

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Eletroquímica de urânio para alvos de irradiação

Adonis M. Saliba-Silva^a, Rafael H. L. Garcia^b, Eduardo H. Bertin^c, Elita F.U. Carvalho^d,
Michelangelo Durazzo^e

Abstract

The electrochemistry of uranium at low temperature is important for alpha spectroscopy and also for the production of targets for irradiation. Usually electrodeposition uranium is made using ionic /aqueous solutions producing either in metallic form (very rare) or in the form of oxides, more widely used. There are several ways to carry out the oxide electrodeposits, basically ionic solutions are used with higher potential (from cathodic 5 V to hundreds of volts). The performance of uranium electrodeposition is relatively low because there is a big competition in the potential window with the reduction of H₂. In the present study, we use an ionic electrolyte with addition of uranyl nitrate aliquots in isopropyl alcohol to get a concentration of 0.05 mol.L⁻¹ in uranium. The electrodeposition was made using cathodic polarization from -3 V to -30 V, during 3600 s, over an aluminum substrate pre-coated with nickel. The mass results of the deposits ranged from 1 to 27 mg/cm² of uranium.

Keywords: electrodeposition; uranium; ionic solution; nickel plating.

Resumo

A eletroquímica do urânio de baixa temperatura é importante para as técnicas de espectroscopia alfa e também para produção de alvos de irradiação. Normalmente, a eletrodeposição do urânio é produzida em solução iônica/aquosa, tanto na forma metálica, muito rara, quanto na forma de óxidos, mais utilizada. Há várias formas de se realizar o eletrodepósito de óxidos, basicamente, utilizam-se soluções iônicas, com altos potenciais (acima de 5V catódicos até centenas de volts). O desempenho de eletrodeposição do urânio é relativamente baixo, pois há uma competição grande na janela de potencial com redução do H₂. No presente trabalho, utiliza-se um eletrólito iônico com adição de alíquotas de nitrato de urânio em isopropanol, com a concentração de 0,05 mol.L⁻¹ em urânio. As eletrodeposições foram realizadas com polarização catódica de -3 V a -30 V, durante 3600 s, sobre um substrato de alumínio recoberto com níquel. Os resultados mássicos do eletrodepósito variaram de 1 a 27 mg/cm² de urânio.

Palavras-chave: eletrodeposição de urânio; solução iônica; niquelação.

^a PHD, Engenheiro Metalurgista – IPEN/CNEN-SP

^b Mestre, Químico – IPEN/CNEN-SP

^c Graduando, Engenharia de Materiais – Bolsista IPEN/CNEN-SP

^d PHD, Química – IPEN/CNEN-SP

^e PHD, Engenheiro Metalurgista – IPEN/CNEN-SP

Introdução

Eletrodeposição é um método normalmente utilizado na preparação de amostras para espectrometria alfa. A técnica é simples e dá um depósito muito fino, que é essencial para uma elevada resolução dos picos em espectrograma (1,2). Outra área potencial para a utilização de urânio é a fabricação de alvos de irradiação para produção do par de radionuclídeos ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (3). O nuclídeo metaestável tecnécio-99 ($^{99\text{m}}\text{Tc}$) é o radiofármaco mais comum na medicina nuclear, sendo utilizado em diagnósticos de câncer por cintilografia. É formado pelo decaimento do molibdênio-99 (^{99}Mo), um subproduto da fissão de ^{235}U . Este radioisótopo é distribuído semanalmente para hospitais na forma de geradores que contêm ^{99}Mo , uma vez que o ^{99}Mo tem uma meia-vida de 66 horas, e o $^{99\text{m}}\text{Tc}$ tem uma meia-vida de 6 horas. Como muitos isótopos, o ^{99}Mo normalmente é produzido por irradiação por nêutrons em alvos contendo ^{235}U em um reator nuclear de pesquisa ou multipropósito. O alvo contendo o urânio enriquecido é irradiado num reator por um período relativamente pequeno de 7 dias para promover a concentração máxima de ^{99}Mo para extração posterior. Na maioria dos casos, o alvo de urânio é feito com HEU (urânio altamente enriquecido >90% em ^{235}U). No entanto, o desafio atual é a produção de alvos que contenham até 20% em peso de ^{235}U (4). Uma técnica potencial para fabricação dos alvos é por meio da eletrodeposição de urânio. Em eletrodeposição direta por polarização catódica o urânio não está na forma metálica, uma vez que os potenciais redox dos vários pares de urânio não favorecem a eletrodeposição nessa forma.

Conforme sumarizado por Santos e colaboradores (5), a eletrodeposição de urânio em meio de NH_4Cl produziu filmes que continham grupos uranila isolados ou ligados a outros grupos uranila. A análise dos filmes por meio de difração de raios-X mostrou que eles exibiam baixa cristalinidade, sugerindo que o produto é formado predominantemente por grupos UO_2^{2+} ligados entre si de diferentes formas. Para explicar a formação desse composto, esses autores sugerem a possibilidade da ocorrência das seguintes reações eletroquímicas:

Reações potenciais no cátodo:

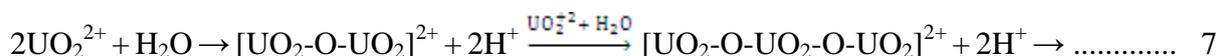


Reação no ânodo:



Quando apenas os potenciais redox das reações são considerados, a reação mais favorável, no cátodo, é a redução do íon UO_2^{2+} . No entanto, Santos e colaboradores (5), por meio de técnicas de Raman e FTIR (*Fourier transform infrared spectroscopy*), não encontraram formas reduzidas de urânio, tais como UO_2^+ ou U^{4+} . Eles descobriram que a redução de íons H^+ foi relevante durante o processo. Assim, muito próximo do cátodo a solução tornou-se

mais alcalina. Esses resultados apoiam os resultados publicados por Wheeler e colaboradores (6) que sugerem que a eletrodeposição pode desenvolver uma estrutura polimerizada sob hidrólise com o aumento do pH:



Ocorre, então, a precipitação quando a polimerização atinge o produto de solubilidade das espécies em solução. Um hidrato de UO_3 é então depositado a partir do eletrólito como composto polimérico hidratado, contendo pontes de oxigênio nas cadeias, como mostrado na imagem abaixo da figura 1 (5).

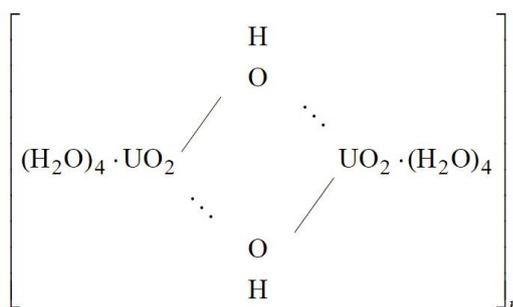


Figura 1 – Estrutura proposta de óxido de urânio depositada durante eletrodeposição (5)

As fontes de alfa-emissores de nuclídeos têm sido, desde a década de 40-50, preparadas por eletrodeposição a partir de eletrólitos orgânicos ou aquosos. Crespo (2) resumindo o processo de eletrodeposição de urânio em eletrólitos aquosos ou orgânicos, ressalva que os actínídeos são demasiadamente eletropositivos para serem reduzidos na superfície do cátodo como os metais. Devido a isso, o depósito é constituído por um composto insolúvel do elemento a ser depositado. De uma forma geral, os compostos de actínídeos são dissolvidos de forma ácida em pequenos volumes. A fase aquosa é administrada, então, em um solvente orgânico. Portanto, tem-se proposto que nenhuma dissociação eletrolítica ocorre e que o composto, na sua forma original e dissolvido na fase aquosa é então depositado. De uma forma geral, de acordo com a análise de Crespo, os actínídeos em um meio orgânico (por exemplo, álcool isopropílico) são depositados como espécies hidrolizadas, a mesma que ocorre no meio aquoso. O depósito é formado, portanto, por compostos insolúveis, geralmente hidróxidos. A eletrodeposição do urânio e outros actínídeos ocorre a partir de meios aquosos assim como uma reação de precipitação a partir de uma camada de íons OH^- que se forma na superfície do cátodo, devido a redução do íon hidrogênio com o consequente aumento do íon hidroxila na sua superfície. Este aumento forçado de OH^- faz com que ocorra a precipitação de oxi-hidróxidos de compostos possíveis, que tem o seu produto de solubilidade aumentado nessas condições e que não precipitariam em condições comuns.

No presente trabalho, foram realizadas algumas experimentações com polarização potencioestática de forma a promover o eletrodépósito de urânio com objetivo de analisar a sua possibilidade de utilização em alvos de irradiação para produção dos radionuclídeos ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Também foram empregadas as técnicas de voltametria cíclica e espectroscopia de

impedância eletroquímica para elucidar as etapas envolvidas durante a eletrodeposição do urânio.

Metodologia

Solução de eletrodeposição de urânio: A solução de nitrato de uranila ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$), com urânio natural (0.72% peso ^{235}U), foi elaborada por lixívia nítrica, usando ácido nítrico em escórias calcinadas de urânio metálico, representada pela seguinte reação:



O processo adotado utilizou os seguintes parâmetros: calcinação de escória de urânio metálico a 600°C durante 3h; peneiramento e segmentação da escória calcinada na granulometria de 100-200 mesh; adição de ácido nítrico na concentração de 1 mol.L^{-1} ; manutenção da temperatura entre $40\text{-}50^\circ\text{C}$ e agitação de 300 rpm com agitador tipo haste (45° de inclinação). A lixívia durou 9 horas para ser realizada. Esta lixívia produziu a solução de nitrato de urânio, a qual foi purificada pelo método de extração por solvente utilizando n-tributilfosfato. O produto de urânio purificado foi, então, precipitado como diuranato de amônio (DUA) a 60°C , por meio da injeção de gás amônio diluído com ar. O produto foi finalmente calcinado (600°C por 2 horas), produzindo U_3O_8 nuclearmente puro (7). Esse óxido de urânio foi novamente dissolvido por meio de lixívia com ácido nítrico, conforme descrito acima. A solução nítrica foi diluída em álcool isopropílico com a concentração de $0,05\text{ mol.L}^{-1}$ em urânio. Esta solução iônica foi a utilizada para eletrodeposição de urânio.

Arranjo eletroquímico: Foi utilizada uma célula electroquímica feita com um tubo vertical de quartzo contendo a solução do eletrólito alojado no se interior. Uma estrutura de polipropileno ancora todo o corpo da célula e o eletrólito faz contato com o eletrodo de trabalho (cátodo no caso) na parte inferior da célula, a qual é selada com uma borracha vedadora tipo o-ring, expondo uma área de $2,641\text{ cm}^2$ como interface com o eletrólito. O eletrodo de referência utilizado foi Ag/AgCl. O mesmo arranjo foi utilizado tanto para niquelação do substrato, quando para eletrodeposição do urânio. Como exemplo, apresenta-se o arranjo na figura 2 montado para niquelação do substrato.

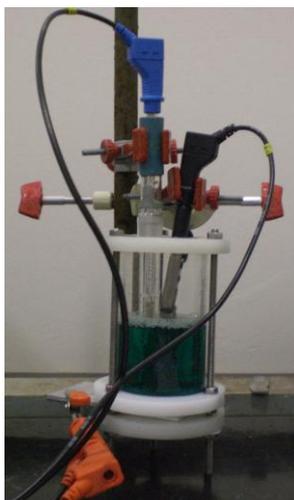


Figura 2 – Arranjo eletroquímico para eletrodeposição de níquel e de urânio

Substrato de alumínio: Utilizaram-se cupons laminados a frio da liga de alumínio AA6061 com as dimensões de 22 mm x 22 mm x 2,25 mm. Eles foram devidamente lixados, limpos com solução de KOH, desengraxados com acetona e usados como substrato para a eletrodeposição de níquel, antes de serem submetidos à eletrodeposição de urânio.

Eletrodeposição de Níquel: Todos os substratos de alumínio receberam uma eletrodeposição pulsada de Ni em uma área de $2,614 \text{ cm}^2$, antes de sofrerem eletrodeposição de urânio. O eletrólito utilizado foi o banho de Watts (8), com as seguintes concentrações: $0,85 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0,15 \text{ mol.L}^{-1} \text{ NiCl}_2 + 36\text{g.L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$, com $\text{pH} = 3,7$. O processo pulsado foi realizado com uma repetição com 15 kilociclos de uma onda quadrada, com tempo ligado de $5 \cdot 10^{-2} \text{ s}$ e desligado de $1 \cdot 10^{-2} \text{ s}$, desenvolvendo uma corrente de eletrodeposição de níquel em torno de -80 mA/cm^2 , com um potencial médio de $-1,55\text{V}$ sobre a área total.

Eletrodeposição urânio: Após a eletrodeposição de níquel, a célula foi devidamente limpa, mantendo a área exposta exatamente igual ao processo anterior, de forma que durante a eletrodeposição não houve contato com o alumínio, mas somente com o níquel depositado, que passou a ser o substrato da eletrodeposição de urânio. A solução iônica de nitrato de urânio dissolvida em isopropanol foi inserida. O contra-eletródo utilizado foi um fio de platina. O processo foi realizado de forma potenciostática. Dois níveis de experimentos foram realizados, um a -3V e outro em torno de -30V sobre a área total $2,614 \text{ cm}^2$. Todas as amostras receberam exatamente o mesmo tempo de polarização catódica de 3600 s.

Os equipamentos utilizados para os testes foram um potenciostato Metrohm Autolab PGStat 302N equipado com FRA2, Buster BSTR20A, D.VOLT. MULT, ADC10M.X e SCAN250.X. Para voltametria cíclica foi empregado um bipotenciostato Metrohm 911 Pstat mini, utilizando o eletrodo de carbono DS 110, com eletrodo de referência Ag e carbono como contra-eletródo.

Resultados e discussão

A ciclovoltagem de nitrato de urânio diluído em solução aquosa de $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ resultou em uma curva de 20 ciclos, conforme apresentado na figura 3.

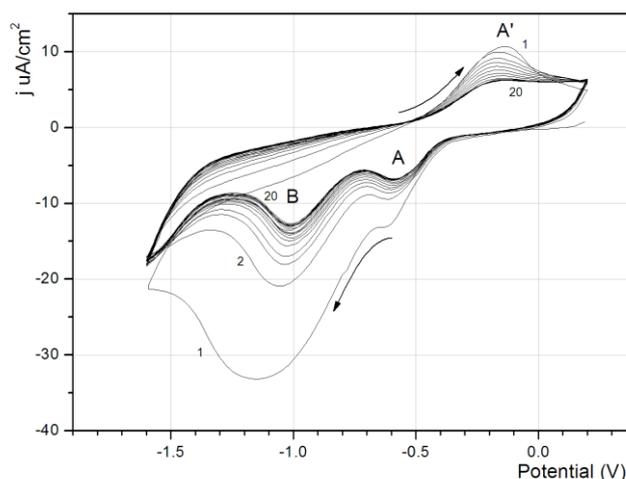


Figura 3 – Curva ciclovoltagem de nitrato de urânio (solução aquosa de $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) com velocidade de varredura de $0,05 \text{ V/s}$. O eletrodo de referência utilizado foi de Ag

Fica claro nesse gráfico que o íon uranila (UO_2^{2+}) sofre um processo eletroquímico de redução e que se restabelece com pico simétrico de oxidação (relação A-A'). É possível que isto esteja relacionado com a oxidação do U(VI) para U(V) ($\text{UO}_2^{2+} \rightarrow \text{UO}_2^+$) que é reversível, como mostra a figura 3 em torno do potencial $-0.6 \text{ V}_{\text{Ag}}$. Esse pico é seguido de uma segunda onda não reversível que expressa uma reação eletroquímica não reversível, possivelmente um depósito. Essa segunda onda pode estar relacionada a dois fatos: 1) onda de redução como indicado na reação 1, que leva à redução até urânio metálico; ou 2) onda relativa à produção de hidrogênio indicada na reação 2, produzindo H_2 e OH^- localizado, o qual se associa ao UO_2^+ talvez produzido na primeira onda. Uma observação que indica a ocorrência dessa sequência é a diminuição da altura das ondas (região B na figura 3) com a repetição dos ciclos. Devido à contínua deposição do hidróxido amorfo de urânio há uma consequente diminuição de íons uranila na solução muito diluída.

Os dois níveis de eletrodeposição com polarização em -3V e -30V , durante 3600 s , são mostrados nos gráficos da figura 4. Os resultados mássicos dos eletrodos foram estimados respectivamente em cerca de 1 mg/cm^2 e 27 mg/cm^2 . No entanto, esse nível está 10 vezes menor do que a quantidade necessária para construção de um alvo de irradiação para o par de radionuclídeos ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

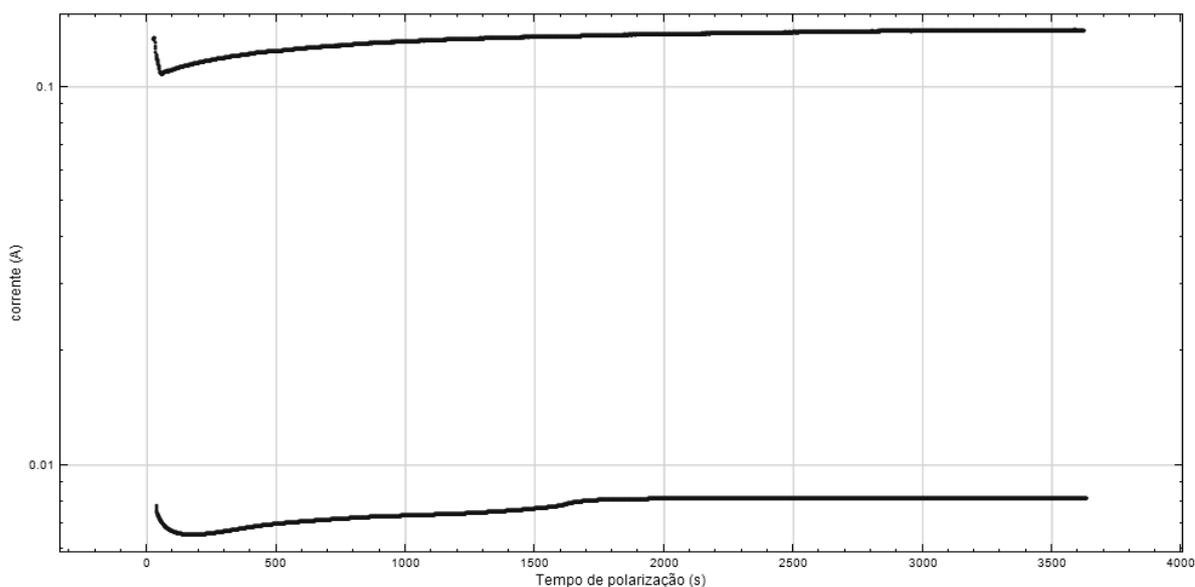


Figura 4 – Curvas de eletrodeposição de nitrato de uranila ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de U) durante 3600 s com polarização catódica: (curva superior) $P = -30\text{V}$ e (curva inferior) $P = -3\text{V}$ sobre uma área de $2,6412 \text{ cm}^2$

O processo com maior polarização no catodo promove um aumento acentuado da evolução de H_2 e também de produção de OH^- junto à superfície do eletrodo, promovendo assim a deposição de acordo com as seguintes reações:



Observa-se que a camada depositada está se tornando mais resistiva, devido a presença de uma substância menos condutora do que o metal de base, como pode ser constatado pelas curvas de espectroscopia de impedância, apresentadas na figura 5. Esta figura apresenta o Diagrama de Bode de impedância eletroquímica mostrando o efeito cumulativo do depósito eletroquímico de urânio. O gráfico revela que há um aumento de aproximadamente 5 vezes na resistência de polarização após o eletrodeposição de urânio sobre o substrato de alumínio niquelado, revelando que a substância depositada é menos condutora, confirmando a possibilidade de ser um hidróxido. Esse fato também pode ser confirmado pelo aumento do ângulo de defasagem capacitivo para θ mais altos, bem como, deslocados para frequências mais baixas. Isso mostra que o acesso à superfície de troca faradáica se torna mais difícil à medida que se aumenta a altura do eletrodeposição e a selagem dos poros nessa superfície.

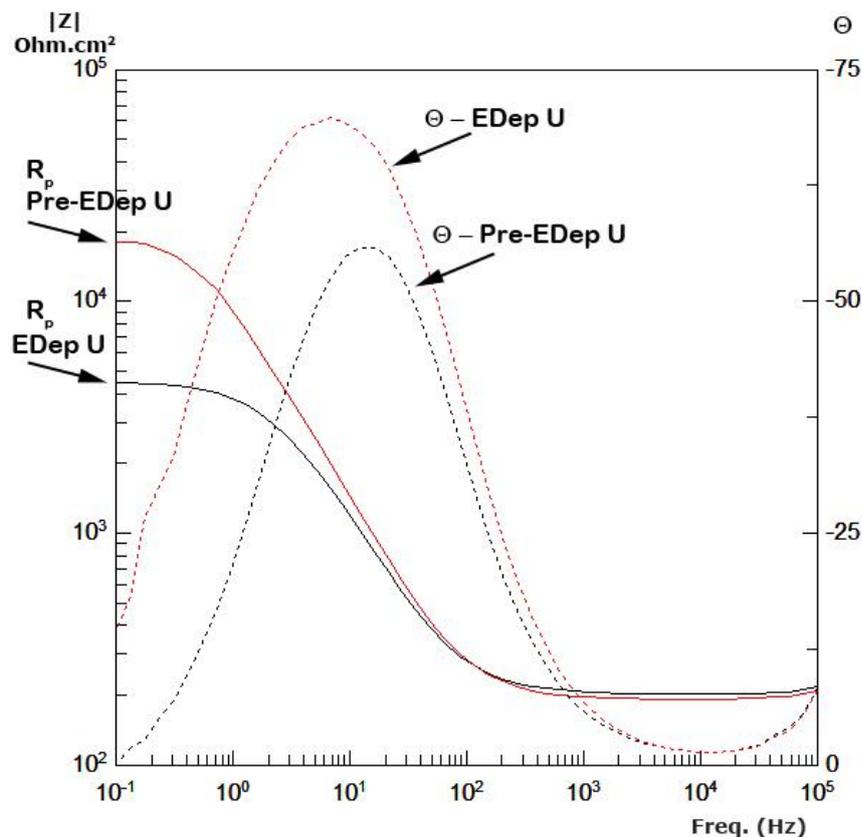


Figura 5 – Diagrama de Bode de impedância eletroquímica mostrando o efeito cumulativo do depósito eletroquímico de urânio (8 pontos adquiridos por década)

Conclusões

A eletroquímica do urânio e suas diversas reações redox promovem um quadro complexo de reações potenciais que não são totalmente coerentes na literatura em função dos diversos eletrólitos orgânicos utilizados para compor as soluções iônicas. Com o ciclo voltamétrico de uma solução aquosa de urânio, permitiu-se concluir que há dois picos catódicos no processo de eletrodeposição, o primeiro trata-se de uma reação redox de $\text{UO}_2^{2+} \rightarrow \text{UO}_2^+$ que tem seu par no campo anódico. O segundo pico de grande intensidade no campo catódico promove uma eletrodeposição acentuada dos íons uranila, uma vez que as alturas absolutas dos picos

diminuem sensivelmente com a ciclagem. Com grande probabilidade essa deposição é devida a reação de produção de H₂ liberando próximo à superfície catódica uma grande quantidade de íons hidroxila e depositando compostos como UOOH na superfície catódica. Há um aumento sensível da resistência do cátodo, mostrando que o nível de condutividade abaixou sensivelmente após o eletrodepósito, mostrando que o produto depositado não é metálico e indicando que seja do tipo UOOH, como retrata a literatura. O nível máximo de urânio depositado por polarização catódica durante 3600 s foi cerca de 27 mg/cm². No entanto, esse nível está 10 vezes menor do que a quantidade necessária para construção de um alvo de irradiação para o par de radionuclídeos ⁹⁹Mo-^{99m}Tc.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP, através do projeto 2010/01244-2, por auxiliar financeiramente a execução do presente trabalho, principalmente por adquirir e disponibilizar equipamentos de última geração em eletroquímica que permitiram elaborar os experimentos necessários para esse trabalho técnico. Agradecemos também ao CNPQ pelo apoio financeiro, através do Projeto Universal (476594/2010-3) para consecução dos trabalhos dessa linha de pesquisa. Agradecemos ao IPEN e ao Centro de Combustível Nuclear pelo apoio institucional, laboratorial e de recursos humanos.

Referências bibliográficas

- (1) HALLSTADIUS, L. A method for the electrodeposition of actinides. **Nuclear Instruments & Methods**, Elsevier, v. 223, p. 266-278, Jun. 1984.
- (2) CRESPO, M. T. A review of electrodeposition methods for the preparation of alpha-radiation sources. **The International Journal of Applied Radiation and Isotopes**, Elsevier, v. 70, n. 1, p. 210-215, Jan. 2012.
- (3) SALIBA SILVA, A. M., GARCIA, R. H. L., MARTINS, I. C., CARVALHO, E. F. U., DURAZZO, M. Uranium briquettes for irradiation targets. In 2011 INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 2011, Belo Horizonte, MG. **Proceedings...** Associação Brasileira de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 2011. 8 p.
- (4) NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES. **Medical isotope production without highly enriched uranium**, Whashington: The National Academies Press, 2009.
- (5) SANTOS, L. R., SBAMPATO, M. E., SANTOS A. M. Characterization of electrodeposited uranium films. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Akadémiai Kiadó, v. 261, n. 1, p. 203-209, Oct. 2004.
- (6) WHEELER, V. J., DELL R. M., WAIT E. Uranium trioxide and the UO₃ hydrates. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, Elsevier, v. 26, n. 1, p. 1829-1845, Jan. 1964.
- (7) SALIBA-SILVA, A. M., CARVALHO, E. F. U., RIELLA, H. G., DURAZZO, M. **Radioisotopes: Applications in Physical Sciences Research Reactor Fuel Fabrication to Produce Radioisotopes**, N. Singh, Editor. InTech, 2011.
- (8) SARABY-REINTJES, A., FLEISCHMANN M. Kinetics of Electrodeposition of Nickel from Watt's Baths. **Electrochimica Acta**, Elsevier, v. 29, n. 4, p. 557-566, Apr. 1984.