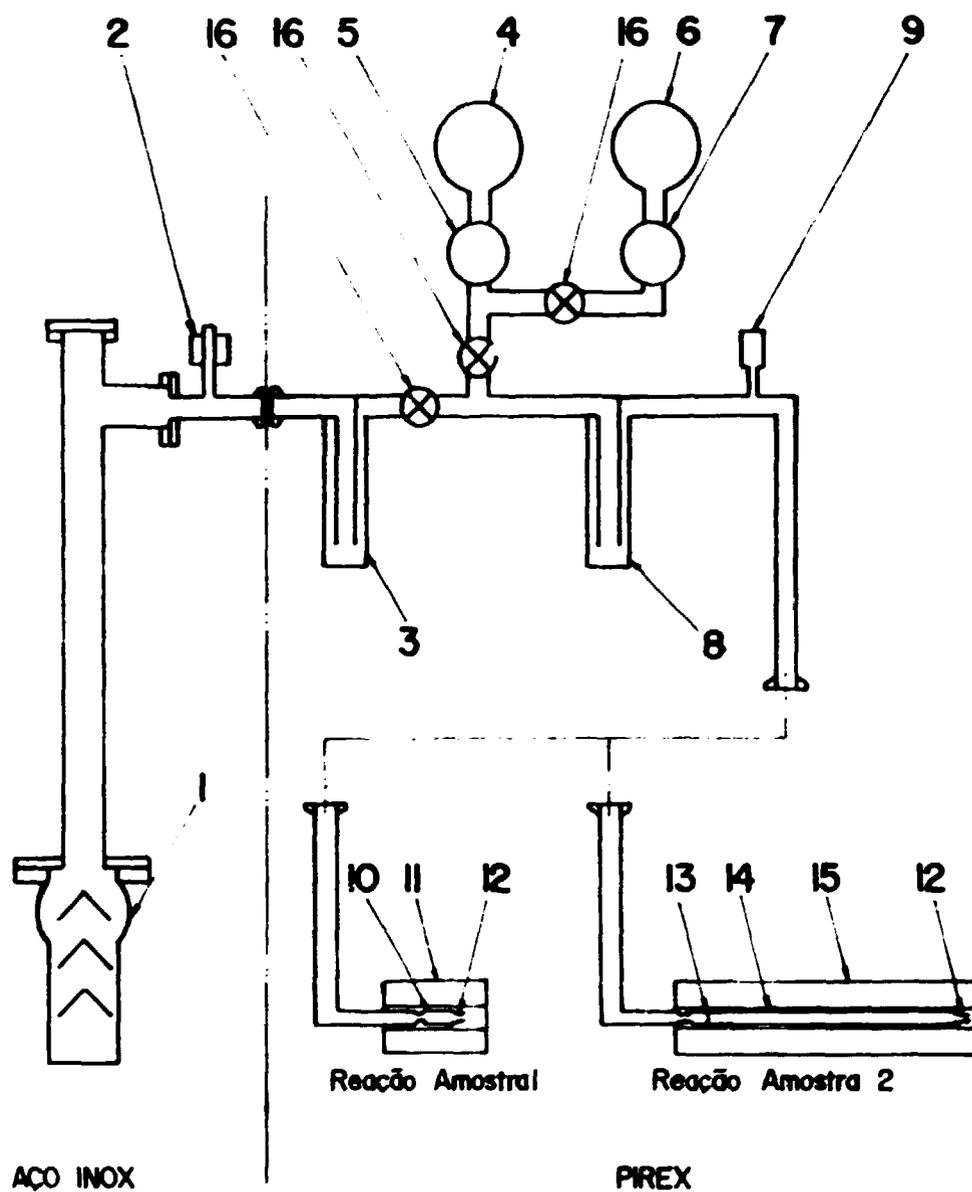
Para todas essas análises as amostras foram limpas uma a uma igualmente: por ácido nítrico diluído e acetona P.A, secas e introduzidas nos devidos locais para análises.

2. Reação para a obtenção de UH_3

O sistema desenhado na Figura 1, foi utilizado em duas reações.

Reação com amostra 1:

Pesou-se 0,5 g de urânio que foi fragmentado, lavado com ácido nítrico diluído e acetona P.A. Em seguida a amostra foi seca e introduzida na ampola de R. Amostra 1, selando-se a constricção com um maçarico e evacuando-se o sistema rapidamente até $(10^{-6} - 10^{-7})$ mmHg. Após 24 horas, aquecemos a ampola de reação a $300^\circ C$ e "lavamos" a linha diversas vezes alternando alto vácuo com fluxos de argônio U. A seguir introduzimos hidrogênio U a algumas centenas de mmHg, mantendo nitrogênio líquido no "trap" (8) e a temperatura para a reação a $250^\circ C$. Em aproximadamente duas horas, a reação começou e abaixamos a temperatura para $220^\circ C$. Em meia hora parecia não haver mais urânio para reagir. Deixamos o sistema durante uma noite sob pressão de hidrogênio com o forno à $(200 - 220)^\circ C$ para confirmar o fim da reação. Uma vez desligado o forno, foi feito alto vácuo e algumas "lavagens" com argônio U, para retirar possíveis resíduos de hidrogênio. Foi selada a ampola de UH_3 , sob pressão de Ar U.



- | | |
|--------------------------------|------------------------------|
| 1 - Sistema de vácuo | 9 - Pirani 10 S - Edwards |
| 2 - Penning - mod. 6 - Edwards | 10 - Ampola de reação |
| 3 e 8 - "Cold trap" | 11 e 15 - Fornos |
| 4 - Argônio U | 12 - Constricção |
| 5 - Manuovacuumetro | 13 - Filtro |
| 6 - Hidrogênio U | 14 - Tubo de reação |
| 7 - Fluxômetro | 15 - Forno |
| | 16 - Torneiras de alto vácuo |

Figura 1 - Linha de Reação para obtenção de UH₃.

Reação com amostras 2:

Nesta segunda reação, ao limparmos as aparas de urânio, notamos que estas se apresentavam bem oxidadas. Introduzimos 5 g dessas aparas, limpas e secas no tubo de reação, selando a constricção e evacuando o sistema. Fêz-se uma etapa de limpeza à alto vácuo com aquecimento da amostra até perto de 500°C, alternando-se alto vácuo e fluxos de argônio U durante três dias e notou-se a liberação de impurezas à medida que se aumentava a temperatura. A seguir, abaixamo-la até 280°C e introduzimos H₂ à algumas dezenas de mmHg. Ao fim de dois dias, verificou-se formação de UH₃ nas extremidades do tubo. Abaixamos a temperatura até 260°C e após alguns dias notamos o aumento da quantidade de hidreto. Aumentou-se a pressão a algumas centenas de mmHg e novamente abaixou-se a temperatura. Ao fim de duas semanas, após iniciado o processo, conseguiu-se a reação total à 180°C. O sistema foi deixado sob pressão de H₂ por mais um dia. A pressão se manteve constante, confirmando o fim da reação. Retirou-se resíduos de H₂, introduziu-se argônio U e selou-se o tubo.

IV. COMENTÁRIOS FINAIS

A aparência da reação foi exatamente a descrita na literatura: iniciou-se o craquelamento do urânio, as aparas iam sendo recobertas por um pó preto (UH₃) que foi aumentado gradativamente até o fim da reação.

Verificou-se que a velocidade da reação aumentou com dois fatores: a medida que diminuía a quantidade do urânio a reagir e com temperaturas menores que 230°C nessas condições. Isto foi detetado pelo medidor de pressão que mostrou consumos cada vez mais rápidos de H₂, principalmente ao redor de (180 - 190)°C.

A demora ocorrida para a segunda reação pode ser explicada pelo tipo de amostra utilizada. A análise de gases (Tabela II) mostra claramente a presença de óxidos de urânio. A presença de Mg (Tabela I) comprova tratar-se de urânio reduzido a partir de óxidos, uma vez que este elemento é o redutor usado na Metalurgia/IPEN e a análise isotópica no espectrômetro de massa que a amostra não é urânio natural, provavelmente resíduo de reator.

Algumas sugestões podem ser feitas no intuito de melhorar a reação para a obtenção de UH₃. Primeiramente uma desgaseificação a 1000°C em alto vácuo. Para isto sugerimos um forno estável para altas temperaturas e que o sistema seja feito de quartzo. Outra forma de purificar o urânio seria fazer um tratamento a quente sob fluxo de H₂ para reduzir o óxido presente.

A pressão do hidrogênio é um parâmetro importante na reação, por isso um medidor adequado para pressões próximas a uma atmosfera (algumas centenas de mmHg), permitiria um controle mais preciso da reação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DIEKE, G. H. & CUNNINGHAM, S. P. A new type of hydrogen discharge tube. *J. Opt. Soc. Am.*, 42(3):187, 1952.
2. DIEKE, G. H. & CROSSWHITE, H. M. Purification of rare gases by activated uranium. *J. Opt. Soc. Am.*, 42(3):433, 1952.
3. REISZ, R. & DIEKE, G. H. The analysis and purification of rare gases by means of electric discharges. *J. Appl. Phys.*, 25(2):196, 1954.

4. SPPEDDINE, F. H.; NEWTON, A. S.; WARF, J. C.; JOHNSON, O.; NOTTORF, R. W.; JOHNS, I. B.; DASNE, A. H. Uranium hydride I. Preparation, composition and physical properties. *Nucleonics*, 4:4-15, Jan. 1949.
5. NEWTON, A. S.; NOTTORF, R. W.; AYRES, J. A.; FISHER, R. W.; KANT, A. Uranium hydride II. Radiochemical and chemical properties. *Nucleonics*, 4:17-24, Feb. 1949.
6. CANADA. Canadian patents 1816830, 1835024, 325 501. DRIGGS, F. H. apud SPPEDDINE, F. H.; NEWTON, A. S.; WARF, J. C.; JOHNSON, O.; NOTTORF, R. W. Uranium hydride I. Preparation, composition and physical properties. *Nucleonics*, 4:4-15, Jan. 1949.
7. GORSKI, M. S.; KUSAHARA, H. S.; SILVA, S. C.; NETO, R. A.; MORATO, S. P. *Projeto e construção de lâmpadas de eletrodo*. São Paulo, IPEN 1980.