

ESTUDOS DA CODEPOSIÇÃO BÁRIO-ZINCO A PARTIR DE SOLUÇÕES ALCALINAS CONTENDO EDTA

IPEN-DOC- 4778

Alexandre Augusto de Azevedo Sampaio*, José Agostinho Gonçalves de Medeiros ,
André Luis Lapolli, Cibele Bugno Zamboni, Silvia Maria Leite Agostinho*

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP

8º Simposio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 13-15^ª Abril, 1992
Campinas, SP

Em trabalho anterior[1] foi mostrado que é possível eletrodepositar cálcio a partir de banhos alcalinos contendo EDTA, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. e PbO . A codeposição cálcio-chumbo tem grande utilidade na construção de placas de baterias de chumbo ácidas onde o cálcio, em baixas concentrações, confere às placas maior resistência mecânica e eleva a sobretensão do hidrogênio[2]. Neste trabalho foi realizada a codeposição bário-zinco, em banhos de composição semelhante aos anteriores, com objetivo bem diferente: fornecer subsídios para a eletrodeposição de bário irradiado (^{139}Ba), sobre eletrodo de cobre. A escolha do meio alcalino foi feita para elevar o potencial de desprendimento de hidrogênio. Nesse caso escolheu-se o zinco para o codepósito por ser um metal leve, não interferindo de forma significativa na detecção- β , além disso o zinco é solúvel em meio alcalino tendo sido verificado em trabalho anterior[2] que o íon zincato aumenta a sobretensão do hidrogênio sobre eletrodo de zinco. O emprego do EDTA como complexante serviu para aumentar a solubilidade dos íons metálicos e conferir ao depósito melhores características em termos de aderência e uniformidade, através do emprego de densidades de corrente adequadas. O bário radioativo codepositado será utilizado com fins de estudar a estrutura nuclear do ^{139}Ba através de correlação angular direcional β - γ [4, 5, 6].

Os estudos de eletrodeposição iniciais, com bário não radioativo, foram realizados sob condições potencioestáticas, empregando como eletrodo de trabalho um disco rotativo (EDR) de zinco, cujo diâmetro era de 2 cm, como contra-eletrodo uma chapa de platina e, como eletrodo de referência o de calomelano saturado.

A célula empregada nos estudos com EDR era de vidro com capacidade para 100ml e as soluções foram desaeradas por nitrogênio pré-purificado[7]. Como equipamento foi utilizado um potencioestado, um motor que aciona o disco, um controlador de frequências do EDR e multímetros, descritos em trabalhos anteriores[7, 8, 9].

Para a eletrodeposição do ^{139}Ba primeiramente se irradiou 185mg de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ por um período de 15 minutos com feixe de neutrons de $4.0 \times 10^{12} \text{n/cm}^2 \text{s}$, utilizando o reator IEA-R1 do IPEN, resultando numa fonte de ^{139}Ba através da reação $^{138}\text{Ba} (n, \gamma) ^{139}\text{Ba}$. O posterior decaimento β^- do ^{139}Ba , popula os estados excitados do núcleo do ^{139}La , com meia vida de 80 minutos. Em seguida o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ foi adicionado à solução eletrolítica constituída de NaOH -1M, EDTA-100mM e ZnSO_4 -10mM até se obter uma solução saturada em hidróxido de bário. A eletrólise do bário irradiado foi feita utilizando-se a mesma densidade de corrente empregada nos estudos potencioestáticos com bário não radioativo. A codeposição bário-zinco, neste caso, foi feita sobre um catodo de cobre constituído de um filme fino (1mg/cm^2)⁵ de 30mm de diâmetro e se usou um fio de platina em espiral como contra-eletrodo.

As primeiras tentativas de codepositar bário-zinco foram feitas usando como eletrólito suporte o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ saturado. Observou-se que o meio não era suficientemente alcalino para que o depósito se desse com alto rendimento, isto é, havia desprendimento significativo de hidrogênio. Foram testados também diferentes relações Zn-EDTA. A solução contendo ZnO -10mM, EDTA-100mM, NaOH -1M e $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sat. foi considerada ideal para o codepósito em termos de

*Instituto de Química da Universidade de São Paulo - USP

COLEÇÃO PTC

DEVOLVER AO BALCÃO DE EMPRÉSTIMO

uniformidade, aderência e boa relação Ba/Zn. O potencial escolhido para o codepósito foi $E = -1750$ mV, correspondendo a uma densidade de corrente $i = 3.3$ mA/cm². A comparação entre as correntes limites no mesmo potencial e a observação de um rendimento de corrente de deposição $n = 2$ (quando se calcula a corrente considerando apenas o zinco eletrodepositado), evidenciam a presença de bário elementar no depósito. A evidência do bário elementar por técnica eletroquímica, "in situ", é a mais segura porque impede a oxidação do bário durante a preparação da amostra para análise.

A confirmação da presença do bário irradiado no codepósito foi feita através de medidas por espectroscopia gama da amostra eletrodepositada. Foi selecionado o raio- γ de 165KeV por ser o mais intenso no espectro do decaimento do ¹³⁹Ba[2]. Os resultados obtidos foram considerados aceitáveis para a utilização da amostra eletrodepositada em medidas de correlação beta-gama.

O presente trabalho permite tirar as seguintes conclusões:

1. É possível codepositar bário e zinco a partir de banhos alcalinos contendo Ba(OH)₂ sat., NaOH, EDTA e ZnO.
2. A confirmação de que existe bário elementar foi feita por medidas de corrente de redução para sistemas contendo Ba(OH)₂ sat. na presença de ZnO, NaOH e EDTA quando comparado com aqueles de igual composição sem Ba(OH)₂ e através da obtenção de rendimentos de corrente maiores do que 1 quando se considera apenas Zn como elemento eletrodepositado.
3. Os codepósitos bário-zinco contendo ¹³⁹Ba (eletrolise feita empregando Ba(OH)₂ irradiado) sobre filmes finos de cobre podem ser utilizados em medidas de correlação angular beta-gama.

Referências

- [1] A. A. A. SAMPAIO, M. M. A. PESSOA, E. OLIVEIRA, F. SOUZA, S. L. M. AGOSTINHO e E. F. A. NEVES; "Estudos da codeposição Ca-Pb sobre eletrodos de disco rotativo de cobre em meio alcalino contendo EDTA". IQUSP - Telebras ; Reunião SBQ - 1991
- [2] J. C. H. and M. L. WIEDENBECK; "Levels in the N=82 nucleus ¹³⁹La populated in ¹³⁹Ba decay", Nuclear Physics, A119, 1968.
- [3] E. J. PESSINE; Tese de Doutorado; IQUSP; 1984
- [4] BURBANK, JEANNE, C. SIMON, ALBERT, "The Lead-acid Cell, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering"; 1971
- [5] SIEGBAHN, K. ed.; "Beta and Gamma ray Spectroscopy"; Amsterdam, North Holland, vol.a; cap. VII e cap. VIII A; 1965.
- [6] Idem vol. 2. cap. XIX A.
- [7] H. C. CHAGAS; Tese de Livre-Docência; IQUSP; 1979.
- [8] S. L. F. AFFONSO DA COSTA, Dissertação de Mestrado; IQUSP; 1987.
- [9] S. M. L. AGOSTINHO; Dissertação de Mestrado; ITA; 1971.