

**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  $\text{UH}_3$  é um composto que, por aquecimento a  $400^\circ\text{C}$ , 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  $250^\circ$  up to  $350^\circ\text{C}$ , and pressures above 10 torr, Hydrogen reacts smoothly with Uranium turnings forming a fine black or dark gray powder ( $\text{UH}_3$ ). 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<sup>(1, 2, 3)</sup> baseando-se nos trabalhos desenvolvidos por investigadores do grupo Iowa State College<sup>(4)</sup> que descrevem a preparação e propriedades do hidreto de urânio, utilizaram o urânio ativado à  $400^\circ\text{C}$ , altamente reativo. Os sucessos obtidos neste método para purificação de gases levou-nos a considerar a possibilidade de obtermos o  $\text{UH}_3$  e o utilizarmos para limpeza do forno.

### II. PROPRIEDADES E CARACTERÍSTICAS DO $\text{UH}_3$

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<sup>(4)</sup>.

A natureza pirofórica<sup>(5)</sup> 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  $\text{UH}_3$  segundo:



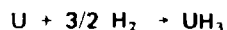
onde, para grandes quantidades de hidreto, a água deve ser administrada gota a gota, pois pequenas quantidades de calor são geradas e a admissão de água de uma só vez chega a provocar uma violenta reação podendo quebrar o tubo de reação.

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 $\text{UH}_3$

Estudos de formação de  $\text{UH}_3$  tiveram início em 1943<sup>(4, 5)</sup>. Antes disso, em 1931, Driggs<sup>(6)</sup> 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  $230^\circ\text{C}$  e  $260^\circ\text{C}$ , diminuindo acima de  $260^\circ\text{C}$ . Uma vez iniciada a reação neste intervalo, ela continua mesmo quando a temperatura diminui a  $150^\circ\text{C}$ . 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  $\text{H}_2$ .

4. A altas pressões, as temperaturas de reação são mais baixas, chegando a  $130^\circ\text{C}$  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<sup>(7)</sup> 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.

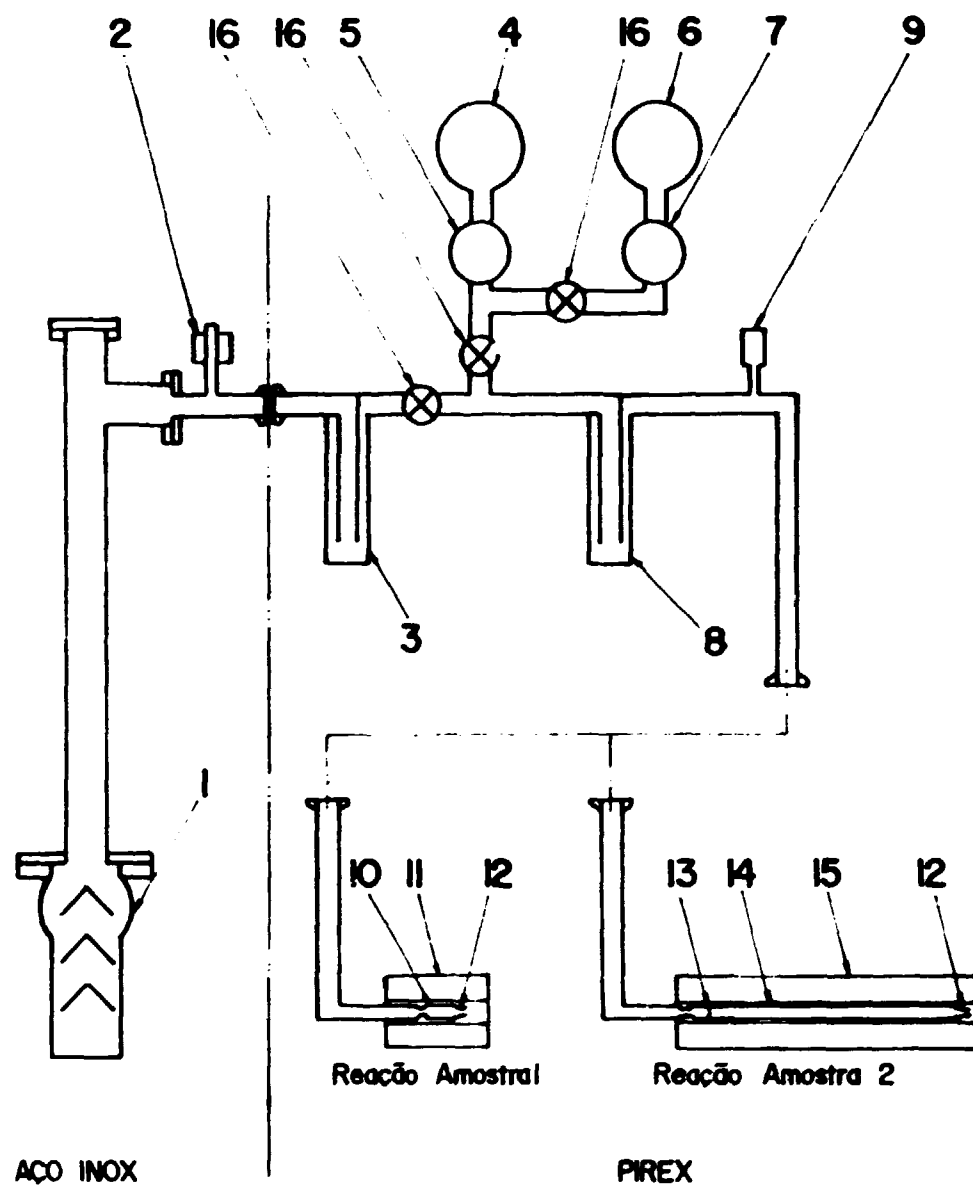
Para todas essas análises as amostras foram limpas uma a uma igualmente: por ácido nítrico diluído e acetona P.A, secas e introduzidas nos devidos locais para análises.

## 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 - Torneiras de alto vácuo |

Figura 1 - Linha de Reação para obtenção de UH<sub>3</sub>.



#### 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 H<sub>2</sub> à algumas dezenas de mmHg. Ao fim de dois dias, verificou-se formação de UH<sub>3</sub> 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 H<sub>2</sub> por mais um dia. A pressão se manteve constante, confirmando o fim da reação. Retirou-se resíduos de H<sub>2</sub>, 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 (UH<sub>3</sub>) 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 H<sub>2</sub>, 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 UH<sub>3</sub>. 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 H<sub>2</sub> 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.