

ELECTRODEPOSICIÓN DE U^{235} Y U^{238} SOBRE MOLIBDENO

Jorge F. Agallanes - Aurora F. Caridi

Departamento Química - Gerencia Procesos Químicos - Comisión Nacional de Energía Atómica

Introducción

Para la obtención de blancos que permitan diferenciar los fragmentos de fisión respecto de los núcleos livianos involucrados en las experiencias de irradiación con partículas α y neutrones realizadas en el ciclotrón de Buenos Aires es necesario disponer de films muy delgados del elemento a estudiar o de algún compuesto de este, de características superficiales muy homogéneas. Debido al espesor delgado del film es necesario que esté adherido sobre un soporte cuya composición no produzca emisiones que interfieran con las de interés.

Entre las técnicas más utilizadas para la obtención de fuentes de radiación para estudios de espectroscopia alfa se encuentran las de "electrodeposición", "deposición en vacío", "bata molecular" y "electrodeposición".

Esta última sobresale de las anteriores por las ventajas que posee entre la que se encuentra fundamentalmente el uso de equipos económicos que permiten la obtención de una manera relativamente sencilla de un depósito cuantitativo a partir de soluciones de electrolitos de concentración conocida¹⁻².

La bibliografía existente sobre la técnica de electrodeposición de uranio utiliza diseño de celdas y electrodos de tamaño inadecuado para la obtención de pequeños blancos que requieren además una implementación mecánica compleja.

Con el fin de obtener blancos de 5,5 mm de diámetro se prefirió un sistema de electrodo rotatorio con una celda de teflon diseñada para trabajar con volúmenes pequeños de la solución de uranio.

De los materiales posibles para ser utilizados como soporte se seleccionó el molibdeno, de número atómico 42, químicamente inerte en el medio en que se lo utilizó, que no produce emisiones que

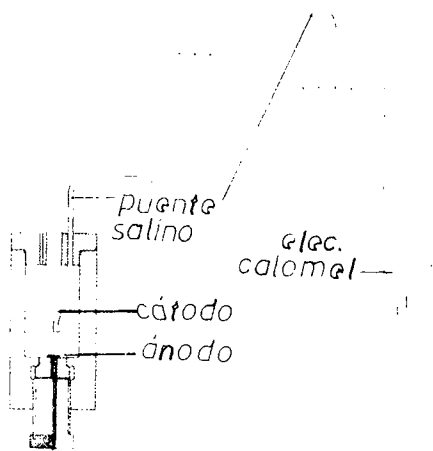


FIG. 1

complican la experiencia y permiten la formación de films de forma semejante a los obtenidos sobre platino, el cual tiene el inconveniente de emitir radiación X que interfiere con las radiaciones posteriores¹. También se realizaron depósitos sobre cobre, acero inoxidable y aluminio, en este último caso los depósitos no resultaron adherentes.

La FIGURA 1 muestra la celda de trabajo y la disposición de los electrodos en ésta. Para su construcción se utilizó teflon. En su parte inferior tiene un tornillo que sostiene una pieza, ambos del mismo material, al cual se ha fijado el contraelectrodo de platino (espiral de alambre).

El electrodo de trabajo está formado por un disco de molibdeno al cual se le ha soldado un contacto de platino. Este conjunto fue sellado sobre un extremo de un tubo de vidrio de 6 mm de diámetro. Posteriormente se pulió el disco con esmeriles de grano sucesivamente más finos y acabado con papel tissue. El electrodo de referencia es de calomel saturado y hace contacto con la solución a través de un puente salino de Agar - KNO_3 .

Los ~~reactivos~~ reactivos utilizados fueron:

a) Solución de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (U^{238}) 0.220 M en HNO_3 10^{-3} M

b) Solución de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (U^{235}) 0.180 M en HNO_3 10^{-3} M

c) Electrolito soporte 0.25 M HAC - 0.25 M NH_4AC

la concentración de uranio en la celda fue de 2.24×10^{-4} M en $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$

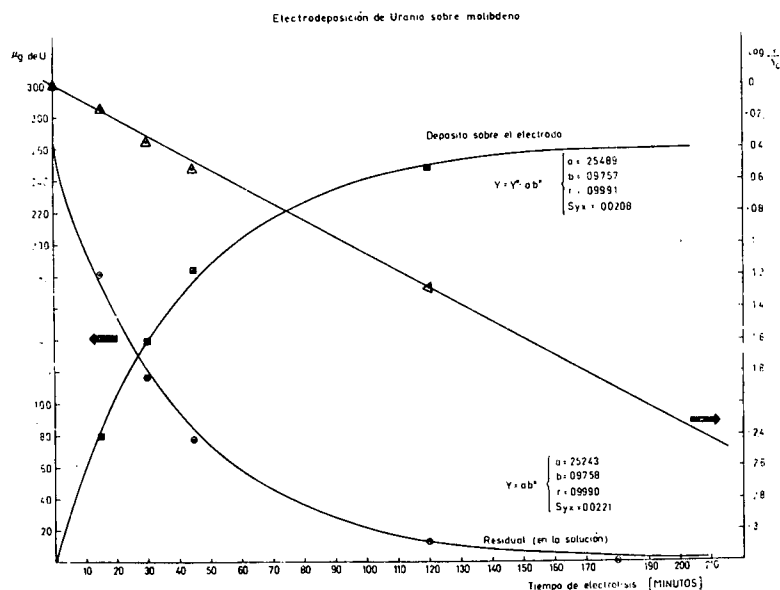


FIG. 2

La tabla siguiente muestra las condiciones de electrodeposición.

Electrolito

0.25 M HA_c - 0.25 M NH_4A_c

Difer. de potencial anodo - catodo

20 V

Densidad de corriente

1.3 A cm^{-2}

Superficie de catodo	0.238 cm^2
Rotación	500 r.p.m.
Volumen de solución	5 ml
Rendimiento de corriente	15 %
Diferencia de potencial catodo - referencia	-10 V

Se determinaron las curvas de agotamiento de uranio en solución y la cantidad depositada sobre el electrodo en función del tiempo de electrólisis.

El uranio en la solución residual se determinó tomando una alícuota de ésta y diluyendo con solución de $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$ tal que resulte una concentración final de 2 M en el primero y 10 % v/v en el segundo.

Para determinar la cantidad depositada en el electrodo, el film se disolvió en HNO_3 (1+3). Esta solución se llevó a sequedad y luego se tomó con $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$. La determinación cuantitativa de uranio en las soluciones así acondicionadas se hizo por la técnica de polarografía de pulso diferencial utilizando un polarógrafo PAR 174 A.

La FIGURA 2 muestra las curvas obtenidas.

Se aprecia que las mismas, ajustadas por cuadrados mínimos responden como es de esperarse, a una regresión exponencial y se obtienen muy buenos coeficientes de correlación.

Estas curvas permiten estimar el espesor del film en función del tiempo de electrodeposición y la concentración inicial de uranio, evitando tener que llegar a una deposición completa del uranio lo que demandaría aproximadamente tres horas.

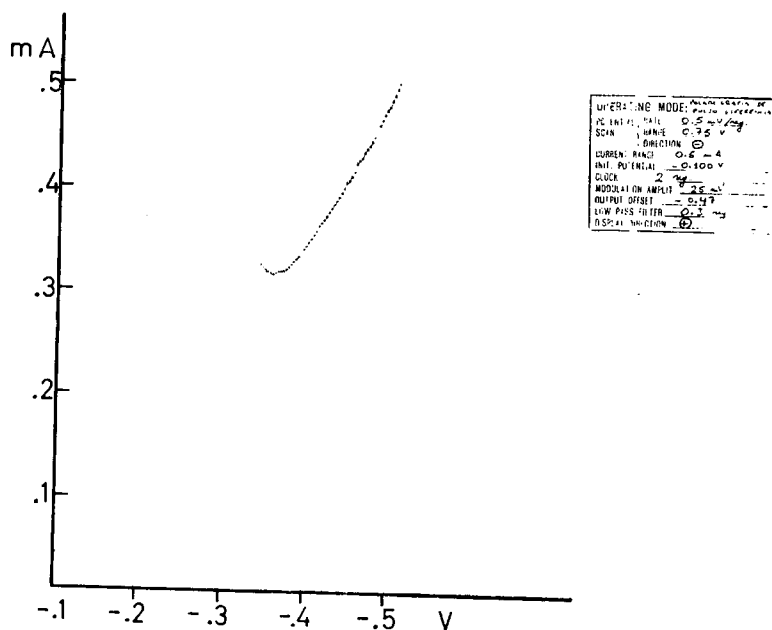


FIG. 3

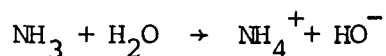
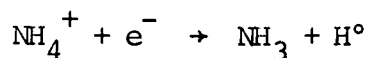
La recta que se observa representa el $\log y/y^0$ vs tiempo ($y = \mu\text{g}$ de uranio en el tiempo t e $y^0 = \mu\text{g}$ de uranio iniciales) que permite una rápida visualización de la velocidad de deposición y del "agotamiento práctico" del uranio en solución.

Para calcular el rendimiento de corriente se intercaló al electrodo de trabajo una resistencia de 1 ohm y se conectó en paralelo con ésta un milivoltímetro con salida a registrador. El registro convertido a corriente según la ley de Ohm e integrado en función del tiempo da como resultado el número de Faradays consumido. El valor de rendimiento de corriente obtenido indica que un elevado porcentaje de la misma es desperdiciado por efecto Joule lo cual es corroborado por la alta temperatura que se alcanza en la celda de trabajo.

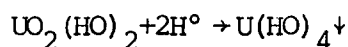
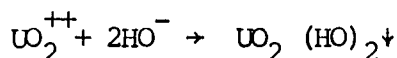
DISCUSION

Las reacciones de electrodo y el mecanismo de reducción de uranio propuesto por Soret y Tauveron¹ son:

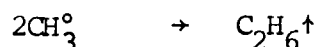
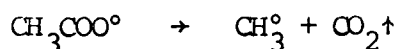
CATODO:



Mecanismo de reducción de uranio:



ANODO:



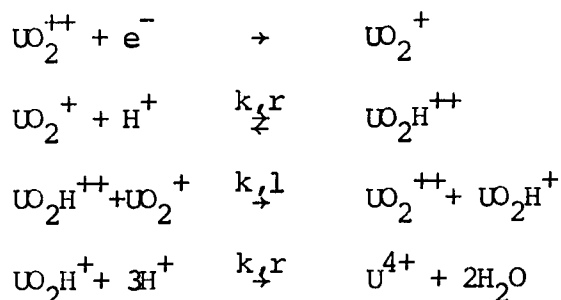
De acuerdo a esto se ve que el uranio es reducido por acción del hidrógeno. Sin embargo desde hace algunos años se estudia intensamente el mecanismo de reducción del uranio porque presenta la particularidad de involucrar una reacción de dismutación posterior a la reacción de electrodo y por ser además un material de interés nuclear.

Los resultados experimentales obtenidos por varias técnicas a saber: polarografía, voltametría cíclica, cronopotenciometría, cronopotenciometría con corriente inversa, cronopotenciometría potenciostática, titulación coulombimétrica en distintos medios, complejantes y no complejantes y con varios tipos de electrodos ("pool" de mercurio, electrodo gotero de mercurio, rotatorio de oro) han confirmado que este mecanismo se produce sobre esta amplia va

riedad de condiciones experimentales³⁻¹³.

Es en base a estos resultados que nosotros postulamos que es mucho mas factible que el uranio sea reducido electroquímicamente por el electrodo y no por acción química del H₂ proveniente de la descomposición del electrolito soporte.

El mecanismo propuesto por Orleman y Kern es el comúnmente aceptado y consiste de las siguientes reacciones:



Es evidente que si la reducción de Uranio se produce químicamente no debería aparecer una onda de electro-reducción de este. Si en cambio tal onda es detectada esto apoyaría la hipótesis de que la reducción se produce por transferencia de carga.

Como se ve en la FIGURA 3 por aplicación de polarografía de pulso diferencial sobre el electrodo rotatorio de Mo se obtiene un pico de reducción que corresponde a uranio.

Sin embargo esto no implica que el mecanismo de electro-reducción sea precisamente de por dismutación, aunque este sea el más probable no ha sido nuestra intención en este trabajo confirmarlo.

Cabe destacar que si se pretendiera obtener un film de U a un potencial entre el de reducción de uranio y la descomposición del electrolito soporte no se lograría en este medio por cuanto no precipitaria el hidróxido de uranio. Para que ello suceda es necesario trabajar a 20 V lo cual aporta una elevada concentración de OH⁻ en las cercanías de la superficie del electrodo.

CONCLUSIONES

En las condiciones de trabajo presentadas pueden obtenerse films de (HO)₄U de un espesor "equivalente" en U controlable mediante el tiempo de depósito.

La reducción del uranio se produce por transferencia de carga en el electrodo y no por vía química como postularon los autores de la técnica.

Este hecho sugiere investigar la posibilidad de efectuar la electro deposición a potenciales mucho más bajos, donde no haya desprendimiento gaseoso lo que aumentaría la regularidad de la superficie del film y además eliminaría las pérdidas de i por efecto Joule.

Existen antecedentes⁽¹³⁾ de que el mecanismo de dismutación de U también se llevan a cabo en medios alcalinos débiles donde debería intentarse la formación del film.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- C. Soret; N. Tauveron CEA-R-4297 (1972)
- 2.- K. Irlweck; H Sopantin UCRL TRANS 10983
- 3.- J. Kuta; E. Yeager J.of.Electroanal.Chemistry, 46 (1963) 233, 31 (1971) 119.
- 4.- D.M. Kern; E.F. Orleman. J. Amer. Chem. Soc; 71 (1949) 2102
- 5.- J. Koutecky; J. Koryta,Collect. Czech. Chem.Communi; 19 (1954) 845,20(1955)423
- 6.- O. Fischer; O. Dracka,Collect. Czech. Chem.Communi; 24 (1959) 3046
- 7.- S.N. Feldberg; C. Auerbach. Anal. Chem.,36 (1964) 505
- 8.- D.T. Pence; G.L. Booman Anal. Chem. 38 (1966) 1112
- 9.- P.W. Carr; L. Meites J. Electroanal. Chem.,12 (1966) 373
- 10.- M. Mastragostino; L. Nadjo; M Saveant Electro Chim. Acta 13 (1968) 721
- 11.- M. Mastragostino; M. Saveant Electro Chim Acta 13 (1968) 751
- 12.- L. Nadjo ; M. Saveant Electro Chim. Acta 16 (1971) 887
- 13.- Kabir-Ud-Din, J. Kuta, L.Pospisil Electrochem. Acta 22, 1109 (1977)
- 14.- V. Pravdic; J. Caja J. Of. Electroanalytical Chem., 8 (1964) 390