



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

SÍNTESE DO SESQUINITRETO DE URÂNIO E
SEU USO COMO CATALISADOR DA REAÇÃO DE
TERMOTERMOCOMPOSIÇÃO DA AMÔNIA

SORAYA MARIA RIZZO DA ROCHA

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências no Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear

Orientador:
Dr. Alcídio Abrão

São Paulo
1996

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**SÍNTESE DO SESQUINITRETO DE URÂNIO E SEU USO COMO CATALISADOR
DA REAÇÃO DE TERMODECOMPOSIÇÃO DA AMÔNIA.**

SORAYA MARIA RIZZO DA ROCHA

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do grau
de Mestre em Ciências na Área de
Reatores Nucleares de Potência e
Tecnologia do Combustível Nuclear.

Orientador :
Dr. Alcídio Abrão

SÃO PAULO

1996



A minha querida mãe *Yolanda* , pelo amor,dedicação e carinho.” Tenho você guardada para sempre em minhas lembranças e no coração “.

Ao meu pai *Tullio* , pela formação .

Aos meus filhos : *Cristiane , Rafael e Ricardo* , por compartilharem de mais uma conquista.

Ao meu marido *Sérgio* , pela paciência , carinho , incentivo , sem os quais seria difícil atravessar mais essa etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

De um modo geral , quero agradecer a todos aqueles que, durante todos esses anos de trabalho, neste Instituto, contribuíram para meus conhecimentos, em particular, à orientação do *Dr. Alcídio Abrão* , que sempre me foi solícito com suas sugestões e incentivo ao trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares , na pessoa de seu Superintendente, *Dr. Cláudio Rodrigues*.

Aos colegas *Dr. Afonso Rodrigues de Aquino* e *Msc. Emílio Carlos Basinello Hespanhol* pelas sugestões, apoio e amizade.

Aos colegas *Marta Yoshiko MaeKava* e *Msc. David Brandão Filho* pelo apoio, colaboração e elaboração dos desenhos.

Aos colegas *Bel. Francisco Felix Figueiredo* e *Pedro Vicente de Oliveira* pela ajuda na montagem e execução dos experimentos.

Agradeço a *Bel. Sandra Maria Cunha* e *Msc. Izilda da Cruz de Araujo* pela amizade sincera e apoio em todos os momentos .

Sou grata aos colegas da Supervisão de Processos Químicos (MQP), Supervisão de Caracterização de Materiais (MEC), Supervisão da Instalação Piloto (MQI), Divisão de Materiais Nucleares (Copesp / Ipen) e do Laboratório de Propulsão e Combustão (INPE), cujo auxílio, em muitas fases desse trabalho permitiu sua conclusão .

SÍNTESE DO SESQUINITRETO DE URÂNIO E SEU USO COMO CATALISADOR DA REAÇÃO DE TERMODECOMPOSIÇÃO DA AMÔNIA.

Soraya Maria Rizzo da Rocha

RESUMO

A preocupação em se dar um destino seguro às aparas e outros rejeitos de urânio metálico, como também a busca de aplicações não-nucleares para a enorme massa de urânio empobrecido já acumulada pela indústria nuclear, induziu a um estudo sobre a síntese e o uso do sesquinitreto de urânio. A aplicação deste composto como catalisador da reação de decomposição da amônia para a obtenção de hidrogênio tem enorme importância. No ciclo do combustível nuclear, uma das operações mais importantes é a obtenção de dióxido de urânio para a posterior fluoretação a UF_4 . A redução de óxidos superiores, como UO_3 e U_3O_8 , faz-se pela reação gás-sólido usando-se hidrogênio elementar. Por economia e segurança a indústria nuclear prefere obter, na própria instalação e no momento de uso, o hidrogênio necessário, via decomposição catalítica da amônia. A partir de urânio metálico procurou-se a obtenção do nitreto superior pela reação com amônia. Estudou-se o uso deste composto para a termodecomposição catalítica da amônia. Apresentam-se os resultados da caracterização do sesquinitreto sintetizado e seu bom desempenho no craqueamento da amônia. Este deu-se em temperatura significativamente mais baixa que outros catalisadores descritos na literatura.

URANIUM SESQUINITRIDE SYNTHESIS AND ITS USE AS CATALYST FOR THE THERMODECOMPOSITION OF AMMONIA.

Soraya Maria Rizzo da Rocha

ABSTRACT

The preoccupation to have a secure destination for metallic uranium scraps and wastes and to search new non-nuclear uses for the huge amount of depleted metal uranium accumulated at the nuclear industry encouraged the study of the uranium sesquinitride synthesis and its use. The use of uranium sesquinitride as a catalyst for the thermodecomposition of ammonia for the hydrogen production has enormous significance. One of the most important nuclear cycle step is the reduction of the higher uranium oxides for the production of uranium dioxide and its conversion to uranium tetrafluoride. The reduction of the UO_3 and U_3O_8 oxides is accomplished by the gas-solid reaction with elemental hydrogen. For economical purposes and for the safety concern the nuclear industry prefers to manufacture the hydrogen gas at the local and at the moment of use, exploring the catalytic decomposition of ammonia vapor. Using metallic uranium scraps as the raw material the obtaintion of its nitride was achieved by the reaction with ammonia. The results of the chemical and physical characterization of the prepared uranium sesquinitride and its behaviour as a catalyst for the cracking of ammonia are commented. A lower ammonia cracking temperature (550°C) using the uranium sesquinitride compared with recommended industrial catalysts iron nitride (650°C) and manganese nitride (700°C) sounds reliable and economically advantageous.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xí
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Considerações gerais	1
1.2. Objetivo	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1. Síntese catalítica da amônia	7
2.2. Usos de nitreto de urânio para a síntese catalítica da amônia	9
2.3. Decomposição térmica da amônia	11
2.4. Preparação dos nitretos de urânio	12
2.4.1. Preparação do mononitreto	12
2.4.2. Preparação do sesquinitreto de urânio	15
2.5. Caracterização dos nitretos de urânio	18

3. MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1. Reagentes	21
3.2. Equipamentos	22
3.3. Condições experimentais	25
3.4. Síntese do catalisador	25
3.5. Ensaio do produto obtido para aplicação industrial	27
3.6. Ensaio para a termodecomposição catalítica da amônia usando outros metais(ferro e manganês)	28
3.7. Caracterização do catalisador sesquinitreto de urânio	30
3.7.1. Caracterizações Físicas e Químicas	30
3.7.2. Difração de Raios-X	30
3.7.3. Determinação da Superfície Específica	31
3.7.4. Determinação da Distribuição de Tamanho de Poros	32
3.7.5. Microscopia Eletrônica de Varredura	34
3.7.6. Espectroscopia Óptica de Emissão	36
3.7.7. Determinação do Teor de Urânio	38
3.7.8. Determinação do Teor de Nitrogênio	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1. Resultados experimentais da síntese do catalisador à base de urânio	39
4.1.2. Experimento contínuo de longa duração	44
4.2. Resultados das Análises Espectrográficas	48
4.3. Resultados das Análises do Teor de Urânio	49
4.4. Resultados das Análises do Teor de Nitrogênio	50
4.5. Resultados das Análises por Difração de Raios-X	51

4.6. Resultados das Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura	56
4.7. Resultados das Análises de Área Específica e Porosimetria	59
4.8. Ensaio catalítico utilizando outros nitretos metálicos como catalisadores da reação de decomposição da amônia	61
4.9. Resultados das Análises por Difração de Raios-X para os nitretos de ferro e manganês	64
4.10. Resultados das Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura para os nitretos de ferro e manganês	67
5. CONCLUSÕES	69
APÊNDICES :	73
I : PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO DESCONTÍNUO EXPERIMENTO 1.	73
II : PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO DESCONTÍNUO EXPERIMENTO 2.	74
III : PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO DESCONTÍNUO EXPERIMENTO 3.	75
IV : PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO DESCONTÍNUO EXPERIMENTO 4.	76
V : PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO DESCONTÍNUO EXPERIMENTO 5	77
VI : PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO CONTÍNUO DE LONGA DURAÇÃO EXPERIMENTO 6.	78
VII : PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO DESCONTÍNUO EXPERIMENTO 7 NITRETO DE FERRO.	79
VIII : PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO DESCONTÍNUO EXPERIMENTO 8 NITRETO DE FERRO.	80
IX : PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO DESCONTÍNUO EXPERIMENTO 9 NITRETO DE MANGANÊS.	81
X : PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DO PROCESSO DESCONTÍNUO EXPERIMENTO 10 NITRETO DE MANGANÊS.	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

LISTA DE FIGURAS

figura	página
3.1 - Fluxograma da unidade de decomposição catalítica da amônia	23
3.2 - Forno de craqueamento da amônia e dimensões do reator	23
3.3 - Visão frontal da unidade de decomposição catalítica da amônia	24
3.4 - Visualização do reator: (A) antes e (B) após o uso, experimento de longa duração	24
4.1 - Curva representativa do desvio padrão no rendimento de decomposição da amônia catalisada pelo sesquinitreto de urânio para os cinco experimentos descontínuos	43
4.2 - Curva representativa do rendimento de catálise do sesquinitreto de urânio em função da temperatura (processo contínuo - experimento 6)	45
4.3 - Difratoograma tridimensional das 6 amostras do catalisador sesquinitreto de urânio	53
4.4 - Difratoograma representativo das 5 primeiras amostras (processo descontínuo) e fases cristalinas	54
4.5 - Difratoograma e identificação das fases cristalinas (amostra 6 processo contínuo)	55
4.6 - Micrografia representativa da amostra 1	56
4.7 - Micrografia representativa da amostra 2	57
4.8 - Micrografia representativa da amostra 3	57
4.9 - Micrografia representativa da amostra 4	58
4.10 - Micrografia representativa da amostra 5	58
4.11 - Micrografia representativa da amostra 6	59

- 4.12** - Curva representativa do rendimento de decomposição da amônia catalisada pelo nitreto de ferro em função da temperatura (experimento 7 e 8). **62**
- 4.13** - Curva representativa do rendimento de decomposição da amônia catalisada pelo nitreto de manganês em função da temperatura (exp. 9 e 10). **63**
- 4.14** - Difratoograma e identificação das fases cristalinas presentes nas amostras 7 e 8 (nitreto de ferro) **65**
- 4.15** - Difratoograma e identificação das fases cristalinas presentes nas amostras 9 e 10 (nitreto de manganês) **66**
- 4.16** - Micrografia representativa do nitreto de ferro (amostra 8) **67**
- 4.17** - Micrografia representativa do nitreto de manganês (amostra 10) **68**

LISTA DE TABELAS

tabela	página
2.1 - Densidades e estruturas cristalinas de nitretos de urânio	20
3.1 - Catalisadores empregados na decomposição da amônia	29
4.1 - Dados da síntese do sesquinitreto de urânio (experimentos 1 a 5 descontinuos)	41
4.2 - Experimento de longa duração e eficiência do catalisador a 550°C durante 1200 horas ininterruptamente	47
4.3 - Impurezas no urânio metálico e nos catalisadores correspondentes	48
4.4 - Resultados de análises de urânio no urânio metálico e nos catalisadores	49
4.5 - Resultados de análises de nitrogênio nos catalisadores	50
4.6 - Medidas de superfície específica e volume de poros nas amostras dos catalisadores em função do tempo operacional.	60

CAPÍTULO 1

A PESQUISA

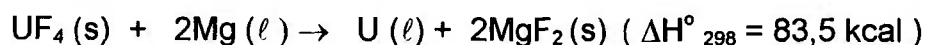
1.1 INTRODUÇÃO

O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares tem se preocupado com a produção de urânio metálico nuclearmente puro desde 1962. Realizaram-se os ensaios exploratórios na Divisão de Metalurgia Nuclear por meio da redução do tetrafluoreto de urânio (UF₄) com magnésio, visando à obtenção de urânio metálico e fabricação do elemento combustível ⁽¹⁾.

A partir de 1977 fez-se um estudo metuculoso sobre os processos e métodos usuais para a produção de urânio metálico e suas ligas ⁽²⁾ no qual outras considerações foram revistas. No entanto, só em 1988 foi possível a fabricação de dingotes e núcleos de urânio metálico nuclearmente puros.

Dingote é uma peça metálica de urânio com geometria pré-determinada, própria para conformação plástica, obtida diretamente da redução sem passar pelas operações de refino e fundição sob vácuo.

Os dingotes são obtidos pela redução do UF₄ por magnésio ^(3,4). A reação pode ser apresentada da seguinte forma:



Embora esta reação seja altamente exotérmica é necessário um pré-aquecimento dos reagentes para que ela se inicie. O calor de pré-aquecimento, cerca de 600°C, mais o calor liberado pela reação possibilitam a fusão do urânio e uma boa separação dos produtos (urânio e MgF_2 como escória).

A reação é realizada em reator fechado, denominado bomba de redução, construído a partir de tubo mecânico de aço carbono. O formato do lingote é selecionado no sentido de promover o melhor rendimento da reação metalotérmica.

As impurezas contidas nos lingotes estão concentradas na camada externa, sendo suficiente o desbaste superficial de poucos milímetros para remover toda a escória residual e magnésio superficial produzindo metal de alta pureza.

O IPEN tem capacitação tecnológica para produzir lingote de urânio empobrecido (DU) no isótopo-235 e lingote natural. Sua massa pode variar de poucos quilos a uma centena de quilos e formas geométricas tanto de placa quanto cilíndricas.

O urânio empobrecido no isótopo-235 (DU) reúne várias propriedades especiais e singulares entre os metais. Portanto seu uso vem crescendo muito para aplicações comerciais e militares.

O DU é um subproduto do processo de enriquecimento do urânio (o isótopo U-235 é reduzido em dois terços no processo). Devido a remoção parcial do isótopo-235 e de outras impurezas radioativas, o DU tem cerca da metade da radioatividade do urânio contido nos minérios uraníferos e portanto é tão seguro trabalhar com DU quanto qualquer outro metal pesado⁽³⁾.

O principal uso do DU é em blindagens contra a radiação emanadas de material radioativo. O DU substitui com vantagem o chumbo porque é cinco vezes mais efetivo na absorção da radiação penetrante ⁽⁴⁾.

Resumidamente as principais características úteis do DU são as seguintes: bom absorvedor para raios-x e radiação gama. Tem altas densidade, resistência mecânica e dureza. Pode ser facilmente fundido, conformado plasticamente e usinado.

É comum na indústria nuclear o uso de hidrogênio elementar como agente redutor, especialmente para a obtenção de dióxido de urânio a partir de óxidos superiores. Por outro lado, a indústria nuclear se preocupa com o destino de aparas e sobras de urânio metálico, procurando meios para sua deposição segura. Sabe-se também que crescem, ano após ano, os estoques de urânio empobrecido, preocupando-se a indústria em encontrar usos para este material.

A Divisão de Processos Químicos do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - São Paulo, preocupando-se com o destino de aparas e sobras de urânio metálico, iniciou em 1991 estudos sobre o aproveitamento e reutilização deste material. Para esta finalidade iniciou estudos da síntese do sesquinitreto de urânio e seu uso como catalisador da reação de craqueamento da amônia.

A síntese dos nitretos de urânio foi alvo de muitos estudos, uma vez que há uma grande variedade de métodos ⁽⁵⁻⁸⁾ para sua realização. Este composto inicialmente atraiu a atenção dos pesquisadores como catalisador para síntese da amônia.

A síntese dos nitretos de urânio pode ser realizada na presença de nitrogênio e amônia gasosa, partindo-se de várias substâncias: urânio metálico, hidreto de urânio (UH_3), óxidos de urânio (UO_2 , UO_3 e U_3O_8) com adição de carbono (C), haletos de urânio (UF_4 , UCl_4) com adição de metais (Si, Al).

Dependendo da atmosfera gasosa e da temperatura empregada, os nitretos de urânio podem ser classificados em :

a) mononitreto de urânio (UN), quando a reação de síntese, sob vácuo, vai acima de 1100°C.

b) dinitreto de urânio (UN₂), quando aplica-se uma alta pressão de N₂ (126 atm).

c) α - sesquinitreto de urânio (α -U₂N₃), para o qual se apresenta ampla variação de composição, com N variando de 1,54 a 1,75.

d) β -sesquinitreto de urânio (β -U₂N₃), no qual a fase α -U₂N₃ é transformada em β -U₂N₃ acima de 800°C.

Deste modo, dependendo do método de preparação e da pureza do material de partida, pode-se obter os vários nitretos de urânio .

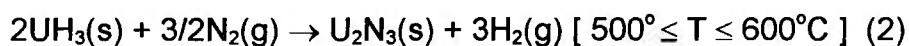
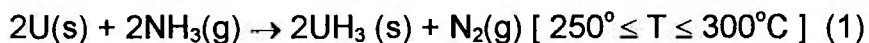
Neste trabalho de síntese do sesquinitreto de urânio usou-se como material de partida aparas de urânio natural metálico em presença de amônia a uma pressão e temperatura controladas, obtendo-se o catalisador (α -U₂N_{3+x} com $0 \leq x \leq 1$). Este composto será estudado como catalisador para a termodecomposição da amônia.

A decomposição da amônia provocada por aquecimento⁽⁹⁾ na ausência de catalisador inicia-se ao redor de 450°C - 500°C, segundo a seguinte reação :



Em presença de catalisadores , esta decomposição processa-se inicialmente abaixo de 300°C, sendo praticamente completa em torno de 500° - 600 °C ⁽⁹⁾ .

Na síntese do sesquinitreto de urânio ocorrem duas fases de transformação do urânio metálico^(3, 5, 10 - 13) , como se demonstra a seguir pelas reações :



A primeira transformação ocorre numa faixa de temperatura entre 250° - 300°C com a formação do hidreto de urânio (UH₃) , que nas condições de operação é um pó bastante fino, coloração preta e propriedade pirofórica^(3, 5, 13).

A segunda transformação atribue-se ao aumento na temperatura de reação (500° - 600 °C) com a obtenção de um novo composto, α - U₂N_{3+x} (0 ≤ x ≤ 1), identificado como tal pela técnica de Difração de Raios X.

Na indústria utilizam-se fornos elétricos de grande porte para a dissociação da amônia em seus componentes gasosos N₂ e H₂ . O objetivo principal é a geração segura de hidrogênio. Como exemplo pode-se citar a Combustol , fabricante de fornos elétricos no Brasil, a qual emprega um forno para o craqueamento da amônia gasosa a temperaturas acima de 850°C.

Do ponto de vista econômico pode-se apontar como aspecto relevante do trabalho o desenvolvimento da síntese do sesquinitreto de urânio e seu emprego como catalisador da reação de decomposição da amônia. Reaproveita também aparas de urânio metálico mantidas em estoque.

Seu emprego como catalisador permite o craqueamento da amônia com maior desempenho e eficiência em temperaturas mais baixas quando comparado com outros metais normalmente utilizados nas indústrias⁽¹⁴⁾.

A parte experimental cumpriu intensa programação para síntese do nitreto de urânio, sua caracterização química e física. Estudou-se ainda o uso deste composto de urânio como catalisador na decomposição térmica da amônia.

1.2. OBJETIVO

Esta pesquisa tem como objetivo estudar a reação de urânio metálico em presença de amônia gasosa no intervalo de temperatura de 25° - 550°C para a síntese dos nitretos de urânio e a caracterização do produto resultante. Para esta finalidade far-se-à uso das técnicas de Difração de Raios X , Porosimetria, Determinação de Área Específica , Microscopia Eletrônica de Varredura e Análises Químicas.

Objetiva ainda estudar o comportamento dos nitretos de urânio e sua aplicação como catalisador na decomposição térmica da amônia (NH₃) para a geração de hidrogênio. Visa-se com esta aplicação dar um destino conveniente e econômico para aparas e resíduos de urânio metálico natural e empobrecido mantidos nas instalações nucleares.

Como termo de comparação far-se-à a síntese dos nitretos de ferro e manganês e seu comportamento catalítico na termodecomposição da amônia.

Finalmente apresentar-se-ão os resultados destes estudos experimentais e sua discussão.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. SÍNTESE CATALÍTICA DA AMÔNIA

Uma revisão na literatura sobre a tecnologia da amônia mostra que, como é lógico, a preocupação primeira é a sua síntese elementar, pois é um produto de extrema importância industrial.

Encontra-se, portanto, descrito na literatura^(9, 14) a aplicação de vários catalisadores para esta síntese. O problema inverso, isto é, sua decomposição para a produção de hidrogênio mereceu menos atenção. Mas, como já citado, este processo é muito importante para a indústria nuclear.

Haber & Bosch⁽⁹⁾ foram os primeiros a valorizarem a importância de um catalisador adequado como a chave para o desenvolvimento da síntese elementar direta da amônia.

A síntese da amônia a partir de nitrogênio e hidrogênio elementares representa hoje uma das mais importantes aplicações de catalisador.

Tentativas para esta síntese, antes de 1900, foram sistematicamente infrutíferas, o que provocou uma concentração dos esforços para a realização da síntese elementar da amônia, principalmente na Alemanha⁽¹⁴⁾.

Os trabalhos de Haber ⁽¹⁵⁾ e Nernst et alli ⁽¹⁶⁾ estabeleceram que a síntese, de acordo com a equação $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow 2 \text{NH}_3$ é um processo exotérmico. Larson e Dodge ⁽¹⁷⁾, nos anos 20, encontraram para esta reação os valores de $\Delta H_f(\text{NH}_3) = 10.675 \text{ kcal. mol}^{-1}$ (25°C). Como a síntese é acompanhada por uma diminuição do número de moléculas no sistema, um aumento de pressão desloca o equilíbrio para a direita, promovendo rendimentos mais altos na obtenção da amônia.

Portanto, é evidente que a síntese da amônia a partir dos elementos deve ser feita em temperatura a mais baixa possível e pressão a mais alta possível. Estas condições requerem o uso de um catalisador de alta atividade.

Sabe-se que vários metais, especialmente ferro, molibdênio, tungstênio, manganês, urânio, ósmio e rutênio mostraram uma atividade inicial promissora, mas todos são inadequados para uso em escala industrial, por causa de altos custos e vidas curtas do catalisador ⁽¹⁴⁾.

Esta situação terminou em 1910, quando se verificou que ferro preparado por redução de magnetita (Gallivare, Suécia) produziu 3% de amônia durante períodos longos operando a 500°C e 100 atm de pressão ^(18, 19).

A partir de então, esperava-se que o uso de ferro, rutênio e ósmio elementares pudessem mostrar um maior desempenho para a síntese da amônia, com a vantagem de o elemento ferro ser abundante e economicamente atraente.

Destes, o ferro foi o mais estudado como catalisador para a produção de amônia. No período de 1900 a 1960 os catalisadores à base de alumina contendo ferro foram muito usados industrialmente para a síntese da amônia.

Numerosas tentativas para substituir a alumina por outros "promotores", aumentando a estabilidade térmica e a atividade do catalisador, foram infrutíferas^(20, 21).

A literatura especializada⁽²²⁾ indica que a adição de óxidos de urânio aos catalisadores à base de ferro aumenta a velocidade da síntese da amônia em comparação com a velocidade na presença dos mesmos catalisadores sem urânio.

Badik, Lyubchenko, Sergeeva e Dmitrenko⁽²³⁾ estudaram a atividade e a estabilidade térmica de catalisadores obtidos por precipitação de ferro com óxidos de urânio sob condições semelhantes às usadas na indústria. Eles verificaram que os catalisadores à base de alumina (Al_2O_3) utilizados nas indústrias podem ser substituídos por U_3O_8 juntamente com íons ferro; essa substituição conduz a um aumento na estabilidade térmica do catalisador, porém sua atividade diminui.

2. 2. USOS DE NITRETO DE URÂNIO PARA A SÍNTESE CATALÍTICA DA AMÔNIA.

Nitreto de urânio vem se mostrando um catalisador interessante para a síntese da amônia em pressões da ordem de 30 atm e temperaturas entre 375 e 550°C⁽²⁴⁾.

Seu uso como catalisador para a síntese da amônia já é conhecido há vários anos^(25 - 28). Este fato é surpreendente, segundo Segal e Sebba⁽²⁴⁾. À luz das teorias correntes para a síntese da amônia não se esperava que um metal actínídeo ou um seu nitreto pudessem servir como catalisador da síntese da amônia.

Contudo, a atividade do catalisador é devido a fase não estequiométrica sesquinitreto de urânio, $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$. Este possui uma ampla variação no teor de nitrogênio, e por isso é possível que o conteúdo de nitrogênio do catalisador varie durante a reação e dependa das condições experimentais como pressão e temperatura ⁽²⁴⁾.

O sesquinitreto de urânio, $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$, tem estrutura cúbica de corpo centrado, é muito parecida com a estrutura tipo fluorita do UN_2 , podendo ser considerada como derivada dessa estrutura pela remoção do nitrogênio com uma leve distorção na rede cristalina do urânio.

De modo inverso essas vacâncias de nitrogênio no $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ podem ser ocupadas por átomos adicionais de nitrogênio, o que pode conduzir ao conceito de uma fase sólida homogênea existente entre $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ e UN_2 ⁽⁶⁾.

Dependendo do método de preparação, o nitreto de urânio pode ser pirofórico e adsorve oxigênio em sua superfície quando exposto ao ar por algum tempo à temperatura ambiente ⁽²⁹⁾.

Segal & Sebba ⁽³⁰⁾ estudaram a síntese da amônia catalisada pelo sesquinitreto de urânio. Estes autores procuraram conhecer o aumento na atividade deste nitreto para a síntese da amônia.

Acredita-se que a formação da amônia ocorre devido à adsorção intersticial de nitrogênio na rede do sesquinitreto. O nitrogênio difunde-se para a superfície do catalisador nas temperaturas de trabalho e passando ao estado atômico ele interage rapidamente com o hidrogênio na mistura de síntese para produzir amônia.

2.3. DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DA AMÔNIA

A decomposição térmica da amônia ⁽⁹⁾ inicia-se ao redor de 450°-500°C, segundo a reação : $2\text{NH}_3 (\text{g}) \rightarrow 3\text{H}_2 (\text{g}) + \text{N}_2 (\text{g})$, devendo completar-se em torno de 1000°C .

A presença de um catalisador deve aumentar a taxa de conversão da reação ocorrendo mais rapidamente e em temperaturas mais baixas.

Nos processos catalíticos o catalisador é considerado o coração do sistema reacional.

Na presença de pequenas quantidades de substâncias, que não participam na estequiometria da reação, a velocidade da reação pode ser alterada ⁽³¹⁾.

Esse conceito , primeiramente proposto por Ostwald em torno de 1900, ainda é considerado bastante atual e constitui-se num dos mais importantes auxiliares de trabalho para o homem moderno^(31, 32).

Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade da reação para se atingir o equilíbrio químico e as reações realizadas na presença de tais substâncias são chamadas reações catalíticas ^(31 - 34).

Encontra-se na literatura um volume considerável de publicações e trabalhos sobre a síntese da amônia. Este fato é compreensível, dado o valor industrial da amônia. Porém, é reduzido o número de trabalhos sobre decomposição da amônia.

Alguns trabalhos sobre decomposição térmica da amônia fazem uso de catalisadores metálicos, como o ferro, mais especificamente os seus nitretos.

Por outro lado, há muito interesse no processo de decomposição da amônia, para a geração de hidrogênio e seu uso como redutor.

É o caso da indústria nuclear, no ciclo do urânio, no qual se faz a redução dos óxidos superiores de urânio (UO_3 , U_3O_8), para a produção do dióxido (UO_2), amplamente usado como combustível nuclear.

Ainda na indústria nuclear, num exemplo muito significativo, a decomposição da amônia enriquecida em deutério é um processo mandatório, para a obtenção do deutério e sua queima para a produção da água pesada.

Por estas considerações resolveu-se estudar a decomposição térmica da amônia. Escolheu-se urânio como catalisador para o processo, procurando também dar um destino às aparas de urânio metálico armazenadas nas instalações nucleares.

Este trabalho é, portanto, uma contribuição à geração de hidrogênio (deutério) pela decomposição térmica da amônia e uso do urânio metálico natural ou empobrecido à espera de novas aplicações.

2.4. PREPARAÇÃO DOS NITRETOS DE URÂNIO

2.4.1. PREPARAÇÃO DO MONONITRETO

Há grande interesse nos nitretos de urânio como fase dispersa numa matriz não fissionável para a fabricação de elemento combustível⁽³⁵⁾.

Desejável é um composto de alto teor em urânio e de alto ponto de fusão e que também seja inerte com relação ao material matriz. Evans e Davies⁽³⁵⁾

estudaram a preparação, estrutura e sinterização do mononitreto de urânio visando seu uso como elemento combustível.

Os primeiros trabalhos sobre o sistema urânio-nitrogênio podem ser revistos no livro de Hansen ⁽³⁶⁾.

Evans e Davies ⁽³⁵⁾ prepararam o mononitreto com os seguintes passos:

- a) hidretação de aparas de urânio a 225°C,
- b) decomposição do UH_3 a 210°- 400°C em atmosfera de nitrogênio ou a vácuo,
- c) nitretação do hidreto decomposto em atmosfera de nitrogênio puro entre 250° - 800°C,
- d) decomposição do sesquinitreto entre 800° e 1150°C sob vácuo.

Kempter, McGuire e Nadler ⁽³⁷⁾ fizeram a síntese do UN obtendo primeiro o hidreto UH_3 , por reação de urânio metálico com hidrogênio a 220°C. O hidreto de urânio foi depois decomposto em urânio elementar ativado, por aquecimento sob vácuo a 600°C. O metal ativado reagiu depois com nitrogênio a 500°C, obtendo-se UN, fazendo-se adição gradual de nitrogênio para se evitar a formação de excessivas quantidades de U_2N_3 . A mistura de UN e U_2N_3 foi transformada em UN por tratamento em cadinho de tungstênio aquecido em atmosfera de hélio (1 atm) a 1350°-1550 °C.

Vários procedimentos foram colocados em uso para a síntese do mononitreto de urânio :

- 1) passagem de nitrogênio ou amônia sobre urânio metálico ^(6, 38).
- 2) decomposição a vácuo e redução dos nitretos superiores ^(6, 39, 40) com hidrogênio.

3) reação de nitretos superiores com urânio metálico, sob pressão de nitrogênio ⁽⁶⁾.

4) nitrogação de mistura estequiométrica de UO_3 e carvão ⁽⁴¹⁾.

5) sinterização de mistura estequiométrica de U_2N_3 e urânio a $1000^\circ - 1100^\circ C$ ⁽³⁵⁾.

Chiotti ⁽³⁹⁾ considera que a reação de urânio com amônia leva aos nitretos superiores numa forma mais fina do que em nitrogênio. A reação foi feita em dois passos : os nitretos superiores foram obtidos num reator de aço inoxidável e depois carregados em cadinho de grafita para a decomposição, sob vácuo, a $1650^\circ - 1700^\circ C$, formando o mononitreto.

O uso de amônia tem a vantagem de a elevada reatividade do nitrogênio monoatômico produzido pela dissociação da amônia permitir obter o produto numa temperatura mais baixa do que quando se usa nitrogênio gasoso. Por outro lado, obtém-se material finamente dividido pela hidratação do urânio e subsequente desidratação sob atmosfera protetora. A cinética da reação de hidrogênio com urânio na forma de fios atinge o máximo a $225^\circ C$ ⁽⁴²⁾. Em temperaturas mais altas a velocidade diminui. O hidreto formado a $225^\circ C$ é do tipo beta.

Gens, Helton e Clinton ⁽⁴³⁾ prepararam nitreto de urânio na forma de microesferas pela técnica sol - gel. Duas técnicas podem ser consideradas :

a) aquecimento de microesferas (gel) de carbeto de urânio em atmosfera de nitrogênio , produzindo-se diretamente o nitreto de urânio .

b) aquecimento do gel urânio - carbono em argônio para a obtenção do carbeto de urânio e depois em atmosfera de nitrogênio para produzir o nitreto de

urânio a partir do carbeto. Embora as duas técnicas sejam promissoras, a segunda sempre leva ao nitreto contaminado com carbono.

Uma técnica alternativa é a conversão de microesferas de UO_2 em carbeto de urânio e depois aquecimento em corrente de argônio e finalmente em corrente de nitrogênio.

Muromura e Tagawa^(44,45) estudaram a formação do mononitreto de urânio pela reação entre dióxido de urânio, carbono e amônia, e misturas de 75% hidrogênio com 25% nitrogênio e 8% hidrogênio com 92% nitrogênio, em temperatura no intervalo de 1400 a 1600 °C. Estes autores concluíram que o tempo necessário para se completar a reação é menor em amônia do que em misturas de hidrogênio e nitrogênio.

Ainda Muromura e Tagawa⁽⁴⁶⁾ estudaram a síntese do mononitreto de urânio via UO_2 e carbeto, por ex., o processo óxido - carbeto - nitreto, em atmosfera de amônia e misturas de hidrogênio e nitrogênio, num intervalo de temperatura de 1400 a 1750°C. O UN é produzido a partir do carbeto por quatro estágios: 1) deposição do carbono livre, 2) deposição e remoção do carbono livre em duas fases ($C+UN_{1-x}C_x$), 3) remoção do carbono livre em três fases ($UN_{1-x}C_x+C+N_2$) e 4) remoção do carbono combinado em duas fases ($UN_{1-x}C_x+N_2$).

2.4.2. PREPARAÇÃO DO SESQUINITRETO DE URÂNIO

Vários métodos são indicados na literatura para a obtenção dos nitretos de urânio:

1) reação de U com N_2 ^(7, 8, 44 - 49)

2) reação de UH_3 com N_2 ^(7, 50)

3) reação de U com NH_3 ^(5, 7, 51)

4) reação de $\text{UO}_2 + \text{C} + \text{N}_2$ ^(5, 50, 52, 53)

5) reação de UCl_4 com NH_3 ^(5)

6) reação de $\text{UX}_4 + \text{Me} + \text{N}_2$ (X = F, Cl; Me = Si, Al). ^(5, 54, 55)

Os métodos 1 e 2 são comumente usados em laboratório para se preparar nitreto puro sem a contaminação com outros sólidos os quais são difíceis de se remover. Desvantagem do método : alto custo do material de partida, pois a pureza do material obtido depende principalmente da pureza do urânio metálico.

No método 3 a reação entre U e NH_3 ocorre em temperaturas mais baixas do que em meio N_2 e deve conduzir a uma mistura cristalina de $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3 + \text{UN}_2$ com uma composição média entre $\text{UN}_{1,5} - \text{UN}_{1,8}$, dependendo da temperatura de reação⁽⁵⁾.

O método 4 é recomendado para a produção industrial do nitreto.

A reação 6 entre haletos de urânio e redutores em atmosfera de N_2 produz inicialmente $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$, nas temperaturas entre 800°C - 1000°C . O $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ obtido é decomposto em UN e N_2 sob vácuo a 1100°C . Porém esse método apresenta a seguinte inconveniência : a eficiência de conversão é baixa (70%) e a perda do urânio por evaporação dos haletos é inevitável.

Todas as reações, com exceção da 4 produzem o sesquinitreto (U_2N_3).

Segal e Sebba ⁽²⁴⁾ prepararam o sesquinitreto reagindo pequenos bastões de urânio metálico com hidrogênio puro a 225°C até que todo urânio tivesse reagido. Em seguida aumentava-se a temperatura até 850°C , trocando-se a corrente de gás por nitrogênio puro. O sesquinitreto assim obtido estava na forma de pó fino.

O sesquinitreto pode ser formado pela reação de urânio ou hidreto de urânio com nitrogênio em temperaturas até 800°C⁽³⁸⁾. É necessário manter tempo e pressão suficientes para que a reação se complete, uma vez que o sesquinitreto começa a perder nitrogênio acima de 800 °C.

Tagawa⁽⁵⁶⁾ obteve o nitreto de urânio por tratamento do hidreto com nitrogênio e amônia. Estudou a hidrogenação do urânio metálico e a nitrogenação do urânio e seu hidreto em atmosfera de nitrogênio ou de amônia seguindo a evolução do processo por meio de análise térmica. A reação do urânio com hidrogênio se dá a 200°C e continua rapidamente acima de 210°C.

A curva de conversão depende da pressão do hidrogênio. Na reação do hidreto de urânio com nitrogênio, o ganho de massa ocorre ao redor de 160°C e se torna rápido acima de 240°C. A reação prossegue em dois passos : formação do mononitreto e depois do sesquinitreto.

Já a reação do hidreto de urânio com amônia se inicia a 150°C e prossegue rapidamente acima de 900°C. O comportamento de nitrogenação do hidreto de urânio com amônia parece ser bem diferente da reação do hidreto com nitrogênio.

A reação entre urânio metálico e nitrogênio em pressões da ordem de 1 atmosfera leva à formação dos nitretos superiores em temperaturas abaixo de 1050°C^(6, 42).

Tagawa⁽⁵⁶⁾ estudou a reação entre o hidreto de urânio e amônia a 150 e 300 mmHg. A reação se inicia ao redor de 150°C e continua rapidamente acima de 250°C. A reação produz o sesquinitreto diretamente.

Algumas publicações tratam da formação do sesquinitreto $\alpha\text{-U}_2\text{N}_{3+x}$ ($0 \leq x \leq 1$) pela reação de U ou UH_3 ^(51, 57, 58) com amônia, concluindo que deste modo os vapores de NH_3 são capazes de formar esta mistura de fases .

Tagawa⁽⁵⁷⁾ constatou que a reação entre o hidreto de urânio e amônia, num regime estático, começa a 150°C, tornando rápida acima de 350°C, enquanto Alire e McCrary⁽⁵¹⁾ prepararam o sesquinitreto pela reação entre urânio em pó e ND_3 .

Katsura e Serizawa⁽⁵⁹⁾ atribuem a formação do $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ pela reação entre U e NH_3 estático a 250 e 300°C a uma enorme atividade de nitrogênio na fase gasosa, como resultado da supressão da dissociação da amônia em nitrogênio e hidrogênio bem abaixo do equilíbrio de dissociação. Contudo, uma pequena quantidade de UH_3 estava presente no produto final, juntamente ao sesquinitreto de urânio.

Katsura⁽⁶⁰⁾ estudou a reação de urânio sob fluxo de amônia e nitrogênio separadamente, variando a temperatura de 400° a 800°C, e os resultados demonstraram que o uso de amônia conduz à formação de $\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ rico em nitrogênio; o mesmo não pode ser obtido pela reação de urânio sob pressão normal de nitrogênio, sugerindo que os vapores de amônia possuam alta atividade em nitrogênio comparada com vapor de nitrogênio a 1 atm.

Miyake, Hirota, Matsuyama e Katsura⁽⁶¹⁾ prepararam o sesquinitreto de urânio reagindo urânio maciço com amônia a 300° e 350°C num sistema estático. Katsura e colab.^(58,59) e Urabe e colab.⁽⁶²⁾ também estudaram a preparação do sesquinitreto de urânio reagindo U e NH_3 a 300° e 350°C, num sistema fechado.

2.5. CARACTERIZAÇÃO DOS NITRETOS DE URÂNIO

O sistema urânio - carbono - nitrogênio foi estudado por Rundle, Baenziger, Wilson e McDonald⁽⁶⁾, que identificaram a estrutura cristalina dos nitretos e carbetos de urânio por meio de Difração de Raios X.

O mononitreto foi descoberto por meios químico e metalográfico e a sua caracterização por meio de difração de raios x . Não havia sido possível até então atribuir estequiometria correta para o nitreto de urânio antes da aplicação da difração de raios x .

Portanto, são indicados na literatura os seguintes compostos :

- Mononitreto de urânio UN , de estrutura cristalina tipo NaCl - cúbica de face centrada .
- Sesquinitreto de urânio α -U₂N₃, de estrutura cristalina tipo Mn₂O₃ - cúbica de corpo centrado.
- Dinitreto de urânio, UN₂, estrutura tipo CaF₂ - cúbica de face centrada.

As fases UN e UN₂ , ambas coexistem em alta pressão de nitrogênio (126 atm), situação na qual se admite que o sesquinitreto, U₂N₃ , se desproporcione nos mono- e dinitretos : U₂N₃ \Rightarrow UN + UN₂.

- Outro nitreto foi descoberto por Mallett & Gerds ^(8) e Vaughan ^(63) com estrutura cristalina tipo La₂O₃ hexagonal, cadeia fechada, como sendo β -U₂N₃.

A estrutura tipo cúbica corpo centrado e tipo hexagonal do sesquinitreto de urânio são modificações não alotrópicas do mesmo composto e são distinguidas como α e β -U₂N₃ , respectivamente.

A fase α -U₂N₃ apresenta uma ampla variação de composição e ordinariamente contém mais nitrogênio do que é representado por sua fórmula química, por exemplo UN_{1,54} - UN_{1,75}.

A fase β é uma região hipoestequiométrica com variação de composição a partir de UN_{1,45} a UN_{1,49}.

A fase α -U₂N₃ é transformada em β -U₂N₃ acima de 800°C próximo à pressão de decomposição da fase α -U₂N₃.

O nitreto de urânio, preparado em temperaturas inferiores a 1300°C em atmosfera de nitrogênio, geralmente é a fase α .

A composição da fase α depende das condições de temperatura e pressão do nitrogênio.

Embora α -U₂N₃ e UN₂ sejam cristalograficamente de naturezas diferentes⁽⁶⁰⁾ podem ser consideradas como derivadas da estrutura tipo fluorita, pela remoção de átomos de nitrogênio da rede cristalina do UN₂ em forma regular, resultando em uma estrutura distorcida do tipo CaF₂, apresentando desta forma uma solubilidade sólida entre as fases α -U₂N₃ e UN₂. Os nitretos com essa variação podem ser expressos pela fórmula química α -U₂N_{3+x} ($0 \leq x \leq 1$).

O mononitreto de urânio é obtido pela decomposição da fase α -U₂N₃ em temperatura entre 1500° - 1600°C sob vácuo.

Suas densidades foram medidas usando a técnica de Difração de Raios-X e são apresentadas na tabela 2.1⁽⁶⁾.

TABELA 2.1 - Densidades e Estruturas Cristalinas de Nitretos de Urânio⁽⁶⁾.

Fórmula Química	Estrutura cristalina	Densidade (g/cm ³)
UN	cúbica face centrada	14,31
U ₂ N ₃	cúbica corpo centrado	11,24
UN ₂	cúbica face centrada	11,73

Dependendo do método de preparação os compostos apresentam variação de coloração : marrom - escuro, cinza metálico , cinza - escuro ou preto.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. REAGENTES

Os seguintes reagentes foram utilizados no decorrer deste trabalho para preparação, caracterização e testes dos catalisadores.

- Ácido Sulfúrico 95-97% (Merck) P.A.
- Ácido Nítrico 65% (Merck) P.A.
- Álcool Etílico Absoluto (Quimis) P.A.
- Acetona (Quimex) P.A.
- Amônia Anidra 99,5% (Usiquímica)
- Aparas de aço inoxidável.
- Aparas de urânio metálico (Fonte : CNEN / IPEN / SP)
- Carbonato de Sódio Anidro (Carlo Erba) P.A.
- Fenolftaleína (Carlo Erba) P.A.
- Vermelho de Metila (Merck) P.A.
- Ferro reduzido eletroliticamente (Merck) P.A.
- Manganês metálico (Riedel-de Haen e Seelze) P.A.
- Tetracloreto de carbono (Quimis) P.A.

3.2. EQUIPAMENTOS

Os seguintes equipamentos foram utilizados na unidade de decomposição catalítica da amônia (Figuras 3.1 e 3.3 - pgs 23, 24) .

- Forno tubular (Fornitec - Ind. e Com. Ltda - modelo 1786) com controlador- indicador de temperatura (Contemp. - modelo ICD-03) intervalo de temperatura entre (0 - 1200°C).
- Reator confeccionado em aço inoxidável (Figuras 3.2 e 3.4 - pgs 23, 24)
- Cilindro de amônia anidra (Usiquímica) contendo 95,5%NH₃ e 0,05%de umidade.
- Controlador - regulador de pressão para amônia (Union Carbide) calibrado para pressão compreendida entre 100 a 2800 kpa.
- Manômetro para amônia (Bourdon) escala 1 a 25 Kg/cm².
- Rotâmetro para amônia (Omel S.A.), calibrado à pressão atmosférica (1,033kg/cm²) e temperatura ambiente (21°C) e vazão volumétrica de 100 a 1000mL / min.
- Frasco borbulhador de vidro para absorção de gases , capacidade de 150 mL.
- Controlador - indicador de temperatura (Jonhis - Instrumento de medição Ltda), modelo IDCJ - 10 escala de 0 a 1000°C , acoplado a um termopar do tipo K - Cromel - Alumel .

Utilizaram-se as seguintes balanças analíticas : Marte , modelo AS5500 e Mettler modelo H15.

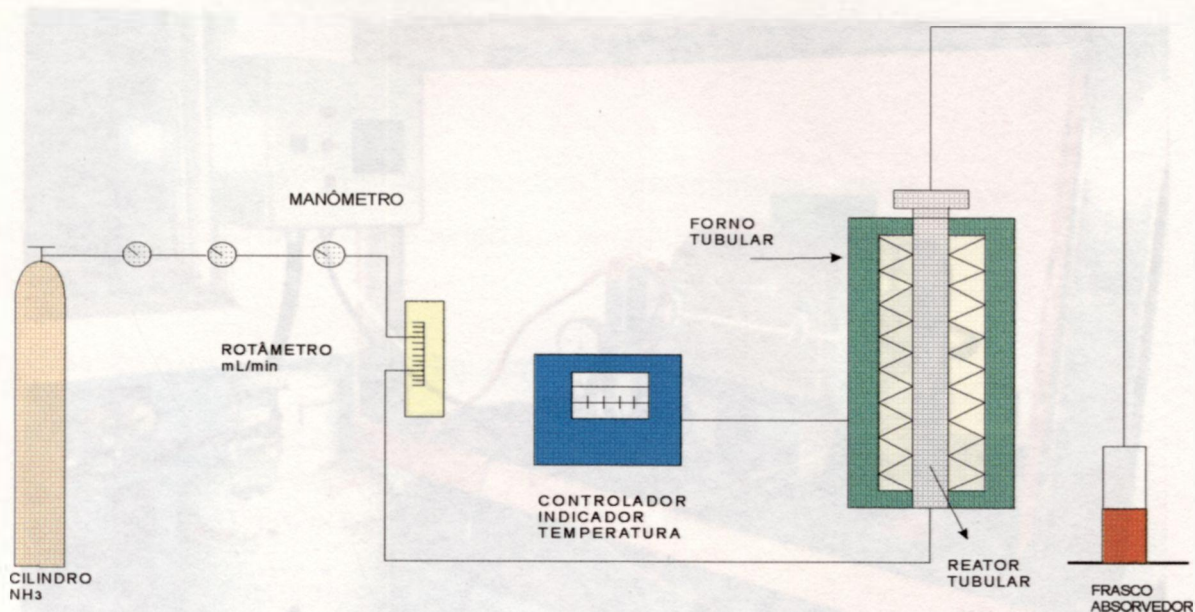


Figura 3.1 - Fluxograma da Unidade de Decomposição Catalítica da Amônia

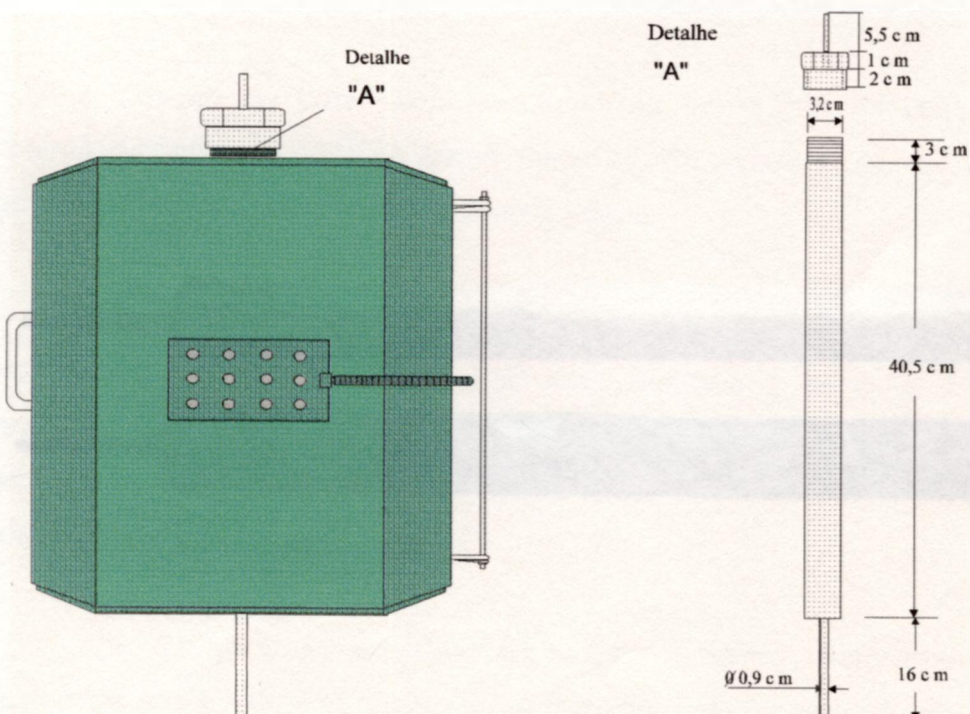


Figura 3.2 - Forno de Craqueamento da Amônia e Dimensões do Reator



Figura 3.3 - Visão frontal da unidade de decomposição catalítica da amônia.

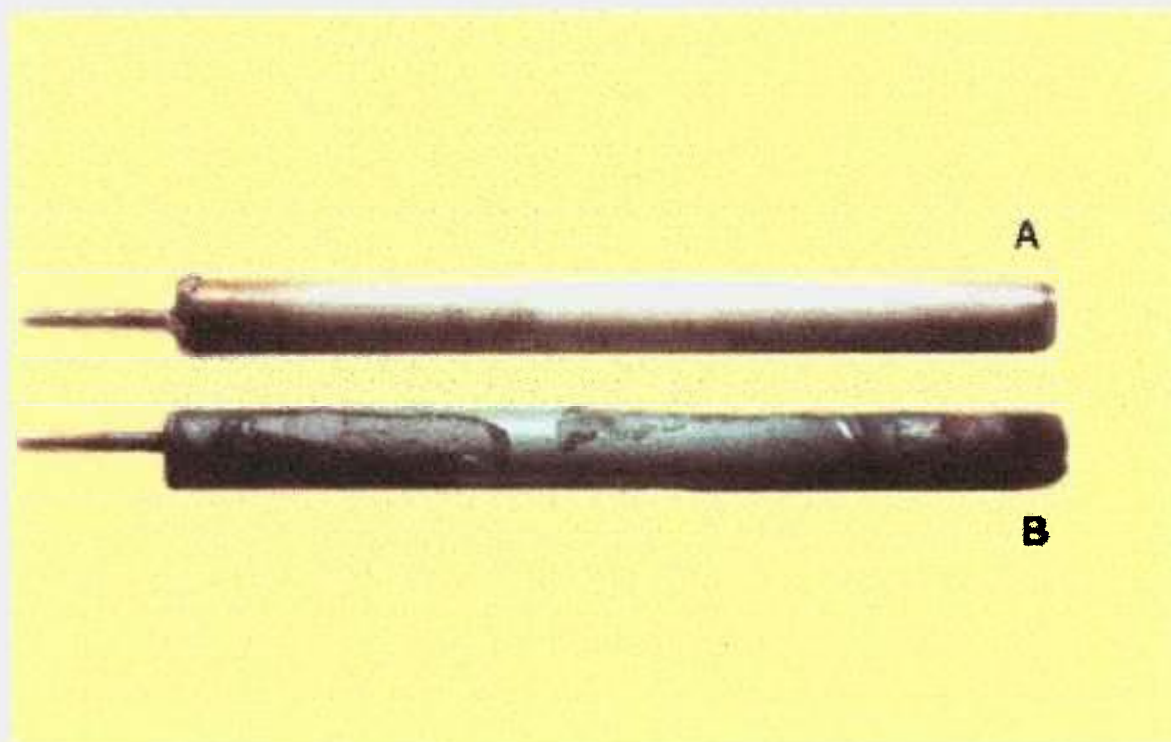


Figura 3.4 - Visualização do reator : (A) antes e (B) após o uso, experimento de longa duração.

3.3. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Realizaram-se 5 experimentos descontínuos para a síntese do sesquinitreto de urânio obedecendo aos seguintes parâmetros fixos:

- Pressão e vazão de NH_3 : 1 kg. cm^{-2} e 200mL.min^{-1} .
- H_2SO_4 no frasco absorvedor : $0,5 - 0,6 \text{ mol. L}^{-1}$, volume : 50 mL
- Massa : 100g de aparas de urânio e 50g de aparas aço inox.
- Variação da temperatura : ambiente até 550°C .

3.4. SÍNTESE DO CATALISADOR

A síntese do catalisador sesquinitreto de urânio foi realizada em um sistema dinâmico usando-se como material de partida urânio metálico, na forma de aparas, com o procedimento a seguir.

Aparas de urânio metálico foram lavadas com tetracloreto de carbono para remoção de óleo solúvel, depois com acetona e secadas. Posteriormente foram tratadas com ácido nítrico diluído para a dissolução de algum óxido acumulado em sua superfície, em seguida com água desmineralizada e por fim com acetona e secadas.

Colocam-se 100g de aparas de urânio metálico misturadas com 50g de aparas de aço inoxidável previamente tratadas com tetracloreto de carbono para a remoção de óleo devido à usinagem, depois com acetona e secadas, dentro do reator de aço inoxidável (Figuras 3.2 e 3.4 pgs.23, 24) . Essa mistura faz-se necessária devido às transformações que o urânio metálico sofre até a obtenção do catalisador da reação. As aparas de aço inox serviram como

suporte, quando das transformações que o urânio metálico maciço sofre ao se transformar no intermediário da reação (pó de UH_3).

Em seguida, abre-se a válvula do cilindro de amônia e regulam-se a pressão em $1\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ e vazão de $200\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Com o auxílio de algodão umedecido com fenolftaleína certifica-se que não ocorra vazamento algum de amônia no sistema (Figuras 3.1 e 3.3, pgs.23 - 24).

Na saída do reator conecta-se uma mangueira de polietileno ao frasco absorvedor e nele adicionam-se 50mL de solução padronizada de ácido sulfúrico $0,5 - 0,6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e quatro gotas de indicador vermelho de metila.

A variação da temperatura em cada experimento foi desde a ambiente até 550°C , temperatura na qual obtém-se o verdadeiro catalisador da reação.

O volume inicial de amônia (NH_3) foi calculado anotando-se o tempo de neutralização da solução padronizada de ácido sulfúrico versus a vazão de amônia utilizada .

A massa de amônia (NH_3) foi calculada pelo volume do ácido sulfúrico de título conhecido neutralizado.

Desta forma foi possível calcular na prática a densidade da amônia vaporizada .

Efetuuou-se inicialmente uma prova em branco à temperatura ambiente na qual foi possível quantificar a massa inicial da amônia usada em cada experimento e portanto calcular a taxa de hidrogênio produzido na decomposição da amônia.

Esta série de 5 experimentos foi realizada descontinuamente, ou seja, efetuaram - se as operações de síntese do catalisador no decorrer do

período de trabalho de 8 horas por dia, desligando - se os equipamentos e fluxo de gás no final do expediente. Tomou-se o cuidado de vedar cuidadosamente o sistema de maneira a não comprometer o catalisador para prosseguimento dos experimentos no dia seguinte. Um possível envenenamento do catalisador poderia ocorrer pela entrada de ar no sistema , ou presença de umidade .

3.5. ENSAIO DO PRODUTO OBTIDO PARA APLICAÇÃO INDUSTRIAL

De modo a comprovar a eficiência do nitrato de urânio sintetizado e utilizá-lo como catalisador da reação de craqueamento da amônia efetuou-se um experimento de longa duração . Seu objetivo era saber o tempo de atividade do catalisador, visto que para aplicação industrial sua durabilidade operacional é bastante importante. Para tanto realizou-se o experimento contínuo de craqueamento da amônia, ou seja, permanecendo os equipamentos ligados **ininterruptamente** durante 2 meses.

Desta forma realizaram-se pequenas alterações nos parâmetros utilizados anteriormente nos 5 experimentos descontínuos, visto que pode ocorrer desgaste nos equipamentos e no sistema de craqueamento da amônia.

Mantiveram-se constantes a pressão de amônia e a massa do material de partida, variando-se a temperatura desde ambiente até 550°C.

Alteraram-se, ainda, a vazão de amônia para 140 mL. min⁻¹ e volume da solução padronizada de H₂SO₄ 0,5 - 0,6 M para 100 mL.

3.6. ENSAIOS PARA A TERMODECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DA AMÔNIA USANDO OUTROS METAIS (FERRO E MANGANÊS)

Para comparar a eficiência do nitreto de urânio como catalisador, realizaram-se alguns testes com outros metais. Usaram-se os mesmos equipamentos e condições experimentais descritas anteriormente para síntese do nitreto de urânio.

Estudaram-se ferro e manganês como os metais mais prováveis para a síntese do catalisador de decomposição da amônia.

Pesaram-se 100 gramas do metal para cada experimento e procedeu-se da mesma forma anteriormente descrita (item 3.3) para o processo descontínuo.

Fez-se a varredura da temperatura de 25°C até o valor no qual o rendimento da reação é satisfatório (99%).

Observou-se que a temperatura mais propícia para o craqueamento da amônia, utilizando-se nitreto de ferro como catalisador nas condições experimentais descritas no item (3.4) é de 650°C. Para o nitreto de manganês é 700°C, com rendimento de aproximadamente 99%, sendo estas temperaturas mais elevadas quando se compara com nitreto de urânio (550°C).

Este fato comprova a eficiência e as boas propriedades catalíticas do nitreto de urânio, que craqueia a amônia em temperaturas mais baixas do que as indicadas para os catalisadores industriais⁽¹⁴⁾.

Essa diminuição na temperatura é muito favorável visto que o consumo de energia é menor.

Dados de literatura⁽¹⁴⁾ mostram os resultados obtidos pelo emprego de metais na decomposição da amônia (tabela 3.1).

TABELA 3.1 - Catalisadores Empregados na Decomposição da Amônia⁽¹⁴⁾

METAL	FORMA	PRESSÃO NH ₃ (mmHg)	TEMPERATURA (°C)
Molibdênio	filamento	~100	725-850
Tungstênio	filamento filme	16-265 10-53	800-1000 680-880
Rutênio	suportado em SiO ₂	-	552-736
Platina	tiras filme	20-76 10-53	1050-1160 520-620
Cobre	pó	~760	495-620
Rênio	filme	10-53	455-570
Ósmio	suportado em SiO ₂	~760	400-600
Cobalto	filme	10-53	370-480
Ródio	filme	10-53	420-500
Níquel	filme	10-53	390-500
Paládio	suportado em Al ₂ O ₃	300-400	510-570

Embora os dados encontrados na literatura⁽¹⁴⁾ demonstrem que os metais : Co, Rh e Ni trabalhem em temperaturas relativamente baixas (400 a 500°C) na decomposição da amônia, nota-se que a forma física utilizada para esses metais foi a de filmes.

3.7 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

3.7.1. CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS E QUÍMICAS

A caracterização físico-química constitui uma etapa fundamental para o estudo e síntese de novos catalisadores, bem como para a identificação do produto obtido.

Apresentam-se aqui, resumidamente os princípios fundamentais das técnicas empregadas neste trabalho, associados às observações referentes ao catalisador nitreto de urânio. No final do trabalho faz-se uma comparação quanto ao emprego de outros nitretos metálicos.

3.7.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os ensaios de Difração de Raios X para identificação dos compostos cristalinos presentes nas amostras dos catalisadores, foram realizados pelo método do pó, à temperatura ambiente, por meio de um difratômetro Phillips, modelo PW37610 com anodo de cobre e filtro de Ni, utilizando-se a radiação K- α do Cu (comprimento de onda igual a 1,54060 Å). O tubo de raios - x foi operado sob tensão de 40KV e corrente de 40mA.

A varredura foi realizada na faixa de 2θ ° entre 25° e 100°, em condições programadas e tempo de cada passo (3s), utilizando-se as amostras montadas sobre lâminas de vidro.

Os difratogramas foram analisados com auxílio do software PC-APD versão da Phillips, sendo feita a identificação das fases por meio da comparação com as tabelas do JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

3.7.3. DETERMINAÇÃO DA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA.

O método padronizado para determinação da superfície específica se baseia na adsorção física de um gás na superfície do sólido.

Em geral, é determinada a quantidade adsorvida de nitrogênio numa camada monomolecular em condições de equilíbrio, à temperatura normal de ebulição do gás (-195,8°C) e para uma faixa de pressões parciais de nitrogênio abaixo de 1atm.

Conhecida esta quantidade e conhecendo-se também a área ocupada por uma molécula de N₂, a área superficial do sólido pode ser calculada empregando-se a equação de B.E.T.(Brunauer, Emmett e Teller), onde o volume da monocamada de N₂ adsorvida na superfície da amostra pode ser calculada pela equação (1.1).

$$p \cdot [V_N \cdot (p_0 - p)]^{-1} = [C - (C \cdot V_m)^{-1}] \cdot p/p_0 + C^{-1} \cdot V_m, \quad (1.1), \text{ onde :}$$

p = pressão parcial de N₂ nas condições de medida

p_0 = pressão de saturação do N₂ nas condições de medida

C = constante do sistema gás-sólido

V_N = volume de N₂ adsorvido

V_m = volume de N₂ que constitui monocamada sobre a superfície da amostra.

A partir de V_m , a área específica é calculada pela seguinte expressão ;

$$S = V_M \cdot a_N \cdot N_o \cdot (V^* \cdot M)^{-1}, \text{ onde :}$$

S = área específica da amostra

a_N = área recoberta por uma molécula de N_2 nas condições de operação.

N_o = número de Avogrado

V^* = volume ocupado por um mol de N_2

M = massa da amostra

As superfícies específicas dos catalisadores foram determinadas pelo método de adsorção de nitrogênio utilizando-se um medidor de área específica CG, modelo 2000).

Antes da realização de cada ensaio, as amostras foram aquecidas in situ por 2 horas a 150°C , sob fluxo de nitrogênio puro.

3.7.4. DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE POROS

A atividade dos catalisadores depende do volume e das dimensões dos espaços vazios, de forma que é fundamental conhecer sua distribuição de tamanho de poros em função do tamanho dos mesmos.

A chamada *porosimetria de alta pressão* é o método mais direto para se determinar a distribuição do tamanho de poros. Baseia-se no fato de que o mercúrio apresenta elevada tensão superficial e não molha a superfície do sólido, de modo que o ângulo de contato θ_g entre o mercúrio e a parede do poro é maior

que 90° , o que significa que a pressão necessária para forçar o mercúrio para o interior dos poros (P) depende do raio do poro (r).

Essa relação pode ser obtida facilmente, admitindo-se poros cilíndricos e igualando - se a força resultante da tensão superficial (que tende a manter o mercúrio fora dos poros) à força aplicada pela expressão, (2.1) :

$$r = 2.\sigma.\cos\theta_g / P \quad (2.1)$$

Nessa equação, σ é a tensão superficial do mercúrio e o ângulo de contato θ_g varia com a natureza da superfície do sólido.

Para se determinar a distribuição do tamanho de poros mede-se o volume de mercúrio que penetra nos poros para cada pressão.

A amostra é disposta no interior de uma cela (dilatômetro) que apresenta uma haste capilar de vidro e, após ser submetida a vácuo por certo tempo, é completamente preenchida com mercúrio, inclusive a haste.

Para cada pressão aplicada, mede-se o deslocamento da coluna de mercúrio na haste e, conhecendo-se a secção transversal desta, determina-se o volume do líquido penetrado.

Essa medida em geral é feita em equipamentos automáticos, capazes de atingir pressões até 2000atm, o que corresponde a um raio de poro em torno de 40 \AA .

Para pressões dessa ordem é necessário considerar a compressibilidade do mercúrio, o que é feito por um teste em branco, sem amostra. O gráfico do volume acumulado de poros em função do raio de poro é a chamada curva de penetração ou distribuição diferencial de tamanho de poros.

Nessa curva, o volume penetrado para qualquer raio de poro r corresponde ao volume de poros de raio maior que r . A derivada desta curva em cada ponto, dV/dr é calculada dividindo-se o volume de poros entre r e $r + \Delta r$ por Δr , constituindo assim a função distribuição integral de tamanho de poros em função do raio de poro, $f(r)$.

Costuma-se representar a abcissa da curva de penetração numa escala logaritimica, de modo que a função distribuição é tomada como a derivada $dV/d(\log r)$. A partir dessas definições, o volume de poros pode ser calculado pela equação (2.2).

$$V_g = \int dV/d(\log r) \times d(\log r) \quad (2.2)$$

A distribuição do tamanho de poros das amostras dos catalisadores foi efetuada utilizando-se um porosímetro de mercúrio (Micromeritics, modelo Autopore II 9220 e Autoscan 33).

3.7.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é geralmente utilizado para observações de amostras espessas, ou seja , basicamente não transparentes a elétrons.

A razão principal de sua utilização está associada à alta resolução que pode ser atingida, atualmente da ordem de 3,0 nm e à grande profundidade de foco, da ordem de 300 vezes melhor que a do microscópio óptico, resultando em imagens com aparência tri-dimensional.

A inspeção visual das amostras de catalisadores estudados foi realizada com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JXA 6400 com detector de elétrons secundários, acelerados por uma tensão de 15 KV .

Antes de cada observação, as amostras dos catalisadores, por apresentarem pequena granulometria , foram dispersas em alguns mililitros de álcool etílico P.A., e uma gota dessa suspensão foi depositada e evaporada sobre um suporte de latão.

Em seguida, as amostras assim preparadas foram recobertas com um filme de ouro, utilizando-se um equipamento da marca Balzers Union, modelo SCD040, o qual emprega a técnica denominada sputtering.

Segundo esta técnica, cada amostra era posicionada no interior de uma câmara sob um alvo de ouro, entre um ânodo e um cátodo, numa atmosfera de nitrogênio.

Essa atmosfera era então ionizada aplicando-se uma radiofrequência de 3,6 MHz, de modo que os átomos de nitrogênio acelerados colidam com o alvo de ouro, liberando átomos deste, que por sua vez incidiam sobre a amostra, metalizando-a.

As condições utilizadas por essa técnica foram : tempo de exposição : 2 min., temperatura : 33°C, sob vácuo de 5×10^{-2} mbar e corrente de 28 mA.

Cada micrografia foi tirada após observação detalhada da superfície da amostra, de modo a se obter uma imagem representativa da mesma.

3.7.6. ESPECTROSCOPIA ÓPTICA DE EMISSÃO

A análise semiquantitativa de elementos nas amostras dos catalisadores, assim como no material de partida (urânio metálico), foi realizada por meio da técnica de espectroscopia óptica de emissão.

Cerca de 70 metais e alguns semi-metais podem ser identificados por esse processo rápido, onde obtém-se uma ordem de grandeza da concentração de cada elemento⁽⁶⁴⁾.

A análise qualitativa de cada elemento se baseia no princípio da independência e invariabilidade das linhas espectrais enunciadas em 1860 por Bunsen e Kirchhoff "A presença de substâncias estranhas, a natureza da combinação em que se encontra o metal, a diversidade de reações e temperaturas produzidas em cada chama, não exercem influência alguma na posição das linhas correspondentes a cada metal".

Estes conceitos contribuíram para a análise qualitativa de modo que qualquer elemento pode ser identificado pela posição das linhas de seu espectro⁽⁶⁵⁾.

O tipo de excitação mais indicado para a análise qualitativa é a excitação por arco, quando se tem maior sensibilidade na detecção das linhas espectrais, devido ao menor número de raias provenientes de íons.

Quando se trabalha com eletrodo constituído pela própria amostra, caso das ligas metálicas, a centelha é bastante usada. Os elementos são identificados pelas raias de emissão obtidas no espectrograma, as quais serão mais ou menos escuras, conforme a concentração do elemento na amostra.

A identificação é feita pela medida do comprimento de onda das raias e comparando-se esses valores com os encontrados em tabelas.

Deve-se imprimir sempre na chapa um espectro do ferro, o qual apresenta numerosas raias em toda a extensão do espectro em que se trabalha. Serve, assim, como padrão na determinação dos comprimentos de onda das linhas da amostra.

As linhas do ferro já estão bem determinadas, no seu espectrograma com os respectivos comprimentos de onda, bem como a posição das raias espectrais mais importantes de muitos elementos.

Usualmente dispõem-se de espectrogramas dos diferentes elementos que se deseja identificar. Pela simples superposição das linhas desses elementos padrões com as da amostra em estudo, as linhas desta são facilmente identificadas.

A técnica espectrográfica utilizada na determinação de impurezas em urânio e seus compostos é a destilação fracionada com carreador adequado^(66, 67).

Utilizou-se um espectrógrafo óptico de emissão da marca Jarrel-Ash Co, sob arco de corrente contínua de 10 ampéres e uma queima de 35 segundos.

Registrou-se o espectro em placas fotográficas (KODAK SA-1) e determinou-se o teor de cada impureza por comparação visual com espectros de referência.

Expressa-se o teor de impureza em ppm ($\mu\text{g} / \text{g}$) com base em urânio metálico.

3.7.7. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE URÂNIO

A determinação do teor total de urânio foi realizada tanto no material de partida (urânio metálico) quanto nas amostras do catalisador (nitreto de urânio) por gravimetria, seguindo-se o procedimento IPEN QI - 041 ⁽⁶⁸⁾.

Fez-se a calcinação cuidadosa e lentamente de uma massa conhecida do composto de urânio ao ar em uma mufla até atingir a temperatura de 900°C durante 1 hora.

O produto final é removido, esfriado em dessecador e pesado como U_3O_8 ⁽⁶⁹⁾.

3.7.8. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE NITROGÊNIO

Determinou-se o teor de nitrogênio por um analisador de elementos (CHN) Perkin Elmer, modelo 2400.

Fez-se a combustão total da amostra em atmosfera de oxigênio a 925°C.

Fez-se a análise dos produtos de combustão por meio de um detector de condutividade térmica, usando - se hélio como gás de arraste.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. RESULTADOS EXPERIMENTAIS DA SÍNTESE DO CATALISADOR À BASE DE URÂNIO.

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios experimentais dando-se ênfase àqueles empregando-se nitreto de urânio como catalisador da reação de craqueamento da amônia.

Os resultados experimentais serão comparados aos obtidos com outros nitretos metálicos como catalisadores.

Serão discutidos os resultados da caracterização física e química das amostras dos catalisadores sintetizados neste trabalho, conforme as condições experimentais apresentadas no item (3.3) para os 5 experimentos descontínuos.

Efetou-se a síntese do nitreto de urânio seguindo-se essencialmente o procedimento citado nos itens 3.3 e 3.4 e referentes aos experimentos de 1 a 5, descontínuos.

Observou-se para esta série de experimentos que a decomposição da amônia tem início ao redor de 250°C-300°C, quando a taxa de hidrogênio gerado no sistema começa a aumentar. Isto é devido à primeira transformação do urânio metálico em hidreto de urânio, pó bastante fino e de carácter pirofórico^(3, 5, 13).

Em torno de 400°C esse hidreto começa a decompor-se favorecendo a reação de síntese do nitreto de urânio.

Na faixa de temperatura entre 550° - 600°C ocorre a segunda etapa de transformação do hidreto de urânio obtendo-se o nitreto de urânio catalisador da reação de craqueamento, o qual foi identificado pela técnica de Difração de Raios X como sendo $\alpha\text{-U}_2\text{N}_{3+x}$ ($0 \leq x \leq 1$).

As amostras dos catalisadores foram obtidas dos experimentos numerados de 1 a 5, para o processo descontínuo e o experimento 6 para o processo contínuo.

Os valores apresentados em cada ponto referem-se a duas determinações realizadas sequencialmente, isto é, assim que a solução padronizada de H_2SO_4 0,5-0,6M era neutralizada limpava-se o frasco absorvedor descartando-se seu conteúdo e nele adicionavam-se novamente 50 mL de H_2SO_4 e media-se o novo tempo de neutralização.

O tempo de neutralização foi medido com o auxílio de um cronômetro, com a finalidade de calcular a taxa de conversão da reação, ou seja, o rendimento da reação conforme pode ser observado na tabela 4.1.

Desta forma antes de medir o tempo de neutralização no próximo intervalo de temperatura, aguardava-se a estabilização da temperatura do forno em cada ponto, cerca de 20-30 minutos.

Decorrido este período o sistema encontrava-se em equilíbrio, pronto para conectar o frasco absorvedor contendo 50 mL da solução padronizada de H_2SO_4 0,5-0,6M.

A seguir são apresentados na tabela 4.1 os resultados dos ensaios experimentais relativos à obtenção do nitreto de urânio para a série de 5 experimentos descontínuos.

TABELA 4.1 - Dados da Síntese do Sesquinitreto de Urânio. (Experimentos 1 a 5 - Processo Descontínuo , Tempo Operacional : 9 a 35 horas).

RENDIMENTO DA REAÇÃO (% H_2)						
Temperatura (°C)	EXPERIMENTOS DESCONTÍNUOS					Valor médio
	1	2	3	4	5	
25	0	0	0	0	0	0
100	0	0	0	0	0	0
200	0	0	0	0	0	0
250	0	0	0	0	0	0
300	4,39	4,17	4,67	4,25	4,67	4,43±0,23
350	11,22	8,91	12,07	8,16	8,93	9,86±1,68
400	20,91	16,36	20,31	15,88	15,70	17,83±2,56
450	34,58	31,85	39,28	41,56	35,03	36,46±3,90
500	73,64	74,58	75,60	80,26	80,93	77,00±3,36
550	98,91	98,87	99,05	99,60	99,65	99,22±0,38

Os valores apresentados em cada ponto referem-se a duas determinações realizadas sequencialmente. Os valores da tabela 4.1. representam a média de 2 experimentos para cada ponto.

Verificou-se experimentalmente que o tempo de neutralização da solução padronizada de H_2SO_4 0,5-0,6M para os intervalos de temperatura (25° a 250°C) não apresenta alteração, ou seja, neste intervalo a amônia não foi craqueada.

A partir de 300°C verifica-se o início da reação de craqueamento da amônia onde a taxa de conversão começa a aumentar.

Observa-se que os resultados são bastante reprodutíveis . Tanto a síntese para obtenção do catalisador como a decomposição da amônia, são duas operações muito simples e realizadas em seqüência .

Uma vez estabelecido o equilíbrio químico , pode-se continuar a operação de craqueamento por longos períodos.

O tempo operacional para esses cinco experimentos descontínuos variou entre 9 e 35 horas.

Para demonstrar a reprodutibilidade dos experimentos calculou-se o desvio padrão para esta série de cinco experimentos descontínuos e os resultados são apresentados na figura 4.1.

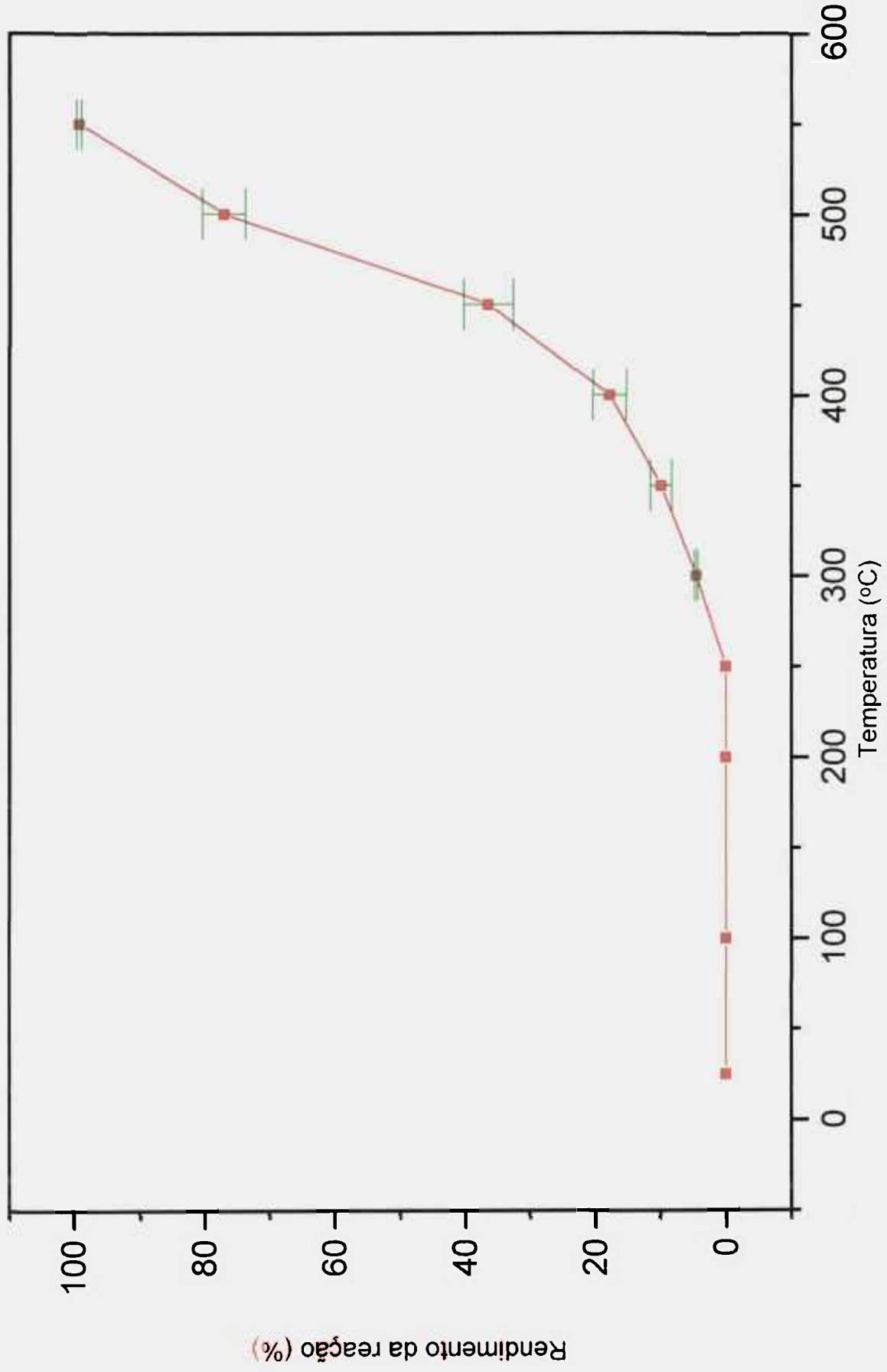


Figura 4.1 - Curva representativa do desvio padrão no rendimento de decomposição da amônia catalisada pelo sesquinitreto urânio para os cinco experimentos descontinuos.

Para todos os experimentos realizou-se uma prova em branco à temperatura ambiente para se quantificar a massa e volume de NH_3 inicial (antes do início do craqueamento) no sistema em estudo.

A densidade prática da amônia nesta série de experimentos variou de 0,67 a 0,69 g/L.

O cálculo do rendimento da reação de craqueamento da amônia foi efetuado fazendo-se o desconto da massa de NH_3 inicial (prova em branco). O rendimento da reação variou de 98,91 a 99,65%. Esses dados podem ser observados nos apêndices I a V pgs. 73 a 77.

4.1.2. - EXPERIMENTO CONTÍNUO DE LONGA DURAÇÃO

Como descrito anteriormente realizou-se o experimento 6 utilizando-se o processo contínuo, isto é, sem interrupção durante toda duração. Alterou-se apenas a vazão do gás amônia para $140 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e volume de H_2SO_4 0,5 - 0,6 M no frasco absorvedor para 100 mL.

Os resultados obtidos neste processo de longa duração (1200 horas) são apresentados pela curva do rendimento da reação em função da temperatura, figura (4.2).

Observa-se que a curva da temperatura versus o rendimento da reação no processo contínuo (figura 4.2) é melhor definida pela inclinação no intervalo de temperatura de 450° a 550°C quando se compara com aqueles dos experimentos descontínuos representados pela figura 4.1.

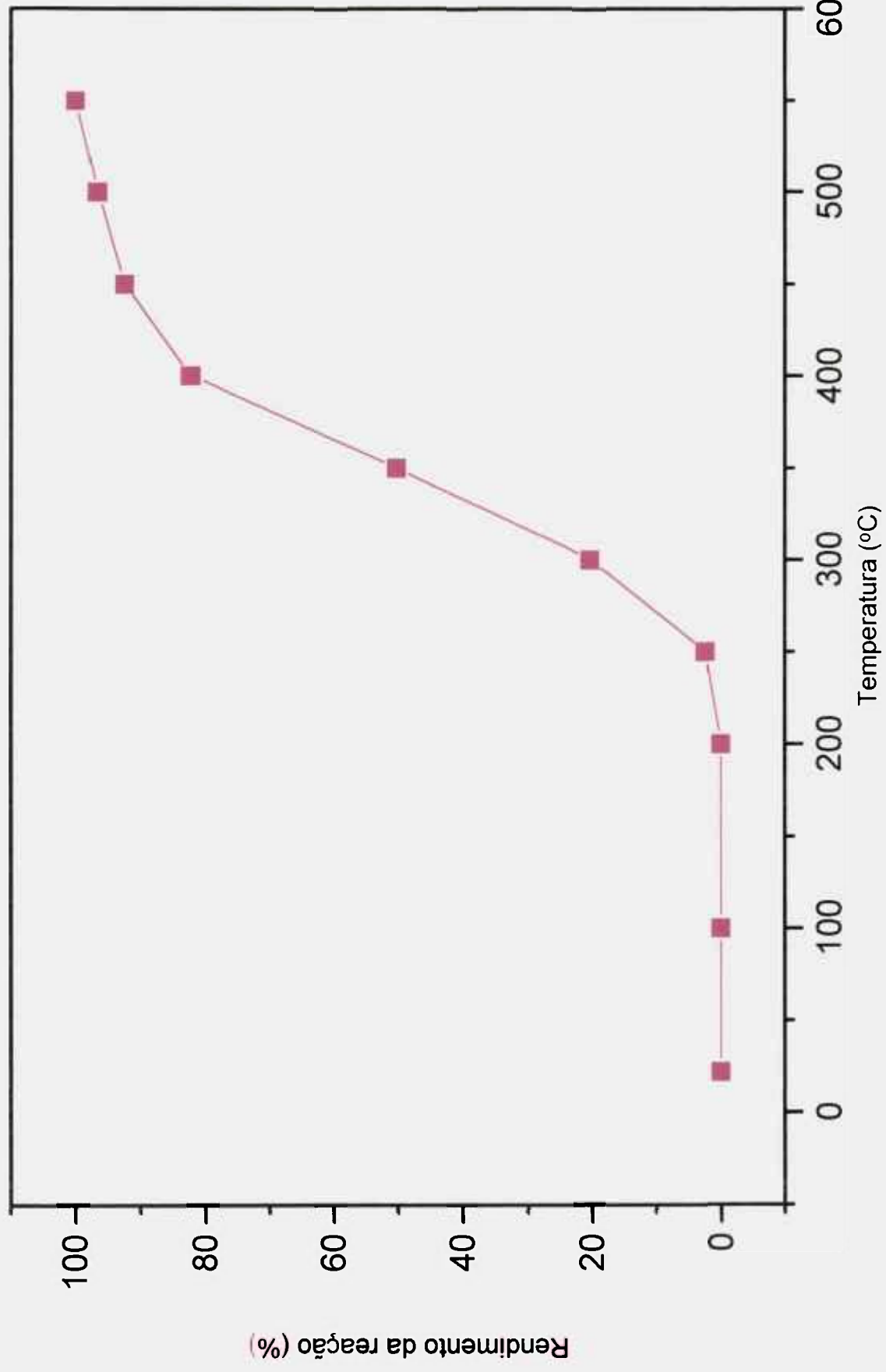


Figura 4.2 - Curva representativa do rendimento de decomposição da amônia catalisada pelo sesquióxido de urânio em função da temperatura para o experimento 6 processo contínuo de longa duração

As fases de transformação do urânio metálico até a obtenção do catalisador nitreto de urânio foram obtidas de forma mais definida. A 250 °C pôde-se detectar, pelo teste qualitativo de chama, a presença do gás hidrogênio, confirmando-se os dados de literatura⁽⁹⁾ que indicam ser aquela a temperatura do limiar de decomposição da amônia.

A 300°C o sistema começa a liberar maior volume dos gases hidrogênio e nitrogênio, indicando a ocorrência da primeira fase de transformação do urânio em hidreto de urânio (UH_3).

De 350° - 400 °C ocorre o favorecimento da reação de síntese do catalisador em virtude da decomposição do UH_3 e sua transformação em U_2N_3 . Os parâmetros experimentais encontram-se no apêndice VI, pg. 78.

A 550°C tem-se a confirmação do final da segunda fase de transformação do urânio (UH_3 a U_2N_3) com a obtenção do verdadeiro catalisador da reação ($\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$ sesquinitreto de urânio).

A duração deste experimento foi de 2 meses (1200 horas) ininterruptamente , sendo que a atividade do catalisador não pode ser esgotada totalmente devido a problemas nos equipamentos . Ocorreu uma falha no controlador-regulador de temperatura do forno e a temperatura disparou para 1200°C acarretando uma interrupção neste experimento sem, contudo , esgotar sua capacidade catalítica.

O reator de aço inoxidável foi comprometido externamente, mas felizmente na parte interna nada ocorreu, sendo possível descarregar a amostra desse catalisador e submetê-la às análises de caracterização . O conjunto experimental, incluindo-se o reator de aço inoxidável é mostrado na foto (página 24-figura 3.4).

Neste experimento fez-se um estudo da eficiência média do catalisador no período de 1200 horas a 550°C, no qual o catalisador se manteve ativo.

Verificou-se experimentalmente que 100mL de H_2SO_4 0,60 M neutralizam a pequena massa de NH_3 não craqueado por 280 horas, ou seja, foi possível efetuar cinco medidas utilizando-se em cada uma os 100mL do ácido. O tempo de neutralização foi reproduzido em quatro experimentos, com exceção da quinta medida prejudicado por problemas no forno de craqueamento. Os dados experimentais estão na tabela 4.2.

TABELA 4.2 - Experimento de Longa Duração e Eficiência do Catalisador(U_2N_3) a 550°C durante 1200horas, Ininterruptamente. Reposição do H_2SO_4 0,6M (100mL) no frasco absorvedor a cada 280 horas.

Troca do Ácido	Tempo integralizado (horas)	Volume NH_3 (L)	Massa NH_3 (g)	Eficiência do Processo (%)
1	280	2352	1599,36	99,87
2	560	4704	3198,72	99,94
3	840	7056	4798,08	99,96
4	1120	9408	6397,44	99,97
5	80 *	672*	456,96*	99,55*
Total	1200	10080	6854,40	99,97

* Equipamento danificado - Experimento Interrrompido.

Observa-se que a eficiência do processo contínuo foi de 99,97% a 550°C durante 1200 horas (aproximadamente 2 meses).

Porém após 1200 horas de trabalho **ininterrupto** constatou-se desgaste do forno,interrompeu-se então este experimento.Contudo,o catalisador está ainda operando eficientemente e sua vida de trabalho não pôde ser determinada.

Segal e Sebba (24, 30) realizaram um estudo extensivo sobre a síntese da amônia empregando nitreto de urânio como catalisador. Os autores usaram duas amostras do catalisador que foram experimentadas num período de 6 a 8 meses, o que equivale 4320 a 5760 horas de atividade.

4.2. RESULTADOS DAS ANÁLISES ESPECTROGRÁFICAS.

Os teores de impurezas contidas no material de partida (urânio metálico) e nas amostras dos catalisadores obtidos podem ser vistos na tabela 4.3. Para a realização dessas análises adotou-se o procedimento analítico IPEN QI 001 (66).

TABELA 4.3 - Impurezas no Urânio Metálico e nos Catalisadores Correspondentes.

MATERIAIS	URÂNIO METÁLICO	CATALISADOR		
		μg/g U (ppm)		
Elemento	μg/g U (ppm)	Amostras :		
		3	4	5
Cd	< 0,1	0,2	0,1	< 0,1
B	0,3	0,4	0,5	1,1
P	<100	<100	<100	<100
Fe	400	>500	>500	>500
Co	<10	<10	<10	<10
Cr	12	90	>>95	>>95
Ni	15	90	>110	>110
Mo	< 2	2	2	4
Zn	<10	<10	<10	<10
Si	300	300	110	150
Al	220	220	210	300
Mn	100	>100	>54	>54
Mg	100	30	30	30
Pb	2	30	4	4
Sn	1	<1	3	2
Bi	<2	<2	<2	<2
V	<3	<3	3	3
Cu	20	30	5	11
Ba	<1	<1	<1	<1

Observa - se que tanto o urânio de partida quanto os catalisadores dele obtidos apresentaram baixo teor de impurezas ao redor de 0,12 %.

4.3. RESULTADOS DAS ANÁLISES DO TEOR DE URÂNIO TOTAL

Na tabela 4.4 estão os resultados das determinações gravimétricas do teor de urânio total, no material de partida e nas seis amostras dos catalisadores. (Procedimento Analítico IPEN QI 041 ⁽⁶⁶⁾).

TABELA 4.4 - Resultados de Análises de Urânio no Urânio Metálico e nos Catalisadores.

AMOSTRA	% U TOTAL
Urânio metálico	99,72
catalisador 1	89,62
catalisador 2	89,35
catalisador 3	89,16
catalisador 4	89,10
catalisador 5	89,59
catalisador 6	88,73

Os resultados referem-se à média entre duas determinações. Observa-se que o urânio metálico apresenta um teor de urânio total de 99,72%, considerado normal, indicando que o material de partida é puro, sendo 0,28% atribuídos à própria reatividade do metal em presença de ar ⁽³⁻⁵⁾.

O teor de urânio total nas amostras dos catalisadores variou de 89,10% a 89,62 % para o processo descontínuo (catalisadores 1 a 5).

Para o processo contínuo, o valor foi de 88,73%, um pouco mais baixo devido a presença de óxido de urânio (UO_2) formado provavelmente durante a retirada do material .

Os valores de urânio total encontrados nos catalisadores usados para os cinco experimentos descontínuos aqui descritos estão dentro do esperado segundo observações realizadas por Segal e Sebba ⁽²⁴⁾ .

O valor teórico de urânio para o U_2N_3 é de 91,89 % .Observou-se que os nitretos sintetizados nos cinco experimentos apresentavam mistura de fases ($\alpha-U_2N_3$ e UN_2), conforme se pode ver na figura 4.4, página 54.

4.4. RESULTADOS DAS ANÁLISES DO TEOR DE NITROGÊNIO.

Na tabela 4.5 estão os resultados da determinação do teor de nitrogênio, medidos pelo analisador (CHN) nas 6 amostras do catalisador.

TABELA 4.5 - Resultados de Análise de Nitrogênio nos catalisadores

AMOSTRA	% NITROGÊNIO
1	8,43
2	8,36
3	8,63
4	8,04
5	7,98
6	2,20

Os resultados apresentados referem-se à média entre duas determinações.

Observa - se que o teor de nitrogênio encontrado nos catalisadores sintetizados nos cinco primeiros experimentos variou de 7,98% a 8,63% e está em conformidade com os dados publicados ⁽²⁴⁾.

Na amostra 6, experimento de longa duração, o teor de nitrogênio foi de 2,20 %. Essa diferença é devida a presença de UO_2 como constituinte maior, ou seja, grande parte da amostra do catalisador ($\alpha-U_2N_3$) foi transformada em óxido, devido ao problema apresentado no forno, acarretando danos no próprio reator (figura 3.4 - página 24) e na mangueira de polietileno.

Dessa forma a amostra do catalisador permaneceu por certo tempo exposta ao oxigênio do ar, enquanto o equipamento era esfriado até atingir a temperatura ambiente e a amostra pudesse ser transferida para o frasco receptor.

4.5 RESULTADOS DAS ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.

Os difratogramas das 6 amostras analisadas por Difração de Raios - X encontram-se na figura 4.3, página 53.

Esses difratogramas são apresentados tridimensionalmente e representam seqüencialmente os experimentos: 6 (contínuo), 1, 2, 3, 4 e 5 (descontínuos) figura 4.3, página 53.

A apresentação das fases cristalinas e respectivos constituintes para o processo descontínuo, (amostras 1 a 5) encontra-se na figura 4.4, página 54.

Para o processo contínuo, (amostra 6) a apresentação das fases cristalinas e respectivos constituintes encontra-se na figura 4.5, página 55.

Observa - se que todas as 5 amostras do processo descontínuo apresentaram os mesmos compostos, sendo U_2N_3 o constituinte predominante, UN_2 constituinte maior e UO_2 constituinte menor (figuras 4.3 e 4.4).

Outros autores (^{24, 57}) também obtiveram na preparação do catalisador nitrato de urânio em presença de amônia gasosa a mesma mistura de fases cristalinas: $\alpha-U_2N_3$ e UN_2 , dependendo das condições experimentais. Já em trabalhos mais recentes Katsura e colaboradores (^{58, 59}) representam essa mistura de fases como sendo $\alpha-U_2N_{3+x}$ ($0 \leq x \leq 1$).

A presença do UO_2 como constituinte menor é devido à absorção de O_2 pela superfície do catalisador após sua remoção do reator e exposição ao ar por algum tempo à temperatura ambiente e de alguma umidade da amônia ⁽²⁴⁾ .

Pela figura 4.5, amostra 6, processo contínuo, verificou-se como constituinte predominante : UO_2 , constituinte maior : U_2N_3 e constituinte menor : UN_2 .

A presença do UO_2 , como constituinte maior, é devido a exposição do catalisador durante certo tempo ao oxigênio do ar, acarretando na oxidação e contaminação de grande parte da amostra .

A presença do U_2N_3 como constituinte maior e UN_2 como constituinte menor também pode ser identificado e confirmam dados de literatura (²⁴) indicando que a formação do UN_2 se dá em altas pressões de nitrogênio e altas temperaturas (acima de $1100^\circ C$).

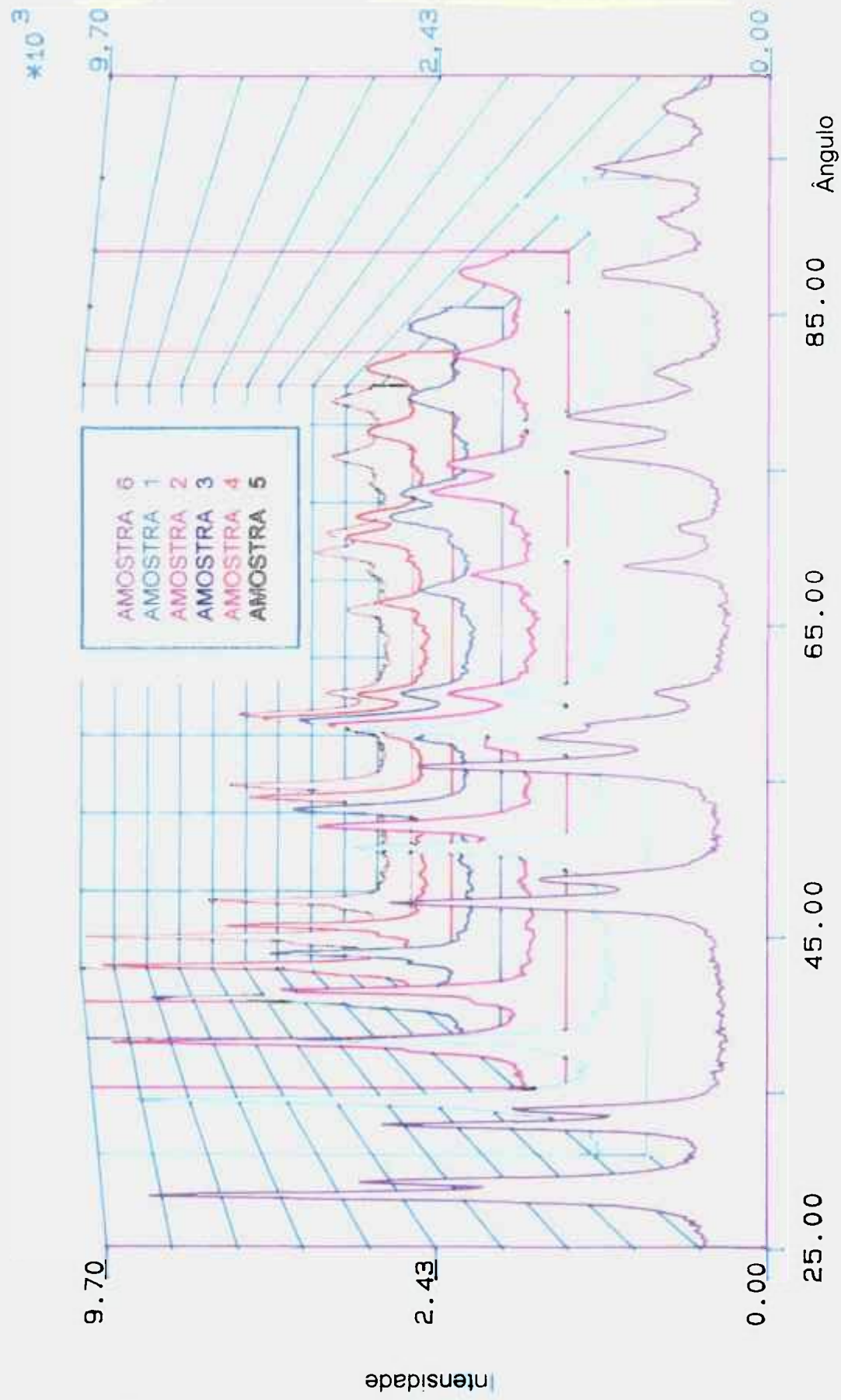


Figura 4.3 - Difrátograma tridimensional das 6 amostras do catalisador sesquinitreto de urânio. Apresentação sequencial : amostra 6 processo contínuo e amostras 1 a 5 processo descontínuo.

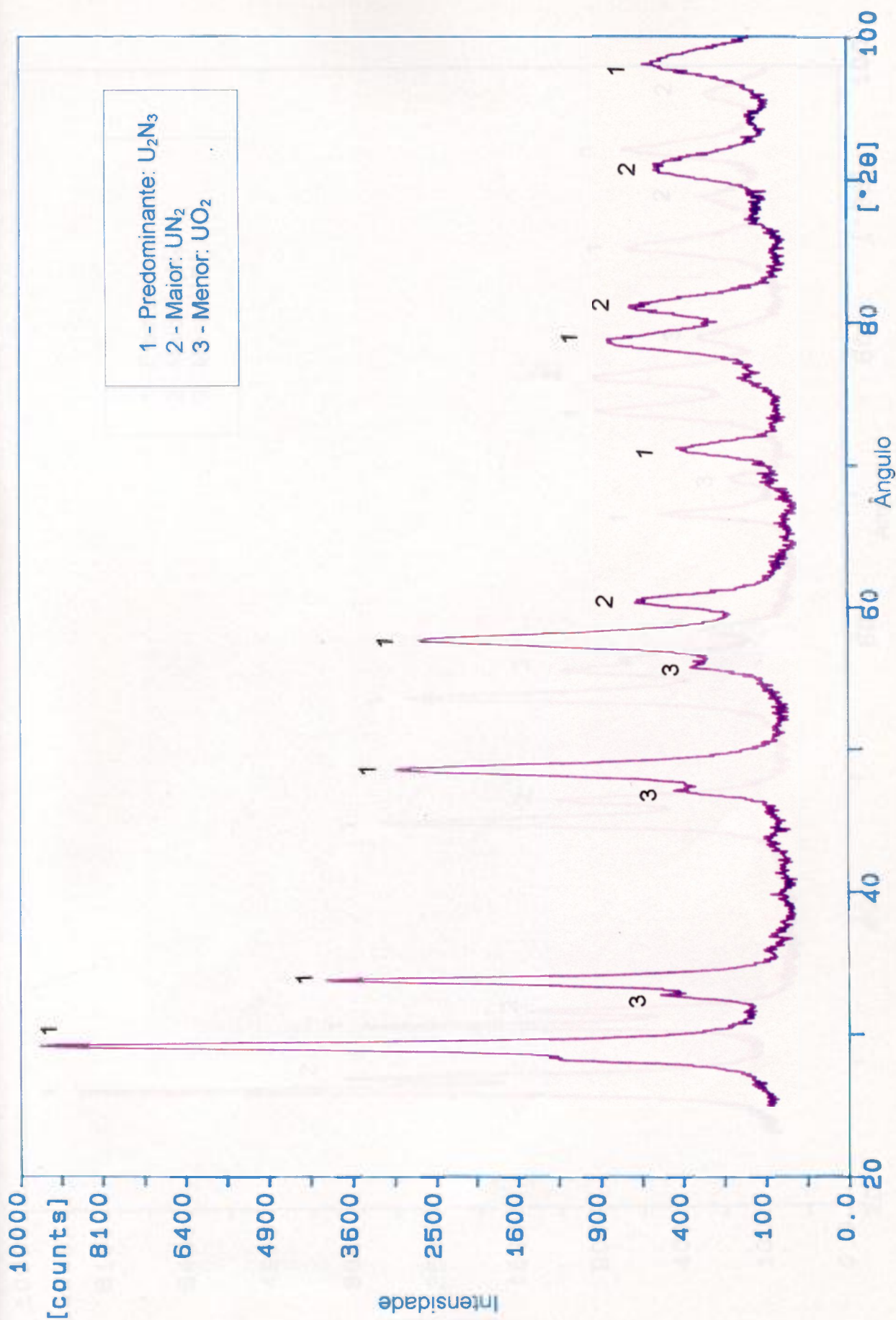


Figura 4.4 - Difratoograma representativo das 5 primeiras amostras (processo descontinuo) e fases cristalinas.

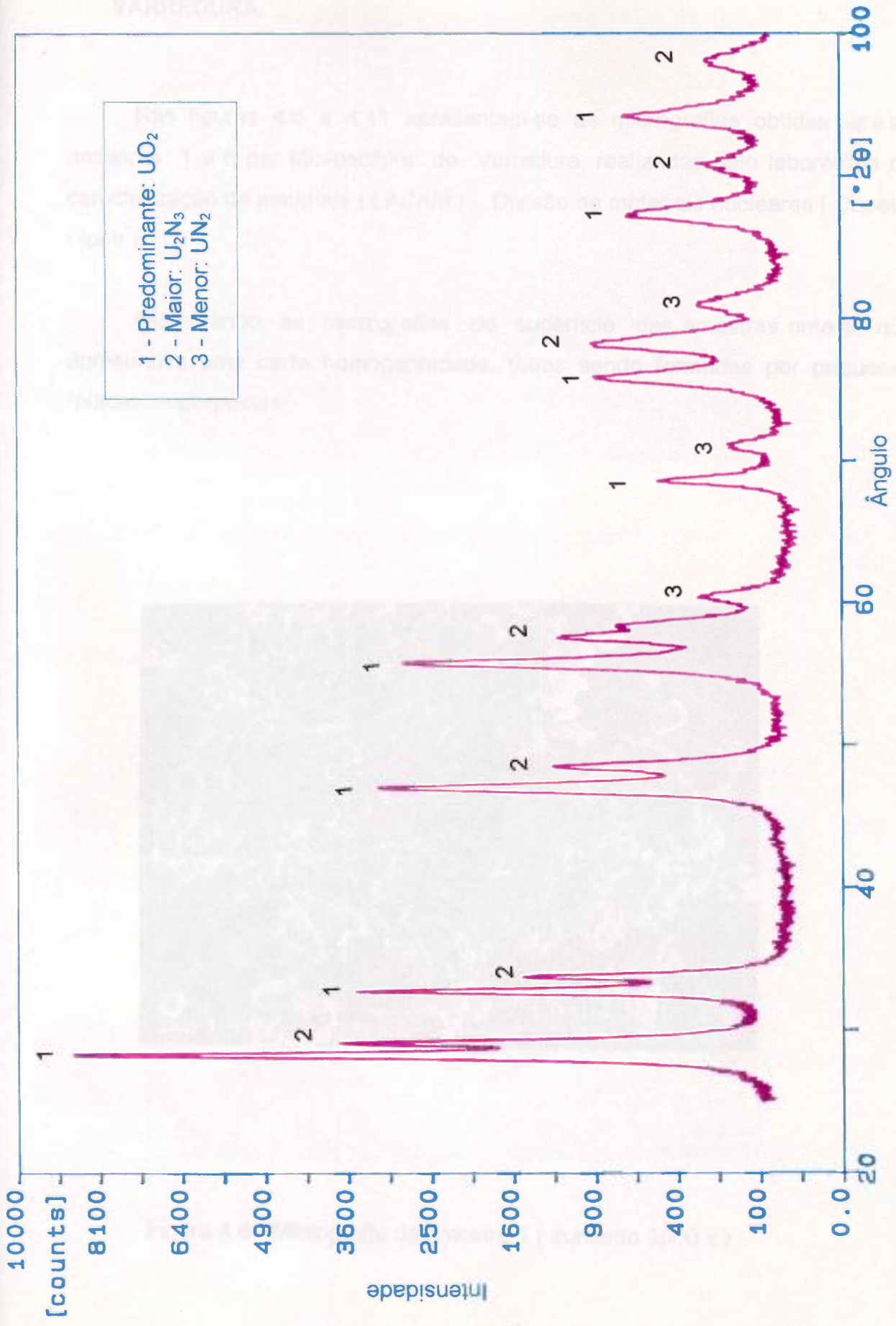


Figura 4.5 - Difratograma e identificação das fases cristalinas (amostra 6 - processo contínuo, longa duração).

4.6. RESULTADOS DAS ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

Nas figuras 4.6 a 4.11 apresentam-se as micrografias obtidas para as amostras 1 a 6 por Microscopia de Varredura, realizadas pelo laboratório de caracterização de materiais (LACAM) - Divisão de materiais nucleares (Copesp / Ipen).

Observando as micrografias da superfície das amostras nota-se que apresentam uma certa homogeneidade, todas sendo formadas por pequenas "placas" superpostas.

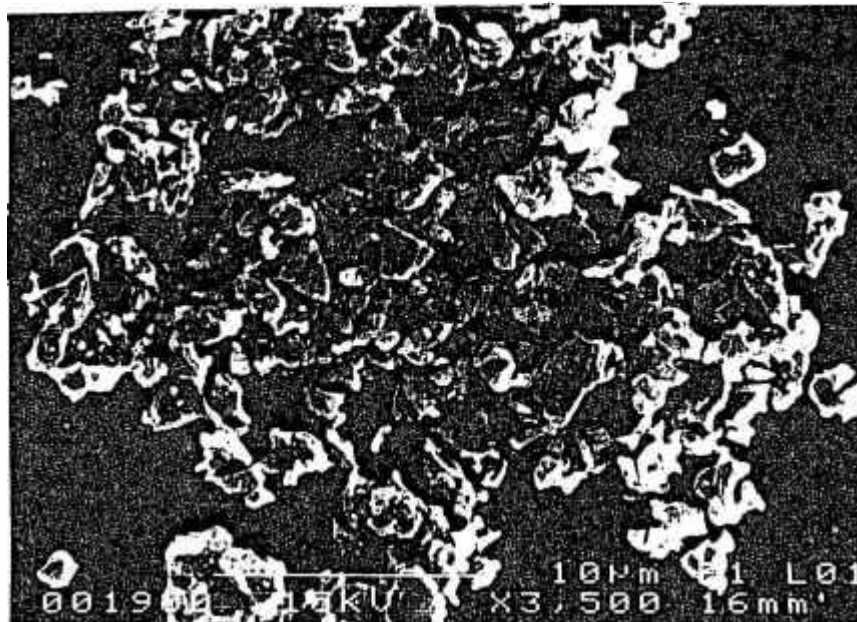


Figura 4.6 - Micrografia da amostra 1 (aumento 3500 x)

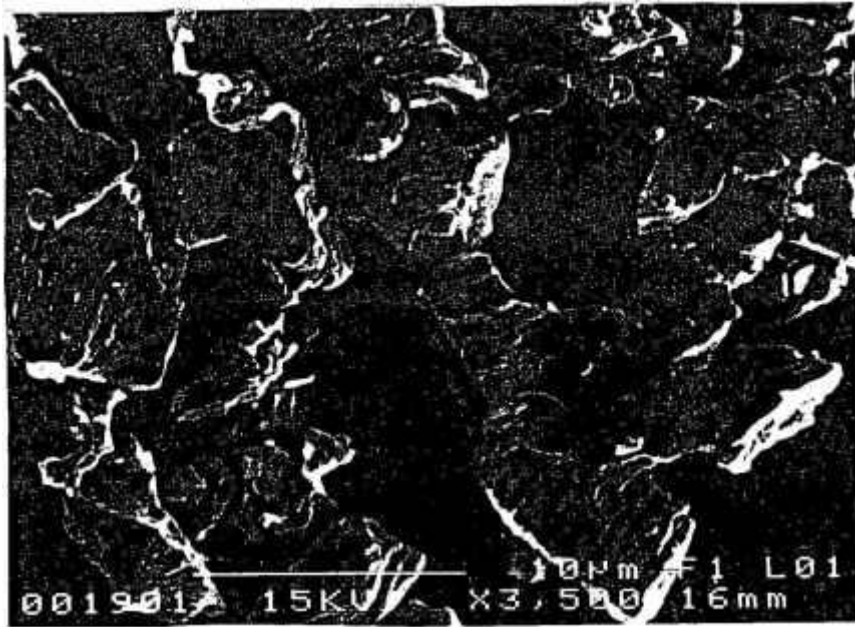


Figura 4.7 - Micrografia da amostra 2 (aumento 3500 x)

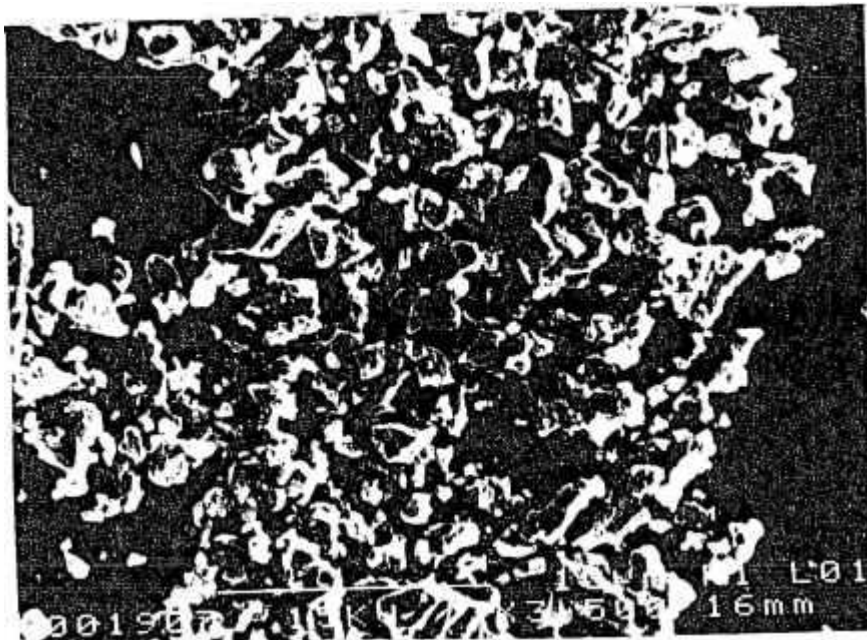


Figura 4.8 - Micrografia da amostra 3 (aumento 3500 x)

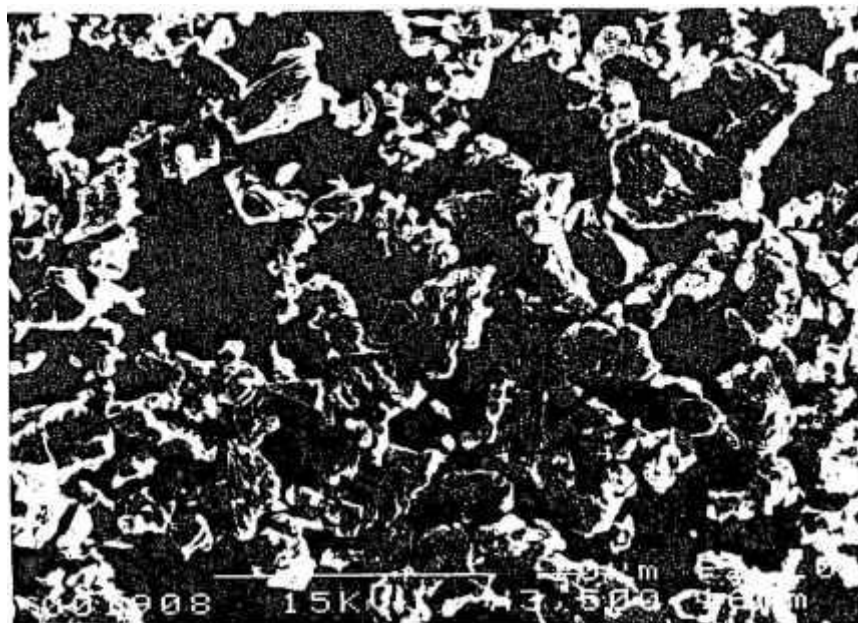


Figura 4.9 - Micrografia da amostra 4 (aumento 3500 x)

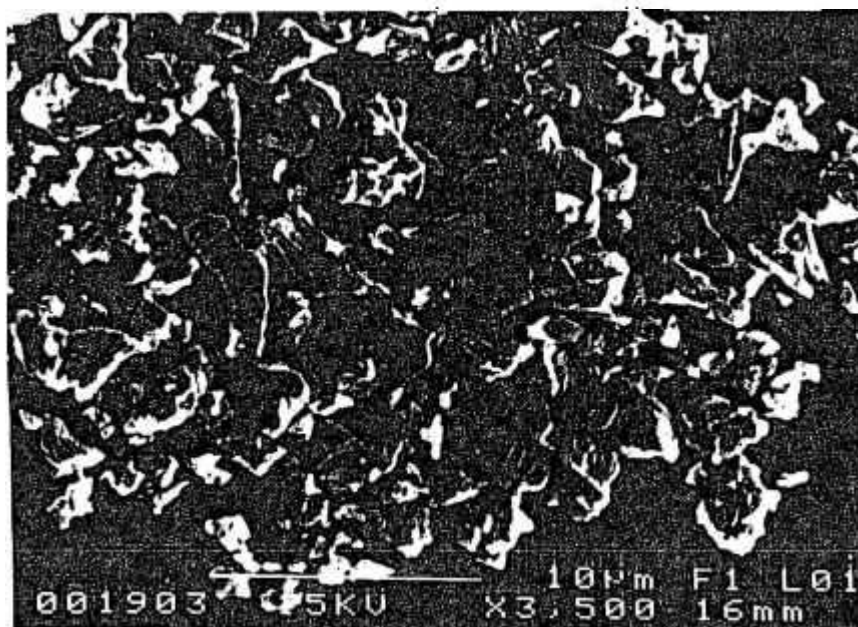


Figura 4.10 - Micrografia da amostra 5 (aumento 3500 x)

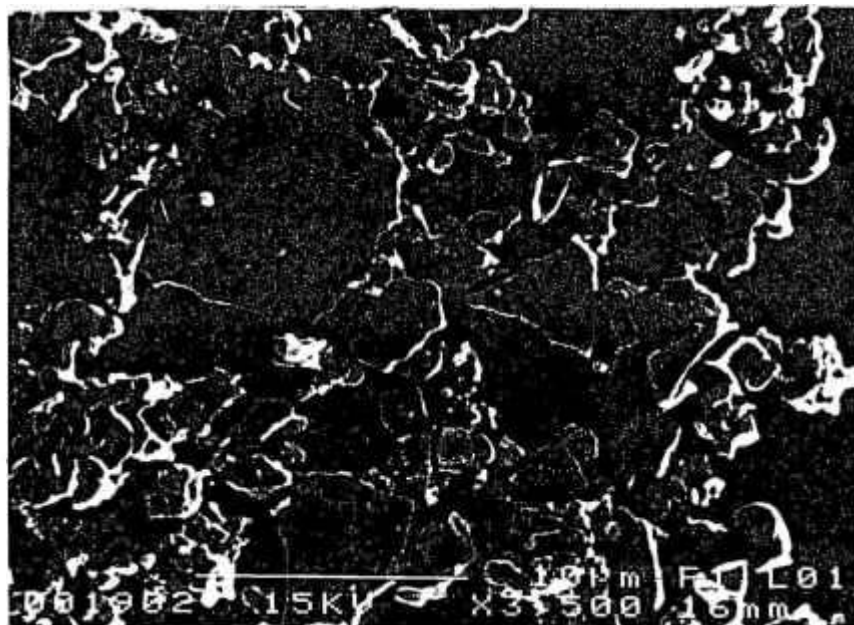


Figura 4.11 - Micrografia da amostra 6 (aumento 3500 x).

4.7 RESULTADOS DAS ANÁLISES DE ÁREA ESPECÍFICA E POROSIMETRIA

Na tabela 4.6 estão os valores de área específica (BET) e de porosimetria de mercúrio para as cinco primeiras amostras (processo descontínuo) do catalisador e amostra 6 (processo contínuo).

Para os valores de área específica,esses resultados referem-se a duas determinações independentes, realizadas conforme descrito no item 3.7.3.

Observa-se que os valores de área específica medidos nas cinco amostras variaram de 0,47 a 0,93 m² /g, conforme relatório de análise fornecido pelo laboratório de caracterização de materiais (LACAM) - Divisão de materiais nucleares (Copesp/Ipen).

A amostra 6 apresentou o valor de $0,16 \text{ m}^2 / \text{g}$, com a presença dos componentes : UO_2 e U_2N_3 , conforme já discutido.

Os resultados das amostras analisadas por porosimetria de mercúrio foram fornecidos pelo laboratório de propulsão e combustão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE - Cachoeira Paulista).

TABELA 4.6 - Medidas de Superfície Específica e Volume de Poros nas Amostras dos Catalisadores em Função do Tempo Operacional.

AMOSTRA	TEMPO OPERACIONAL (horas)	ÁREA ESPECÍFICA (m^2 / g)	VOLUME DE POROS TOTAL (cm^3/g)
catalisador 1	9	0,47	0,13
catalisador 2	10	0,61	0,15
catalisador 3	13	0,77	0,14
catalisador 4	28	0,90	0,15
catalisador 5	35	0,93	0,15
catalisador 6	1200*	0,16*	-

* Problemas operacionais com o forno.

Pela observação dos dados apresentados na tabela 4.6, verifica-se que a área específica dos 5 primeiros catalisadores (processo descontínuo) foi aumentando com relação ao tempo operacional, ou seja , a área específica dos catalisadores está diretamente relacionada ao tempo operacional, aumentando com a duração do experimento.

A variação observada foi de $0,47$ a $0,93 \text{ m}^2 / \text{g}$ para o tempo operacional variando de 9 a 35 horas.

O volume de poros total desses catalisadores apresentou uma certa homogeneidade, mantendo-se na faixa de 0,13 a 0,15 cm³/g.

Para o experimento 6 (contínuo), observou-se o valor de 0,16 m²/g para área específica . A análise por porosimetria de mercúrio não foi realizada.

O valor de 0,16 m²/g não pode ser alvo de comparação com os demais experimentos descontínuos, cuja amostra encontra-se sob outra forma química, com predominância de UO₂, conforme descrito no item 4.5 , pgs.51 a 55 .

4.8. ENSAIOS CATALÍTICOS UTILIZANDO OUTROS NITRETOS METÁLICOS COMO CATALISADORES DA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DA AMÔNIA.

Como citado anteriormente (item 3.6) , efetuou-se a síntese dos nitretos de ferro e de manganês, para comparação da eficiência do nitreto de urânio como catalisador.

Os resultados do rendimento da reação de craqueamento da amônia em função da temperatura estão nas curvas correspondentes (figuras 4.12) para o ferro : (experimentos 7 e 8) e (figuras 4.13) para o manganês : (experimentos 9 e 10).

Observou-se que a reação de craqueamento da amônia por esses nitretos metálicos é semelhante à do urânio, porém as temperaturas são mais elevadas quando comparadas com aquelas obtidas para o urânio.

A seguir os resultados das determinações experimentais são apresentados graficamente pelas figuras (4.12 e 4.13) , onde procedeu-se da mesma forma citada no item 4.1 página 39.

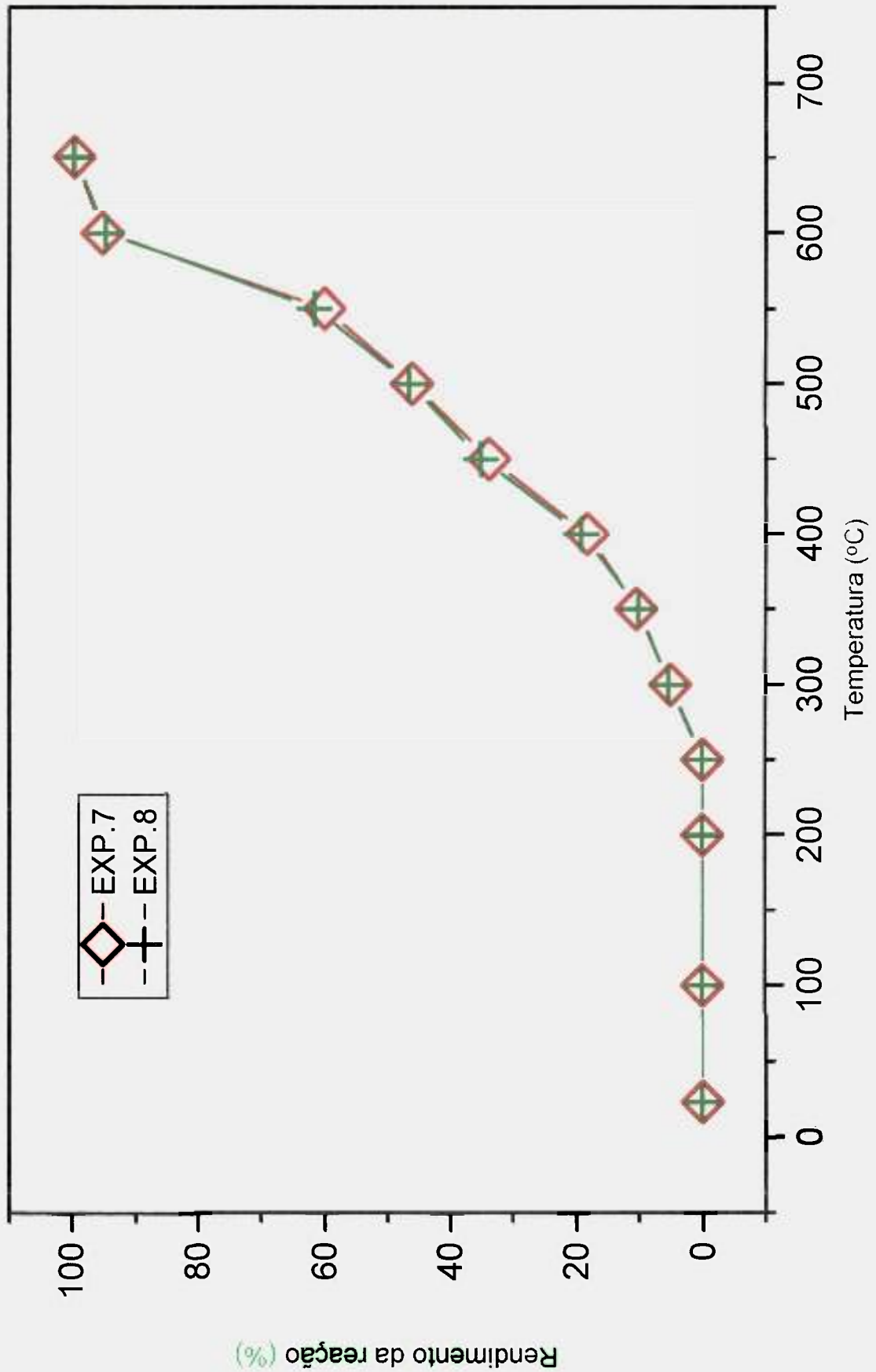


Figura 4.12 - Curva representativa do rendimento de decomposição da amônia catalisada pelo nitreto de ferro em função da temperatura (experimentos 7 e 8).

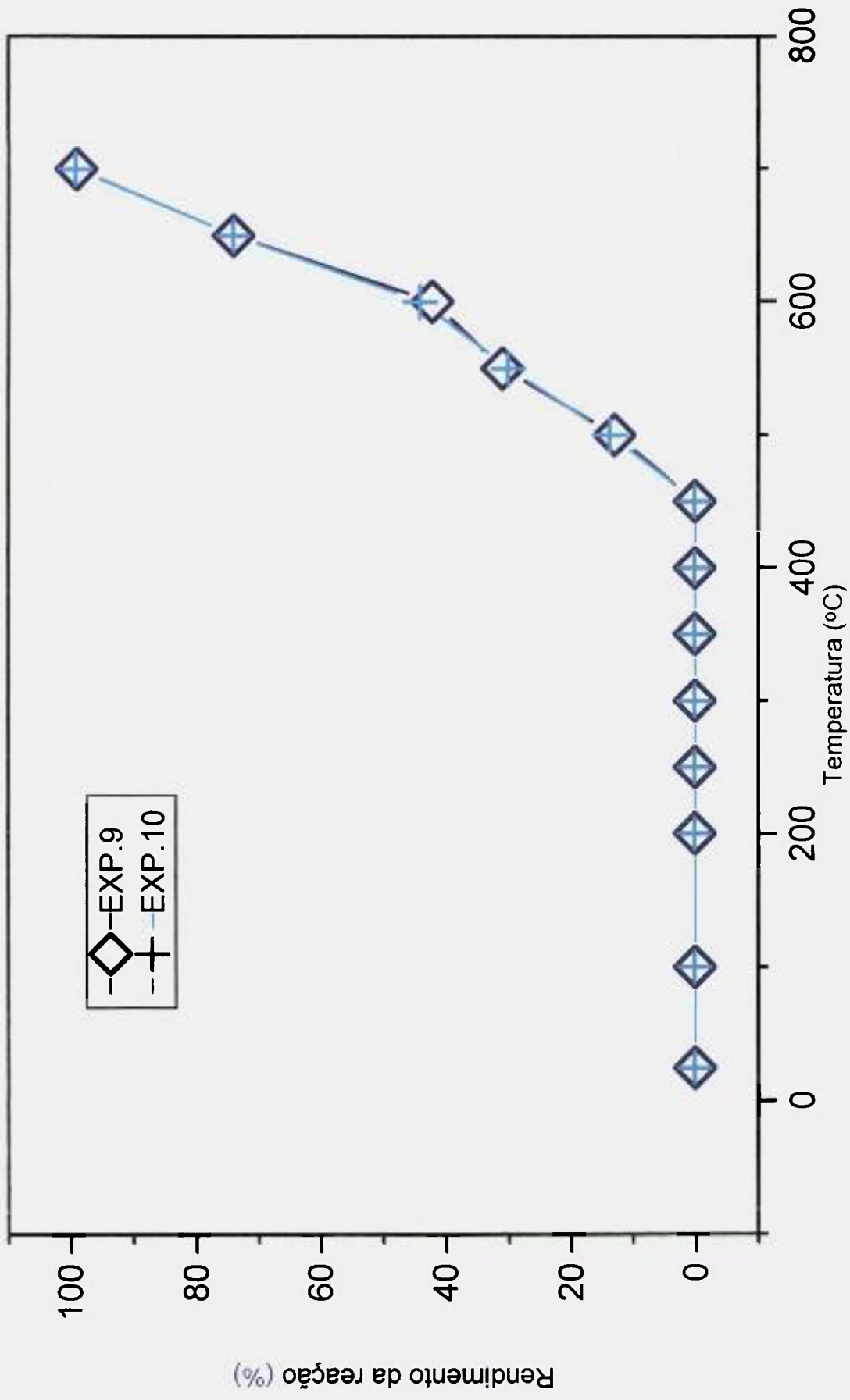


Figura 4.13 - Curva representativa do rendimento de decomposição da amônia catalisada pelo nitrato de manganês em função da temperatura (experimentos 9 e 10).

Os dados obtidos nos experimentos 7 e 8 (figura 4.12) mostram que a reação de decomposição da amônia com nitreto de ferro tem início em 300°C.

Para os experimentos 9 e 10 (figura 4.13) com o catalisador de manganês a decomposição inicia-se a 500°C, temperatura na qual também se inicia a formação do gás hidrogênio .

Ao atingir 650°C nos experimentos 7 e 8 (ferro) e 700°C experimentos 9 e 10 (manganês), observa-se que os compostos obtidos correspondem aos nitretos de ferro e manganês (confirmados por D.R.X), conforme citado no item 4.9 a seguir. O rendimento da reação é de 99%,esses dados podem ser observados nos apêndices VII a X pgs. 79 a 82.

4.9 - RESULTADOS DAS ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.

Os produtos obtidos nestes experimentos foram caracterizados por Difração de Raios X.

As amostras dos catalisadores obtidos nos experimentos 7, 8, 9 e 10 foram analisadas e os resultados estão nos respectivos difratogramas nas figuras 4.14 e 4.15.

Observa-se que as fases cristalinas obtidas nos experimentos 7 e 8 apresentam os mesmos compostos : 1) Fe_4N constituinte predominante, 2) Fe constituinte maior, 3) Fe_3N constituinte menor e 4) Fe Fe_2O_4 traços.

As fases cristalinas obtidas nos experimentos 9 e 10 apresentam os seguintes constituintes : 1) $Mn_6 N_{2,58}$ predominante , 2) Mn_3N_2 constituinte maior e 3) MnO constituinte menor.

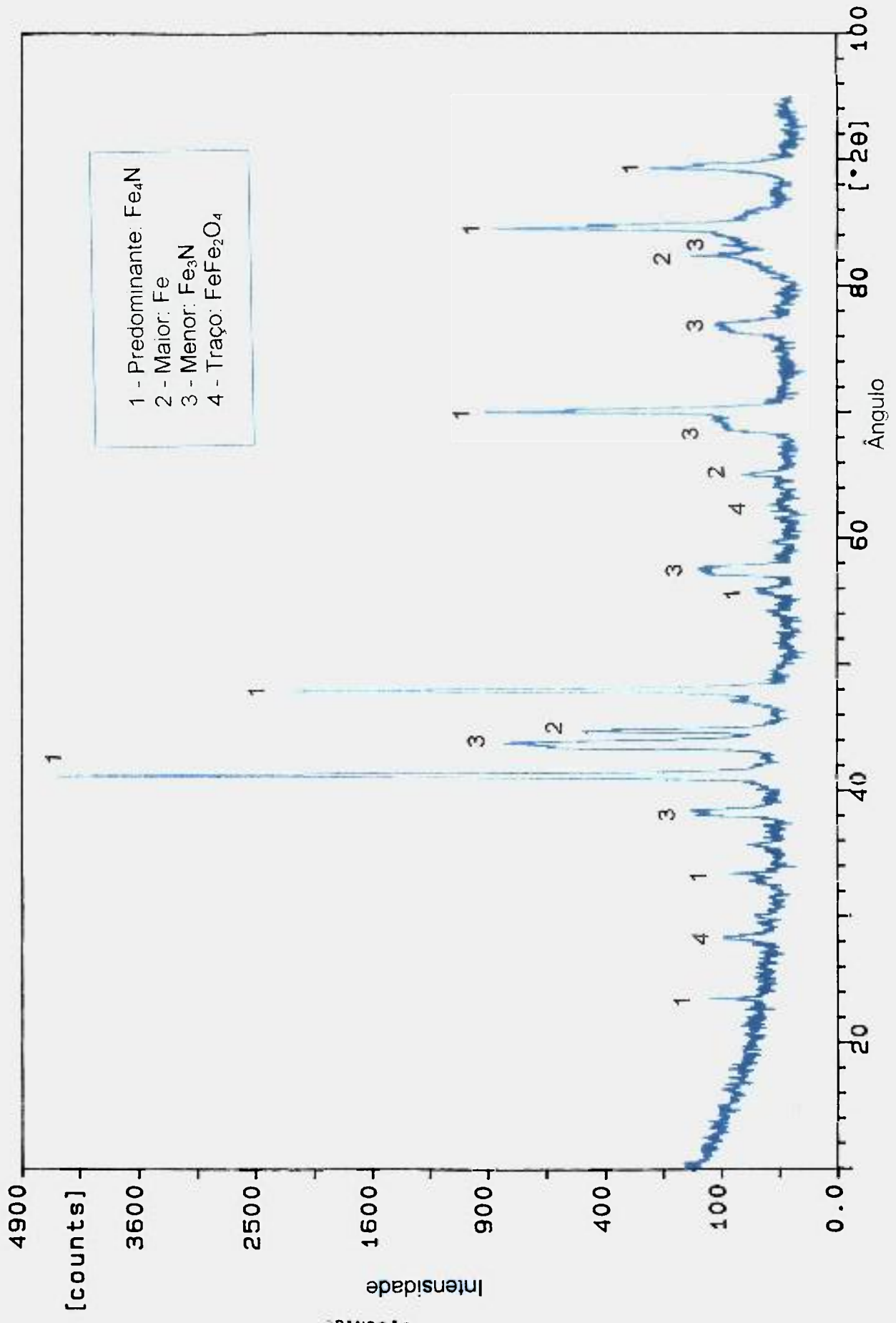


Figura 4.14 - Difratograma do catalisador e fases cristalinas das amostras 7 e 8 (Nitreto de Ferro).

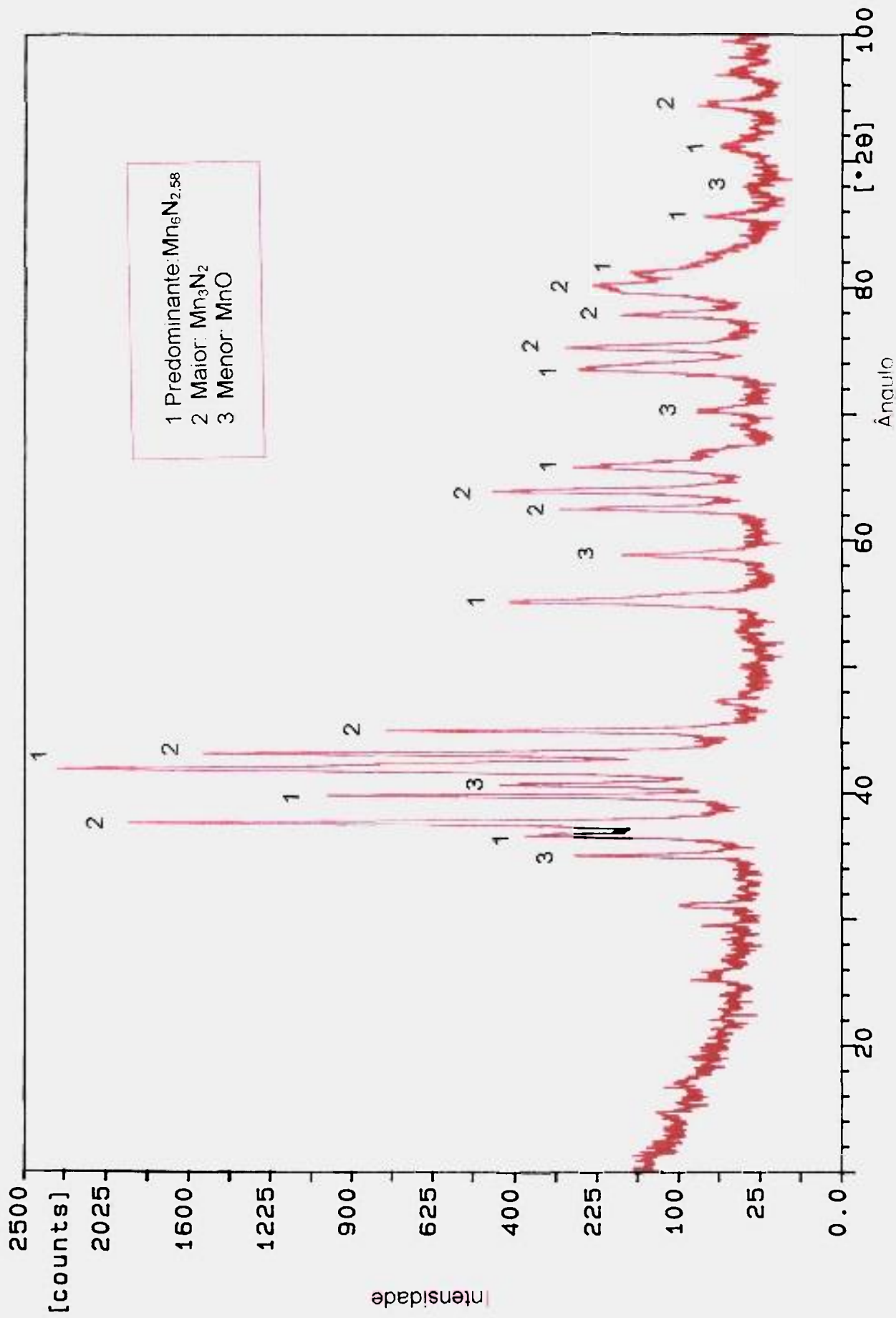


Figura 4.15 - Difratograma do catalisador e fases cristalinas das amostras 9 e 10 (Nitreto de Manganês) .

4.10- RESULTADOS DAS ANÁLISES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

Nas figuras 4.16 e 4.17 estão cópias das micrografias correspondentes aos nitretos de ferro (amostra 8) e manganês (amostra10).

Observando a micrografia da superfície da amostra 8 nota-se que o nitreto de ferro apresenta formação de aglomerados esféricos sobrepostos.

Pela micrografia da superfície da amostra 10 nota-se que o nitreto de manganês apresenta granulação muito pequena e de forma irregular.

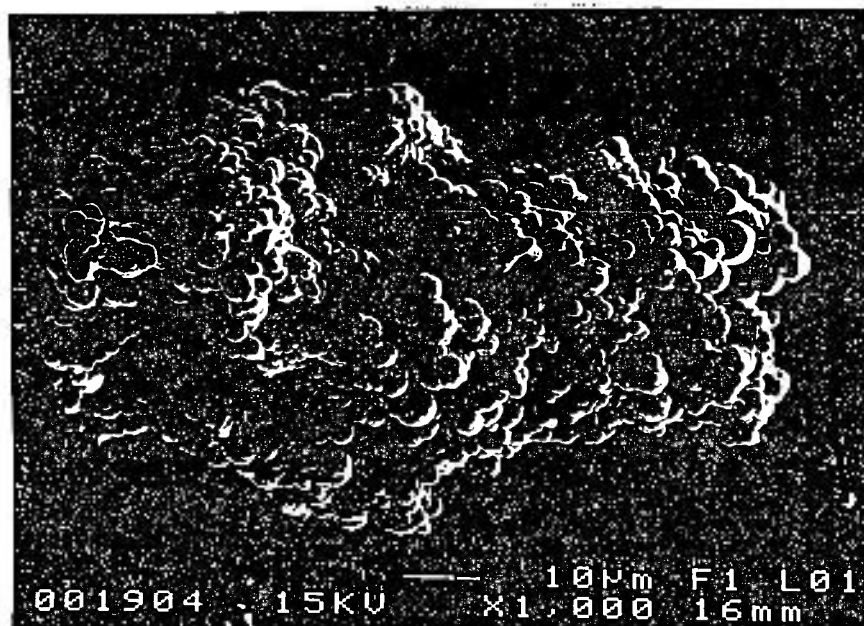


Figura 4.16 - Micrografia do nitreto de ferro (amostra 8 - aumento 1000 x).

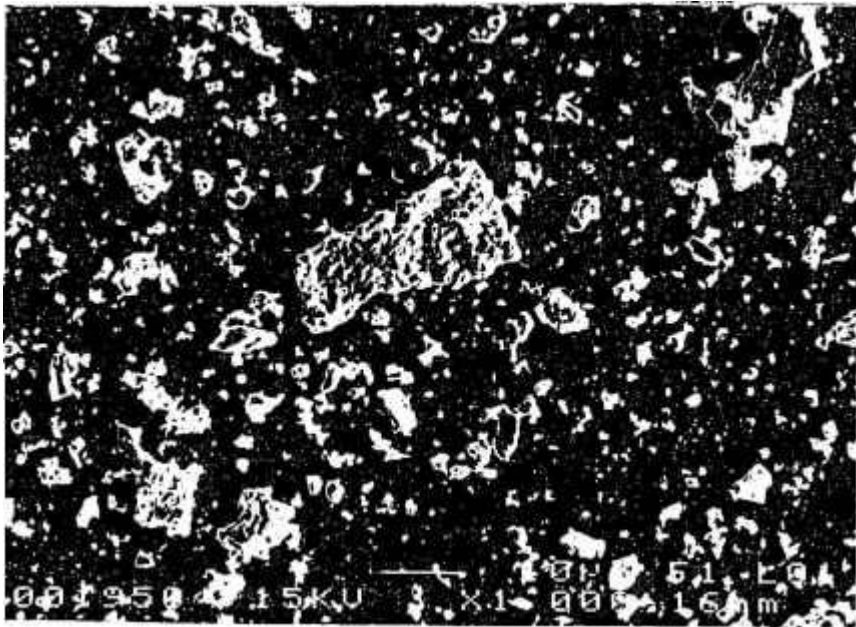


Figura 4.17-Micrografia do nitreto de manganês(amostra10-aumento 1000 x).

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O tema desta pesquisa permitiu a realização da síntese do sesquinitreto de urânio (α - U_2N_3) partindo-se de produtos das linhas de trabalho do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, aparas de urânio metálico e amônia anidra.

A aplicação deste composto como catalisador da reação de decomposição da amônia para a obtenção de hidrogênio tem enorme importância na indústria nuclear.

Uma das aplicações é no ciclo do combustível nuclear, na qual uma das operações mais importantes é a obtenção de dióxido de urânio para a posterior fluoretação a UF_4 . A redução de óxidos superiores, como UO_3 e U_3O_8 , faz-se pela reação gás/sólido usando-se hidrogênio elementar. De forma segura e mais econômica a indústria prefere obter, na própria instalação e no momento de uso, o hidrogênio necessário, via decomposição catalítica da amônia.

A unidade de decomposição catalítica da amônia pode ser aproveitada nos vários processos de redução dos óxidos (UO_3 e U_3O_8) para a produção de UO_2 , principalmente no processo químico de reversão do UF_6 a UF_4 em reator tipo parede quente⁽⁷²⁾, que visa o aproveitamento do urânio empobrecido isotopicamente em ^{235}U , onde quantidade suficiente de hidrogênio gerado via craqueio da amônia irá reduzir o UF_6 de forma a obter-se o UF_4 .

Outra aplicação importante da unidade de decomposição catalítica da amônia é no processo de produção de água pesada. Sabe-se que a água pesada pode ser produzida por vários processos. Os dois processos que se mostraram comercialmente viáveis são a troca isotópica nos sistemas água-gás sulfídrico (Processo GS) e amônia-hidrogênio ($\text{NH}_3\text{-H}_2$).

O processo $\text{NH}_3\text{-H}_2$ pode extrair deutério do gás de síntese por meio de contacto com amônia liquefeita na presença de um catalisador. Numa torre o gás de síntese flui da base para o topo enquanto a amônia liquefeita flui do topo para a base, portanto, ambos em contracorrente. O deutério é removido do hidrogênio no gás de síntese e concentrado na amônia.

Depois a amônia entra em contato com um craqueador na base de uma outra torre enquanto o gás flui no conversor da amônia no topo.

O enriquecimento do deutério acontece em vários estágios. No final é produzida a água pesada por meio de uma destilação.

O gás de síntese pode ser provido por uma planta de amônia, podendo ser construída em associação com a planta de água pesada/amônia-hidrogênio. O processo de troca isotópica para produção de água pesada pode também fazer uso de água comum como fonte de deutério.

Obtida a amônia enriquecida em deutério a fase seguinte é a sua decomposição em hidrogênio (deutério) e nitrogênio. Esta decomposição requer um catalisador. Aquí o sesquinitreto de urânio poderá ser usado. Finalmente o hidrogênio entra em combustão na presença de oxigênio para a obtenção da água pesada.

Pode-se apontar como aspecto relevante do tema desta pesquisa que, sob o ponto de vista econômico, o emprego desse catalisador propiciou uma redução na temperatura da reação de decomposição da amônia, de 1000°C para

aproximadamente 550°C, com conseqüente diminuição no consumo de energia.

Os resultados mostraram que o sesquinitreto de urânio ($\alpha\text{-U}_2\text{N}_3$) é um catalisador de alto desempenho para a decomposição termocatalítica da amônia, a qual apresentou um rendimento acima de 99,6%.

Os dados experimentais ainda mostraram que o emprego do sesquinitreto de urânio como catalisador permite o craqueamento da amônia com ótimo desempenho e eficiência em temperaturas mais baixas quando comparado com os nitretos de ferro e manganês.

Do mesmo modo pode-se concluir que o sesquinitreto de urânio apresentou uma ótima eficiência em temperaturas relativamente baixas (550°C) quando comparado aos metais normalmente empregados como catalisadores nas indústrias, conforme descrito na tabela 3.1 da página 29.

Embora os dados encontrados na literatura ⁽¹⁴⁾ demonstrem que os metais : Co, Rh e Ni trabalhem em temperaturas relativamente baixas, de 370° a 500°C, na decomposição da amônia, nota-se que eles foram usados na forma de filmes.

Tentou-se experimentalmente realizar a síntese do nitreto de níquel a partir de níquel metálico sob a forma de pó, usando-se o mesmo procedimento descrito para a obtenção do nitreto de urânio. Trabalhou-se em temperatura até 700°C sem qualquer sucesso na preparação do nitreto de níquel.

Os dados obtidos para os experimentos 7 e 8 à base de ferro permitem concluir que a reação de decomposição da amônia tem início em 300°C.

Para os experimentos 9 e 10 com o catalisador à base de manganês, a decomposição inicia-se a 500°C, temperatura na qual também se inicia a formação do gás hidrogênio.

Ao atingir 650°C (experimento 7 e 8) e 700°C (experimento 9 e 10), observou-se que os compostos correspondem aos nitretos de ferro e manganês, e atuam como catalisadores da reação de decomposição da amônia com um rendimento de 99 %. Porém as temperaturas de trabalho dos catalisadores de nitreto de ferro (650°C) e de manganês (700°C) são mais elevadas do que a do sesquinitreto de urânio (550°C).

A aplicação do nitreto de urânio na decomposição catalítica da amônia mostrou-se bastante eficiente e de fácil manuseio.

APÊNDICE I :

**Parâmetros Experimentais do Processo Descontínuo para
Termodecomposição Catalítica da Amônia com Sesquinitreto de Urânio
(Experimento 1) : $H_2SO_4 = 0,51M$ e Volume = 50mL, Vazão $NH_3 = 200mL/min.$
e Densidade prática = 0,68 g/L.**

Temperatura (°C)	tempo de neutralização. (min.) *	Volume NH_3 (L)	Massa NH_3 (g)	Rendimento da reação (%) **
28	6,4	1,28	0,87	0
100	6,4	1,28	0,87	0
200	6,4	1,28	0,87	0
250	6,4	1,28	0,87	0
300	6,7	1,34	0,91	4,39
350	7,2	1,44	0,98	11,22
400	8,1	1,62	1,10	20,91
450	9,8	1,96	1,33	34,58
500	24,3	4,86	3,30	73,64
550	590,0	118,00	80,24	98,91

* Média de duas medidas.

** Erro associado ao rotâmetro $\pm 10\%$.

APÊNDICE II :

**Parâmetros Experimentais do Processo Descontínuo para
Termodecomposição Catalítica da Amônia com Sesquinitreto de Urânio
(Experimento 2) : $H_2SO_4 = 0,54M$ e Volume = 50mL, Vazão $NH_3 = 200mL/min.$
e Densidade prática = 0,68 g/L.**

Temperatura (°C)	tempo de neutralização (min.) *	Volume NH_3 (L)	Massa NH_3 (g)	Rendimento da reação (%) **
26	6,7	1,34	0,92	0
100	6,7	1,34	0,92	0
200	6,7	1,34	0,92	0
250	6,7	1,34	0,92	0
300	7,1	1,42	0,96	4,17
350	7,4	1,48	1,01	8,91
400	8,1	1,62	1,10	16,36
450	9,9	1,98	1,35	31,85
500	26,6	5,32	3,62	74,58
550	600,0	120,00	81,60	98,87

* Média de duas medidas.

** Erro associado ao rotâmetro $\pm 10\%$.

APÊNDICE III :

**Parâmetros Experimentais do Processo Descontínuo para
Termodecomposição Catalítica da Amônia com Sesquinitreto de Urânio
(Experimento 3) : $H_2SO_4 = 0,60M$ e Volume = 50mL, Vazão $NH_3 = 200mL/min.$
e Densidade prática = 0,69 g/L.**

Temperatura (°C)	tempo de neutralização. (min.) *	Volume NH_3 (L)	Massa NH_3 (g)	Rendimento da reação (%) **
24	7,4	1,48	1,02	0
100	7,4	1,48	1,02	0
200	7,4	1,48	1,02	0
250	7,4	1,48	1,02	0
300	7,8	1,56	1,07	4,67
350	8,4	1,68	1,16	12,07
400	9,3	1,86	1,28	20,31
450	12,2	2,44	1,68	39,28
500	30,3	6,06	4,18	75,60
550	780,0	156,00	107,64	99,05

* Média de duas medidas.

** Erro associado ao rotâmetro $\pm 10\%$.

APÊNDICE IV :

**Parâmetros Experimentais do Processo Descontínuo para
Termodecomposição Catalítica da Amônia com Sesquinitreto de Urânio
(Experimento4) : $H_2SO_4 = 0,53M$ e Volume = 50mL, Vazão $NH_3 = 200mL/min.$
e Densidade prática = 0,67 g/L.**

Temperatura (°C)	tempo de neutralização (min.) *	Volume NH_3 (L)	Massa NH_3 (g)	Rendimento da reação (%) **
27	6,7	1,34	0,90	0
100	6,7	1,34	0,90	0
200	6,7	1,34	0,90	0
250	6,7	1,34	0,90	0
300	7,0	1,40	0,94	4,25
350	7,3	1,46	0,98	8,16
400	8,0	1,60	1,07	15,88
450	11,5	2,30	1,54	41,56
500	34,0	6,80	4,56	80,26
550	1680,0	336,00	225,12	99,60

* Média de duas medidas.

** Erro associado ao rotâmetro $\pm 10\%$.

APÊNDICE V :

**Parâmetros Experimentais do Processo Descontínuo para
Termodecomposição Catalítica da Amônia com Sesquinitreto de Urânio
(Experimento 5) : $H_2SO_4 = 0,60M$ e Volume = 50mL, Vazão $NH_3 = 200mL/min.$
e Densidade prática = 0,69 g/L.**

Temperatura (°C)	tempo neutralização. (min.) *	Volume NH_3 (L)	Massa NH_3 (g)	Rendimento da reação (%) **
24	7,4	1,48	1,02	0
100	7,4	1,48	1,02	0
200	7,4	1,48	1,02	0
250	7,4	1,48	1,02	0
300	7,8	1,56	1,07	4,67
350	8,1	1,62	1,12	8,93
400	8,8	1,76	1,21	15,70
450	11,4	2,28	1,57	35,03
500	38,8	7,76	5,35	80,93
550	2100,0	420,00	289,80	99,65

* Média de duas medidas.

** Erro associado ao rotâmetro $\pm 10\%$.

APÊNDICE VI :

Parâmetros Experimentais do Processo Contínuo de Longa Duração para Termodecomposição Catalítica da Amônia com Sesquinitreto de Urânio (Experimento 6) : $H_2SO_4 = 0,60M$ e Volume = 100mL, Vazão $NH_3 = 140mL/min.$ e Densidade prática = 0,68 g/ L.

Temperatura (°C)	tempo de neutralização (min.) *	Volume NH_3 (L)	Massa NH_3 (g)	Rendimento da reação (%) **
22	21,3	2,98	2,04	0
100	21,3	2,98	2,04	0
200	21,3	2,98	2,04	0
250	22,0	3,08	2,09	2,39
300	26,9	3,77	2,56	20,31
350	43,0	6,02	4,09	50,12
400	120,5	16,87	11,47	82,21
450	280,0	39,20	26,66	92,35
500	620,0	86,80	59,02	96,54
550	72000,0	10080,00	6854,40	99,97

* Média entre duas determinações.

** Erro associado ao rotâmetro $\pm 10\%$.

APÊNDICE VII :

**Parâmetros Experimentais do Processo Descontínuo para
Termodecomposição Catalítica da Amônia com Nitreto de Ferro
(Experimento 7) : $H_2SO_4 = 0,55M$ e Volume = 50mL, Vazão $NH_3 = 200mL/min.$
e Densidade prática = 0,69 g/L.**

Temperatura (°C)	tempo de neutralização (min.) *	Volume NH_3 (L)	Massa NH_3 (g)	Rendimento da reação (%) **
23	6,8	1,36	0,94	0
100	6,8	1,36	0,94	0
200	6,8	1,36	0,94	0
250	6,8	1,36	0,94	0
300	7,2	1,44	0,99	5,05
350	7,6	1,52	1,05	10,47
400	8,3	1,67	1,15	18,26
450	10,3	2,06	1,42	33,80
500	12,6	2,52	1,74	45,98
550	17,0	3,40	2,35	60,00
600	140,0	28,00	19,32	95,13
650	2100,0	420,00	289,80	99,67

* Média de duas determinações .

** Erro associado ao rotâmetro $\pm 10\%$.

APÊNDICE VIII :

**Parâmetros Experimentais do Processo Descontínuo para
Termodecomposição Catalítica da Amônia com Nitreto de Ferro
(Experimento 8) : $H_2SO_4 = 0,53M$ e Volume = 50mL, Vazão $NH_3 = 200mL/min.$
e Densidade prática = 0,69 g/L.**

Temperatura (°C)	tempo de neutralização (min.) *	Volume NH_3 (L)	Massa NH_3 (g)	Rendimento da reação (%) **
22	6,5	1,30	0,89	0
100	6,5	1,30	0,89	0
200	6,5	1,30	0,89	0
250	6,5	1,30	0,89	0
300	6,8	1,36	0,94	5,32
350	7,2	1,44	0,99	10,10
400	8,0	1,60	1,10	19,09
450	9,9	1,98	1,37	35,04
500	12,0	2,40	1,66	46,38
550	16,8	3,36	2,32	61,64
600	120,0	24,00	16,56	94,62
650	1920,0	384,00	264,96	99,66

* Média de duas determinações.

** Erro associado ao rotâmetro $\pm 10\%$.

APÊNDICE IX :

**Parâmetros Experimentais do Processo Descontínuo para
Termodecomposição Catalítica da Amônia com Nitreto de Manganês
(Experimento 9) : $H_2SO_4 = 0,59M$ e Volume = 50mL, Vazão $NH_3 = 200mL/min.$
e Densidade prática = 0,69 g/L.**

Temperatura (°C)	tempo de neutralização. (min.) *	Volume NH_3 (L)	Massa NH_3 (g)	Rendimento da reação (%) **
24	7,2	1,44	1,00	0
100	7,2	1,44	1,00	0
200	7,2	1,44	1,00	0
250	7,2	1,44	1,00	0
300	7,2	1,44	1,00	0
350	7,2	1,44	1,00	0
400	7,2	1,44	1,00	0
450	7,2	1,44	1,00	0
500	8,3	1,67	1,15	13,04
550	10,5	2,10	1,45	31,03
600	12,5	2,50	1,73	42,19
650	28,0	5,60	3,86	74,09
700	900,0	180,00	124,20	99,19

* Média de duas determinações.

** Erro associado ao rotâmetro $\pm 10\%$.

APÊNDICE X :

**Parâmetros Experimentais do Processo Descontínuo para
Termodecomposição Catalítica da Amônia com Nitreto de Manganês
(Experimento 10) : $H_2SO_4 = 0,59M$ e Volume = 50mL, Vazão $NH_3 = 200mL/min.$
e Densidade prática = 0,69 g/L.**

Temperatura (°C)	tempo de neutralização (min.) *	Volume NH_3 (L)	Massa NH_3 (g)	Rendimento da reação (%) **
24	7,2	1,44	1,00	0
100	7,2	1,44	1,00	0
200	7,2	1,44	1,00	0
250	7,2	1,44	1,00	0
300	7,2	1,44	1,00	0
350	7,2	1,44	1,00	0
400	7,2	1,44	1,00	0
450	7,2	1,44	1,00	0
500	8,4	1,68	1,16	13,79
550	10,4	2,08	1,43	30,07
600	13,0	2,60	1,79	44,13
650	28,0	5,60	3,86	74,09
700	960,0	192,00	132,48	99,24

* Média de duas determinações.

** Erro associado ao rotâmetro $\pm 10\%$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - FREITAS, T.C. **Redução de Tetrafluoreto de Urânio por Magnésio, Estudo Experimental da Influência de Algumas Variáveis.** São Paulo : 1968, (IEA-Pub.155).
- 2 - LIMA, M. R. **Estudo de Segregação em ligas Alumínio-Urânio.** São Paulo : 1979. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- 3 - WILKINSON, W. D. **Uranium Metallurgy, Uranium Process Metallurgy and Uranium Corrosion and Alloys,** New York, N.Y.:London, v I e II, 1962.
- 4 - KAUFMANN, A.R. **Nuclear Reactor Fuel Elements, Metallurgy and Fabrication,** John Willey & Sons, New York, N.Y.:London, 1962.
- 5 - KATZ, J.J.& RABINOWITCH, E. **The Chemistry of Uranium,** part I, p.232-243, New York, N.Y., 1951.
- 6 - RUNDLE, R. E. ; BAENZIEGER , N. C.; WILSON, A. S., and Mc.DONALD, R. A. **The Structures of the Carbides , Nitrides and Oxides of Uranium,** Journal Amer. Chem. Soc. v.70 , p.99 -105, 1948.
- 7 - RUNDLE, R.E.; BAENZIEGER, N.C.; NEWTON, A.S.; DAANE, A.H.; BUTLER, T.A. ; JOHNS, I. B. ; TUCKLER , W. and FIGARD, P., **USAEC Report TID - 3290, Book 1, p.53 , 1958.**
- 8 - MALLET , M. W. & GERDS , A. F. **Journal Electrochem. Soc.** v.102, p. 292, 1955.

- 9 - OTHMER , K., **Enciclopédia of Chemical Technology** , Jonh Willey and Sons Inc., N. Y., v . 2 , 1963 .
- 10 - HIROTA, M. ; KATSURA, M. ;TAKAHASHI, H. and MIYAKE, M. **Preparation of UH₃ by reaction of U with NH₃ or with a mixture of H₂ and N₂.** Journal of Alloys and Compounds, v.213/214, p.447 - 449, 1994.
- 11 - PANOV, G. I.; BORESKOV, G. K.; KHARITONOV, A. S.; MOROZ, E.M. and SOBOLEV, V.I. **Isotopic Nitrogen Exchange and Ammonia Synthesis on Uranium Nitride.** UDC.541.128.13, 1984.
- 12 - KATSURA ,M. **Thermodynamics of nitride and hydride formation by the reaction of metals with flowing NH₃.** Journal of Alloys and Compounds, v.182, p.91-102,1992.
- 13 - KATZ , J. J. and SEABORG G.T. **The Chemistry of Actinides Elements**, John Wiley & Sons Inc., N. Y., 1951.
- 14 - BOND , G. C. **Catalysis by Metals**, Academic Press London, N.Y. chapter 16, p.371 - 395, 1962
- 15 - HABER , F., **Zangew. Chem.** v.27 , p. 473 , 1914.
- 16 - NERNST , W., JOST, W. and JELLINEK , G.,1907, **Z. Elektrochem.** v.13, p. 521; *ibid.*, v.14, p. 373, 1908.
- 17 - LARSON , A. T. & DODGE, R. L. **Jour. Amer. Chem. Soc.** v. 45, p. 2918 ; *ibid* : v. 46, p. 367, 1924.
- 18 - FRANKENBURGER , W.,In :**"Catalysis"**, edited by P. H. Emmett, Reinhold, New York,N.Y., v.3, p.171, 1955.

- 19 - MITTASCH, A. **Adv. Catalysis**, v.2 , p.82, 1950.
- 20 - NIELSEN, A. In : **Catalysis Investigation of Heterogeneous Process** (Russian Translation), Izd. Inostr. Lit. Moscow, p.5 , 1956.
- 21 - Handbook for the Nitrogen Industry (in Russian),v.1,Izd.“**Khimiya**”Moscow, 1967.
- 22 - ZASORIN, A.P.; KHALABUZAR, V. G. and PIZIN, E.I. Isv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, **Khim. i Khim. Tekhnol.**, v.4, p.695, 1960.
- 23 - BADIK, V. S.; LYUBCHENKO, YU. A.; SERGEEVA, A. N., and DMITRENKO , L. M. **Activity and Thermal Stability of Precipitated Iron Catalysis for Ammonia Synthesis, Promoted with Uranium Oxides.** Journal of Applied Chemistry and Technology, p.2239 - 41, 1974.
- 24 - SEGAL,N.& SEBBA, F. **Ammonia Synthesis Catalyzed by Uranium Nitride. I .The reaction mechanism.** Journal of Catalysis , v.8, p.105 - 112, 1967.
- 25 - HABER , F. - **Z. Elektrochem.**, v.16, p.244, 1910.
- 26 - HABER , F. & GREENWOOD , F . C. **Z. Elektrochem.**, v.21, p. 241 , 1915.
- 27 - KRÖGER , C. - **Z. Elektrochem.**, v.38 , p. 670 , 1933.
- 28 - FRANKENBURGER , W. - **Z. Elektrochem.** , v.38, p. 818 , 1933.
- 29 - DELL,R.M.&Allbut,M.**AERE-R 4253.** Atomic Energy Research Establishment, Harwell, U. K. 1962.
- 30 - SEGAL , N. & SEBBA, F. - **Ammonia Synthesis Catalyzed by Uranium Nitride. II . The transient behaviour.** - Journal of Catalysis v.8, p. 113 - 119, 1967.

- 31 - CARDOSO, D. - **Introdução à catálise heterogênea** , São Carlos, UFSCar, 1987.
- 32 - CIOLA, R. - **Fundamentos da Catálise** , Editora Moderna, USP-Química , São Paulo , 1ª edição, 1981.
- 33 - BOND, C. G. - **Heterogeneous Catalysis**, Principles and Applications, Oxford University Press, second edition, 1987.
- 34 - DROGUETT, E. S. - **Elementos de Catálise Heterogênea** , 1983.
- 35 - EVANS, P. E. & DAVIES, T. J. - **Uranium Nitrides** , Journal of Nuclear Materials v.10 (1) , p. 43 - 55 , 1963.
- 36 - HANSEN , M. - **Constitution of Binary Alloys**, 2nd Ed. , Mc Graw Hill, 1958.
- 37 - KEMPTER, C.P.; Mc GUIRE, J.S. and NADLER, M. R.-**Uranium Mononitride**, Anal. Chem. v.31, p. 156-157 , 1959.
- 38 - TAYLOR , K. M.; LENIE , C. A.; DOHERTY, P. E.; HARLEY, L. N. and KENTY, T. J. R. & D. - Division of the carborundum Co, Niagara Falls, Third Quarterly Report : **Synthesis and fabrication of refractory uranium compounds**, Microcard ORO 218, 1959.
- 39 - CHIOTTI, P. **Jour. Amer. Ceram. Soc.** , v. 45, p. 123 , 1952.
- 40 - SAMBELL, S. A. J. & WILLIAMS, J., UKAEA (Harwell) **Report AERE M/R 2851**, 1957.
- 41 - TAYLOR , K. M.; LENIE, C.A.; DOHERTY, P.E. and McMURTY, C.H. - **Microcard TID 6591**, 1960.

- 42 - WABER ,J. T. USAEC (Belgium) **Microcard TID 7587**, p.307 - 389 , 1959.
- 43-GENS,T.A.; HELTON, D.M. and CLITON, S. D.- **Laboratory Preparation of Uranium Nitride Microspheres by a Sol-Gel Technique**, ORNL-3879, 1965.
- 44 - MUROMURA , T.& TAGAWA, H. - **Journal of Nuclear Materials** v.71, p. 65 - 72, 1977.
- 45 - MUROMURA, T. and TAGAWA , H. **Journal of Nuclear Materials** v.80 , p. 330 - 338 , 1979.
- 46 -MUROMURA,T.&TAGAWA, H., **Journal of Nuclear Science and Technology** , v.17 (1), p. 57 - 66 , 1980.
- 47 - MOREAU , C. & PHILIPPOT, J.,C.R. **Acad. Sci Paris** v. 253 , p. 1100, 1961.
- 48 - SASA, Y. & ATODA , T. **Journal Amer. Ceram. Soc.** , v.53 , p. 102, 1970.
- 49 - BENZ , R. & HUTCHINSON , W. B. **Journal Nucl. Mater.** v.36, p. 135, 1970.
- 50 - TAYLOR, K. M.; LENIE , C.A.; SMUDSKI , P.A.; HAILEY , L. N. and KEATY, T.J., **USAEC Report ORO - 248** ,1959.
- 51 - ALIRE , R.E. & McCRARY, J.H. **Journal Chem. Phys.**, v.45 , p. 3958, 1966.
- 52 - HYDE,K.R.;LANDSMAN D.A.;MORRIS J.B.; SEDDON , W. E. and TULLOCH, H.J.C. **UKAEA Report AERE-R 4650** ,1965.
- 53 - McLAREN , J.R.; DICKER, R.J.; HARRISON, J.D.L. and RUSSELL L.F. **UKAEA Report AERE-R 5710** ,1968.

- 54 - MITAMURA, T.; KANNO, M. and MUKAIBO, T. **Jour. Nucl.Sci.Techn.**,v.5, p.60 , 1968.
- 55 - YOSHIHARA, K.; KANNO, M. and MUKAIBO, T. **ibid**, v.5 , p. 643, 1968.
- 56 - TAGAWA, H. - **Formation of uranium nitride by the reaction of uranium hydride with nitrogen and ammonia** - Bulletin of the Chemical Society of Japan v.46, p. 1158-61,1973.
- 57 - TAGAWA, H. **J. Nucl. Mater.**, v.51, p. 78 ,1974.
- 58 - KATSURA , M.; MIYAKE , M. and SERIZAWA , H. **J. Alloys Comp.**, v.193, p. 101, 1993.
- 59 - KATSURA , M. & SERIZAWA , H. **J. Alloys Comp.** v.196, p. 191, 1993.
- 60 - KATSURA, M.& SERIZAWA , H. **J.Alloys and Comp.** , v.187, p. 389 - 399, 1992.
- 61 - MIYAKE, M.; HIROTA, M.; MATSUYAMA , S. and KATSURA , M. and MIYAKE, M. **J.Alloys Comp.**, v.213/214, p.444-446, 1994.
- 62 - URABE, T.; TAKAHASHI, K.; KATSURA, M. and MIYAKE , M. **J. Alloys Comp.**, v.193 , p. 122, 1993.
- 63 - VAUGHAN, D.A. **Journal of Metals** , v.8 , p. 78 , 1956.
- 64 -VOGEL, A. **Análise Inorgânica Quantitativa**, 4ª edição, Guanabara Dois , R.J.,1981.
- 65 -HERZBERG, G. **Atomic Spectra and Atomic Structure**, Dover Publication, 2ª edição, 1944.

- 66 - IPEN Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, **Determinação Espectrográfica de Impurezas em Urânio e seus compostos**, São Paulo, I s.d.I (Procedimento IPEN QI-001).
- 67 - GOMES, R.P.; Lordello, A.R.; Abrão, A. **Estudo da Eficiência de AgCl, In₂O₃, NaF, LiF, e SrF₂ como carreadores espectrográficos na análise quantitativa de dezoito elementos micro constituintes em urânio**. São Paulo, Instituto de Energia Atomica , São Paulo : 1977 (IEA - Pub. 467).
- 68 - IPEN, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, **Determinação do teor de urânio total em compostos de urânio por gravimetria** , São Paulo, I s.d. I (Procedimento IPEN QI-041).
- 69 - FEDERGRÜN, L. e Abrão, A., **Determinação dos Conteúdos de UO₂F₂, UO₂ e UF₄ em Tetrafluoreto de Urânio**, São Paulo : 1974, (IEA Pub. 341).
- 70 - AQUINO, A. R., ARAUJO, J.A., ROCHA, S. M. R. e colaboradores., **Reversão do UF₆ à UF₄ . Escala Laboratorial.**, ANAIS IV- CGEN, Rio de Janeiro, v.1, 1992.