

**ESTUDO DA TÉCNICA DE ELETRODEPOSIÇÃO NA PREPARAÇÃO
DE AMOSTRAS PARA DETERMINAÇÃO DE ^{233}U POR
ESPECTROMETRIA ALFA**

Werner Mertzig

**DISSERTAÇÃO E TESE - IPEN 1
IPEN - DT - 1**

DEZEMBRO/1979

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Dr. Luiz Cintra do Prado – Presidente
Dr. Edgardo Azevedo Soares Júnior – Vice-Presidente

CONSELHEIROS

Dr. Hécio Modesto da Costa
Dr. Ivano Humbert Marchesi
Dr. Admar Cervellini
Dr. Waldyr Muniz Olive

REPRESENTANTES

Dr. Jacob Charcot Pereira Rios
Dr. Paolo Enrico Maria Zaphen

SUPERINTENDENTE

Hermani Augusto Lopes de Amorim

**ESTUDO DA TÉCNICA DE ELETRODEPOSIÇÃO NA PREPARAÇÃO
DE AMOSTRAS PARA DETERMINAÇÃO DE ^{233}U POR
ESPECTROMETRIA ALFA**

Werner Mertzig

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre –
Área Tecnologia Nuclear" – Orientador Dr. Alcídio
Abrão. Apresenta e defendida em 27 de março de
1979, no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO – BRASIL**

Série DISSERTAÇÃO E TESE IPEN

INIS Categories and Descriptors

B12

Uranium 233

Electrodeposition

Alpha spectroscopy

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	1
I.1 – Objetivo	2
CAPÍTULO II	
ESPECTROMETRIA ALFA	5
II.1 – Princípio	5
II.1.1 – Detectores Semicondutores	5
II.1.1.1 – Detector de Barreira de Superfície	6
II.2 – Técnicas de Preparação de Amostras para Espectrometria Alfa	6
CAPÍTULO III	
ELETRODEPOSIÇÃO	8
III.1 – Considerações Gerais	8
III.1.1 – Princípio	9
III.1.2 – Técnicas Eletrogravimétricas	10
III.1.3 – Características Físicas dos Depósitos Metálicos	10
III.2 – Aplicação da Técnica de Eletrodeposição à Determinação de Actinídeos Alfa Emissores ao Nível de Traços	11
CAPÍTULO IV	
PARTE EXPERIMENTAL	14
IV.1 – Equipamentos	14
IV.2 – Materiais e Reagentes	18
IV.3 – Cálculo da Porcentagem de Deposição de ^{233}U	22
IV.4 -- Metodologia para Definição dos Parâmetros que Influenciam a Técnica de Eletrodeposição.	22
CAPÍTULO V	
DADOS EXPERIMENTAIS	22
V.1 – Variação da Densidade de Corrente	23
V.2 – Variação do Tempo de Eletrodeposição	23

	Página
V.3 – Influência do pH da Solução Eletrolítica	23
V.4 – Deposição de Urânio-233 em Função da Concentração do Eletrólito	28
V.5 – Influência da Distância entre os Eletrodos	28
V.6 – Influência do Carregador	28
V.7 – Ensaio de Reprodutibilidade	31
V.8 – Testes de Aderência	31
V.9 – Curva de Calibração	31
V.10 – Aplicação da Técnica à Determinação do Urânio-233 Procedente de Tório Irradiado ...	34
CAPÍTULO VI	
DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	35
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

ESTUDO DA TÉCNICA DE ELETRODEPOSIÇÃO NA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA DETERMINAÇÃO DE ^{233}U POR ESPECTROMETRIA ALFA

Werner Mertzig

RESUMO

Apresenta-se nesta dissertação uma técnica de eletrodeposição para a preparação de fontes de urânio-233 visando sua determinação por espectrometria alfa.

Estabeleceram-se as condições ótimas para a deposição quantitativa de urânio-233, estudando-se os seguintes parâmetros: densidade de corrente, pH e concentração da solução eletrolítica, tempo de eletrodeposição e distância entre eletrodos. Para se atingir uma eletrodeposição quantitativa, desenvolveu-se a técnica de carregador, utilizando-se urânio natural e tório, em adição simples e parcelada.

Todas as amostras foram preparadas usando-se uma célula eletrolítica confeccionada no IPEN, especialmente para a eletrodeposição de actinídeos ao nível de traços. Essa célula é de lucite e latão, tendo como catodo um disco de latão polido com revestimento de níquel e um anodo fixo de platina. As medidas de atividade alfa foram realizadas com um detector de barreira de superfície.

Oteve-se uma recuperação superior a 99% de ^{233}U (nas seguintes condições) densidade de corrente de $1,5 \text{ A/cm}^2$, 60 minutos de eletrodeposição, 5 ml de solução saturada de NH_4Cl , pH 1,0, distância entre eletrodos de 0,5 cm e $20 \mu\text{g}$ de tório como carregador, para um intervalo de $4 \times 10^{-3} \mu\text{g}$ a $10 \mu\text{g}$ de ^{233}U . Os depósitos obtidos mostraram-se homoganeamente distribuídos e perfeitamente aderentes à superfície do catodo.

Aplicou-se o método com bons resultados à determinação de ^{233}U ao nível de traços, em soluções aquosas provenientes do processamento químico de tório irradiado no reator IEA-R1.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O grande interesse pelo desenvolvimento da tecnologia do ciclo do combustível nuclear tório/urânio-233 é devido à propriedade de conversão de ^{232}Th em ^{233}U , com alta eficiência nos reatores tipo conversores avançados e regeneradores⁽⁵⁸⁾.

O tório-232 quando irradiado com nêutrons, pode se converter em urânio-233, sendo portanto um material fértil. Comparado ao urânio natural, o tório, tal como se encontra na natureza, apresenta o inconveniente de não ter nenhum isótopo fssil e, assim, a conversão a ^{233}U deve se iniciar por adição

Aprovada para publicação em Maio/1979.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do Autor.

de um isótopo fssil, o qual, na fissão, fornecerá nêutrons para iniciar o bombardeio de ^{232}Th . Entretanto, o ciclo do tório oferece a vantagem de uma maior razão de conversão nos reatores térmicos, quando comparado com o ciclo do urânio.

Vários autores estudaram as potencialidades econômicas do ciclo do tório em comparação com o ciclo do urânio^(30,57). Shastrom⁽⁵⁷⁾ avaliou a economia dos ciclos do tório e do urânio, em quatro tipos diferentes de reatores térmicos e deduziu que em dois deles se obtém um custo de combustível mais baixo com o ciclo do tório.

O principal problema do ciclo tório/urânio-233 é a presença de contaminantes isotópicos (^{233}U e ^{228}Th) nos combustíveis irradiados. Esses contaminantes se formam em reações paralelas à da cadeia principal de formação de urânio-233 (reação n,γ), quando se tem um fluxo neutrônico rápido elevado⁽²⁹⁾. A Figura 1 mostra as reações nucleares que ocorrem na irradiação do tório natural.

O urânio-232 que se forma por reação $^{232}\text{Th} (n,2n)$ decai por emissão alfa dando origem ao tório-228. A Figura 2 mostra o esquema de decaimento do urânio-232. A presença de urânio-232 e tório-228 é indesejável quando se pretende a formação de urânio-233, pois esses nuclídeos dão origem, por decaimento alfa e beta, a isótopos gama emissores como ^{212}Bi e ^{208}Tl , aumentando a atividade do combustível. Isto dificulta o processamento químico para a obtenção de urânio-233, exigindo que o tratamento se faça com a proteção de blindagem, além de provocar contaminação de ^{232}U e de ^{228}Th nos produtos finais de reprocessamento.

Embora o urânio-233 não possa ser produzido completamente isento de contaminação de ^{232}U , vários autores desenvolveram métodos para diminuir a contaminação deste^(65,7). A maioria dos procedimentos baseia-se ou na diminuição de ^{230}Th , que por reação n,γ produz o ^{232}U ou por minimização do fluxo neutrônico rápido do reator ou, ainda deve-se usar os produtos, imediatamente após as fases de separação e purificação, quando ainda não se formaram ^{212}Bi e ^{208}Tl .

Na utilização econômica do ciclo do tório há uma série de compromissos. Estes são conseqüências da finalidade da irradiação e, por conseguinte, dos produtos que se deseja obter para refabricação. Além disso, o tempo de desativação passa a ser um fator decisivo, pois conforme a finalidade ter-se-ão produtos com composição diversa. Isto significa que, se o resfriamento for curto, obter-se-á um combustível com teor mais elevado em ^{233}Pa , evitando-se a formação de nuclídeos como o ^{228}Th e seus descendentes. Entretanto, optando-se por essa alternativa há perdas em ^{233}U e todo o processo deve ser desenvolvido sob condições rígidas de segurança. Esse fator passa a ser o mais importante devido a atividade elevada do ^{233}Pa . Em tempos de desativação mais longos contorna-se o problema, mas passa-se a deparar com a formação de nuclídeos indesejáveis.

Essas alternativas, assim como o seu custo, vem sendo discutidas desde há longo tempo^(29,67), e até a presente data não se definiu exatamente qual a mais viável.

1.1 – Objetivo

Como colaboração à implantação da tecnologia do ciclo do tório no Brasil, o Grupo de Reprocessamento do Centro de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares vem desenvolvendo estudos nesse campo. Assim, Araujo e colaboradores⁽⁴⁾ estudaram uma técnica para recuperação de ^{233}U , baseando-se na separação de ^{233}Pa formado por irradiação do ^{232}Th , por adsorção em vidro vycor.

Levando-se em consideração a importância do controle severo de materiais fssais e férteis em todas as fases do ciclo do combustível nuclear; e observando-se as dificuldades encontradas nas análises quantitativas desses nuclídeos ao nível de traços, procurou-se adaptar e estabelecer as condições necessárias à eletrodeposição de ^{233}U para sua determinação por espectrometria alfa.

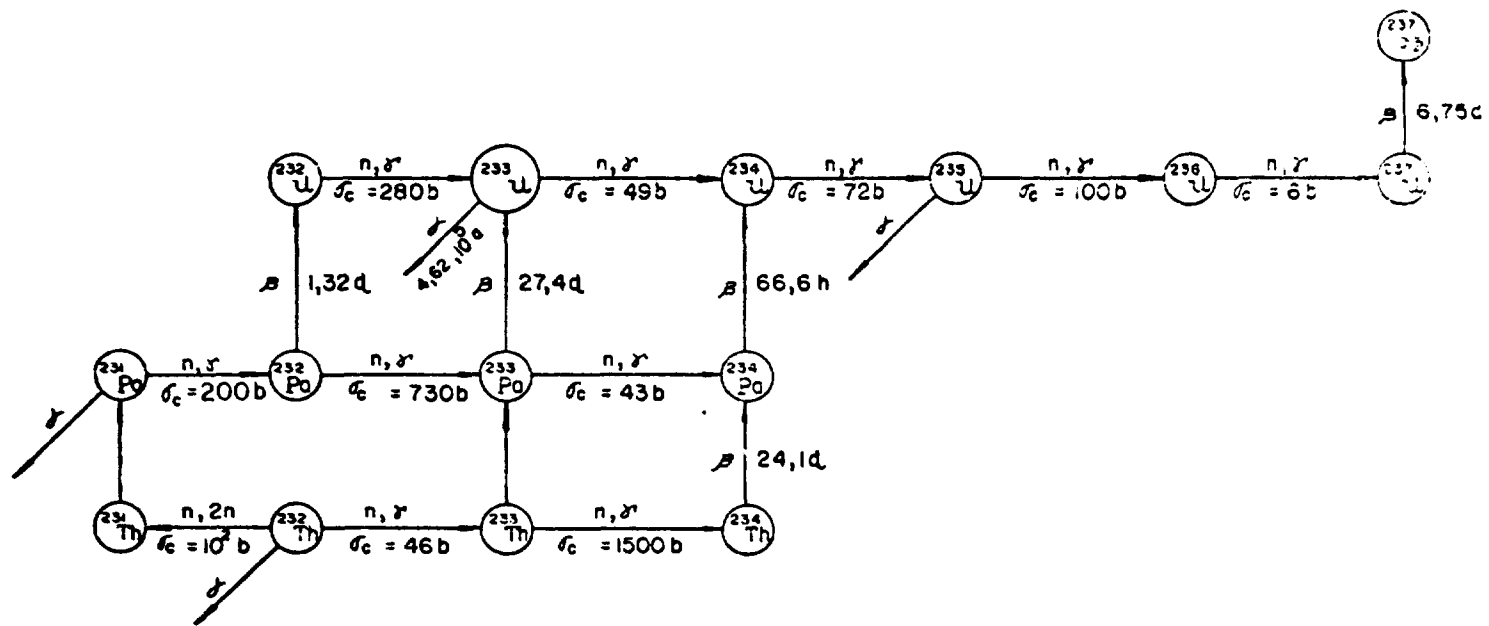


Figura 1 - Ativação neutrônica de ^{232}Th e produtos formados

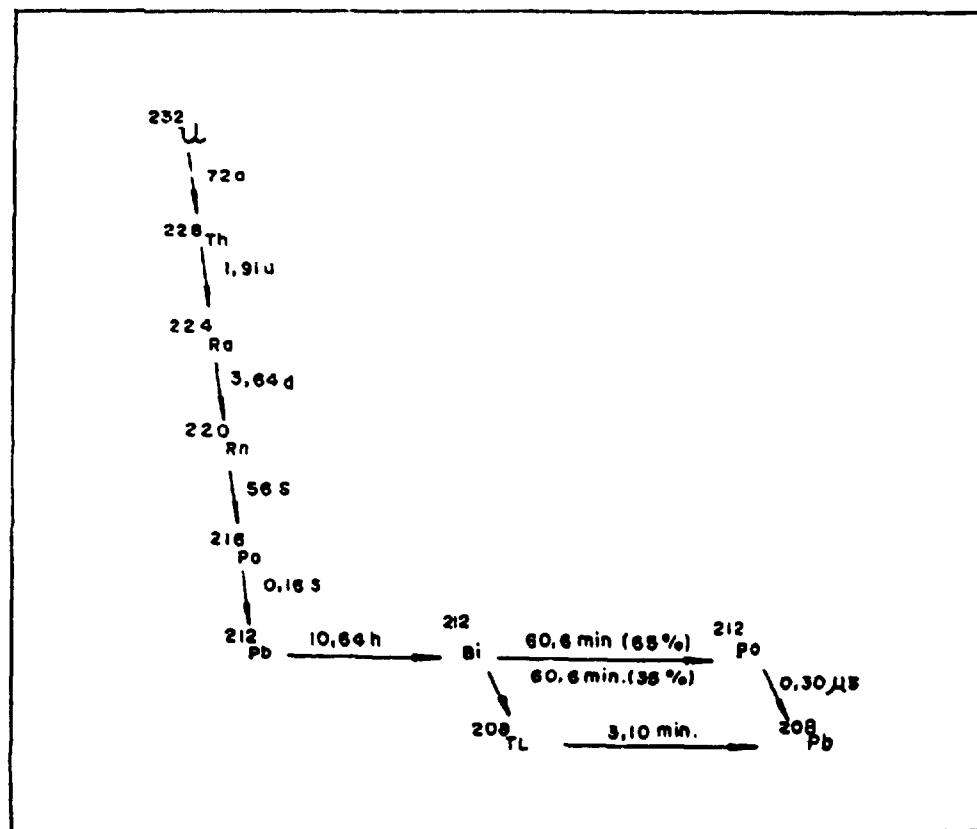


Figura 2 - Cadeia de decaimento de urânio-232

CAPÍTULO II

ESPECTROMETRIA ALFA

Espectrometria alfa é uma técnica muito utilizada na análise de traços de actínidos alfa emissores. Neste capítulo apresenta-se o princípio da detecção das partículas alfa usando-se detectores semicondutores bem como, a importância da preparação de fontes para a realização de uma análise quantitativa de um nuclídeo alfa emissor.

II.1 – Princípio

A técnica de espectrometria alfa consiste, basicamente, em se determinar a intensidade e energia das partículas alfa por meio de um processo de interação dessas partículas com o detector. Desta interação, resultam impulsos elétricos que amplificados são enviados a um analisador de impulsos que os classificará em função da energia. Representando-se o número de impulsos acumulados em cada canal em função do número de canais obtém-se um espectro representativo. Este pode ser visualizado em um oscilógrafo de raios catódicos (geralmente incorporado ao analisador) ou em forma digital (teletipo) ou ainda, sob a forma analógica (registro gráfico).

A sensibilidade de medida das partículas alfa depende do grau de absorção da partícula pelo detector e das condições de geometria⁽³⁾. Assim sendo, a relação entre o número de impulsos registrados e o número de desintegrações por unidade de tempo da amostra depende de fatores como coeficiente de geometria, eficiência de registro e autoabsorção na amostra⁽⁴⁹⁾. Devido a complexidade no cálculo desses coeficientes prefere-se, em determinações analíticas, o emprego de um método comparativo de atividades utilizando-se padrões⁽¹⁰⁾. Neste cálculo a atividade de uma amostra é comparada com a de um padrão de atividade e concentração conhecidas. Quando as amostras contêm isótopos do mesmo elemento e, igualmente, emissores alfa, a análise será feita em função das diferenças de energia. A discriminação de energias dependerá, por sua vez, da especificidade do detector quanto à resolução, eficiência, linearidade e estabilidade⁽³⁾.

Os equipamentos normalmente empregados para a detecção de partículas alfa são: espectrômetro magnético, câmara de ionização, espectrômetro de cintilação e os detectores semicondutores⁽²¹⁾. Dentre estes, os detectores semicondutores são, atualmente, os mais empregados em espectrometria alfa por suas propriedades de alta resolução em energia e linearidade, baixa sensibilidade à radiação gama e aos nêutrons, forma compacta e fácil adaptação às aplicações especiais^(16,8).

II.1.1 – Detectores Semicondutores

Os semicondutores são sólidos que à temperatura de 0 K são teoricamente isolantes perfeitos, tornando-se maus condutores com a elevação da temperatura⁽³⁷⁾.

Durante o decênio de 1940, diversos autores estudaram a possibilidade de aplicação de vários cristais na detecção direta de partículas alfa. Assim, cristais de haletos alcalinos e diamante, devido às suas propriedades isolantes e alta pureza, foram os materiais mais empregados nos estudos de detecção das partículas alfa^(6,53).

Van Heerder⁽⁶¹⁾ e Hofstadter⁽²⁵⁾ examinaram as características principais dos detectores que funcionam à baixa temperatura, incluindo nos seus estudos a influência da energia da partícula alfa na produção do par elétron-lacuna.

Mc Kay⁽³⁹⁾, em 1949, utilizou um diodo de junção p-n para detecção de partículas alfa de

5,3 MeV de polónio 210 e estudou a variação da altura de pulso em função da indução aplicada. Esse diodo tinha uma pequena área efetiva e baixa resolução em energia.

Mayer e Gossick^(41,42), em 1956, fabricaram um diodo do tipo barreira de superfície, de germânio, com pequena área efetiva e verificaram que à temperatura ambiente, esse diodo apresentava pequena resolução em energia.

Incentivados pelos trabalhos do grupo de Paréus^(40,50,23) e de Walter, Dabbs e Roberts^(14,62,63), diversos laboratórios dos Estados Unidos, Canadá e Europa iniciaram estudos intensivos sobre detectores semicondutores de germânio e silício, aperfeiçoando a eletrônica associada a esse sistema de detecção.

Para a utilização de silício e germânio como detectores, torna-se necessário aumentar sua resistividade efetiva a fim de impedir a fuga excessiva de corrente, quando da aplicação de um campo elétrico. Uma das formas de se evitar essa fuga é por introdução de certas impurezas que conferem ao cristal maior resistividade à baixa temperatura⁽¹⁵⁾. Quando tais impurezas são pentavalentes, o silício ou germânio são denominados doadores de elétrons, tipo n (negativo). Por outro lado, se as impurezas são trivalentes são chamadas receptores, tipo p (positivo).

No cristal, devido a proximidade dos núcleos, os elétrons se misturam e os níveis de energia onde esses se encontram se agrupam em bandas de energia denominadas bandas permitidas⁽³⁷⁾. Estas são separadas por bandas chamadas proibidas. Os elétrons das camadas mais externas de valência são considerados livres dentro da estrutura do cristal. A banda onde se localizam esses elétrons é chamada banda de valência. Os elétrons desta podem passar para a banda de condução, quando acelerados por um campo elétrico, formando-se uma lacuna na banda de valência que é preenchida por elétrons vizinhos. Desta forma, surgem nos semicondutores duas correntes elétricas: as dos elétrons e das lacunas. A Figura 3 mostra um esquema das bandas de energia e a formação do par elétron-lacuna.

A criação de um par elétron-lacuna não se dá somente por energia térmica, mas também por energia perdida pela radiação ionizante no semicondutor.

Dependendo do modo de formação da zona de alta concentração⁽⁵⁶⁾ existem três tipos principais de detector semicondutor: detector de união difusa, detector de barreira de superfície e detector compensação com lítio.

11.1.1.1 – Detector de Barreira de Superfície^(5,43,27)

O detector de barreira de superfície de silício é um dos mais usados para detecção de partículas alfa. O detector convencional de barreira de superfície é um diodo de grande área, constituido por uma camada extremamente fina tipo p depositada sobre uma camada de Si, de alta pureza tipo n. Na Figura 4 tem-se um esquema da configuração típica desse detector.

Quando se polariza inversamente, por meio de uma resistência elevada, um detector de barreira de superfície do tipo n-p, isto é, com impurezas trivalentes e pentavalentes, forma-se uma banda praticamente desprovida de carga chamada região sensível. Quando uma partícula alfa atinge esta área há dissipação de sua energia, nela criando pares elétron-lacuna. Estes apresentam grande mobilidade e são captados pelos eléctrodos em tempos extremamente curtos, dando origem a impulsos elétricos. A energia necessária para criar um par elétron-lacuna é independente da energia da partícula alfa, determinando-se experimentalmente, que o valor é da ordem de 3,5 eV para o silício e de 2,8 eV para o germânio. Essa propriedade conduz a um maior poder de resolução na determinação das energias das partículas detectadas.

11.2 – Técnicas de Preparação de Amostras para Espectrometria Alfa

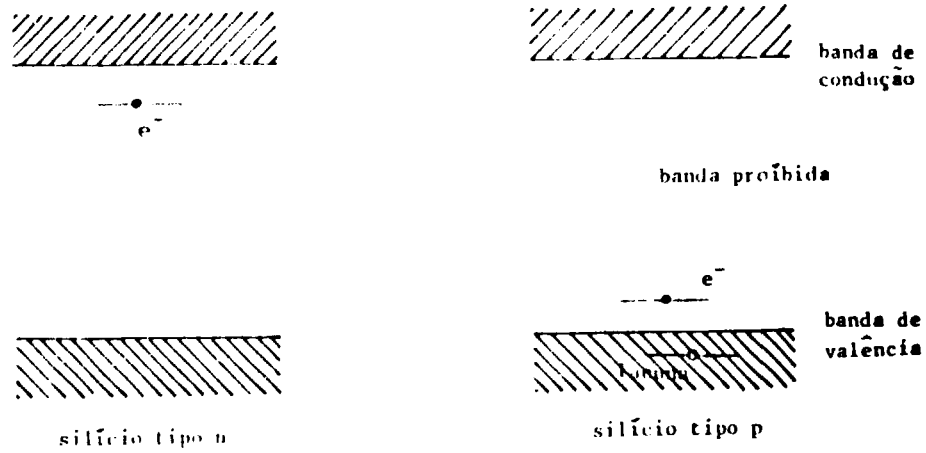


Figura 3 - Esquema das bandas de energia

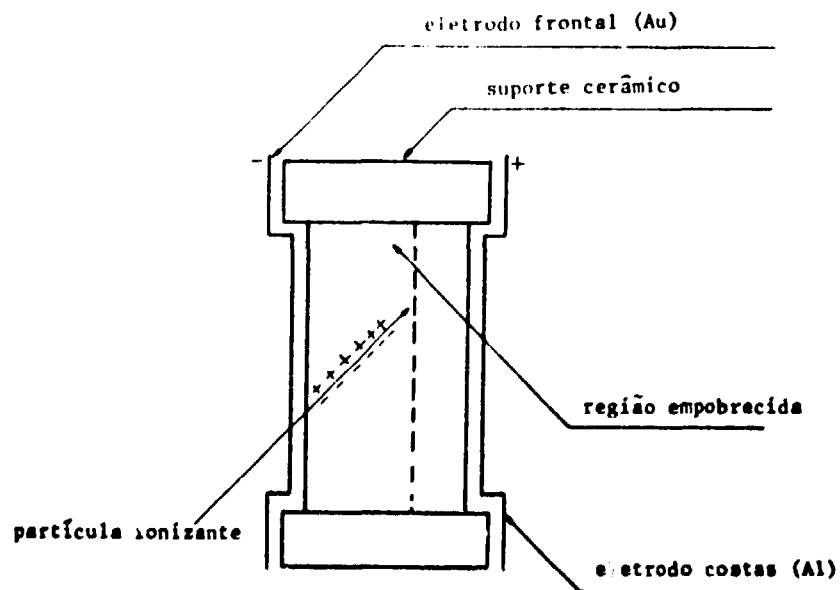


Figura 4 - Esquema do detector de barreira de superfície

Na determinação de radionuclídeos por espectrometria alfa, a preparação de amostras é muito importante a fim de evitar problemas de autoabsorção. Assim, devem-se observar duas condições:

- as soluções devem ser suficientemente puras, para prevenir deposição de nuclídeos com energias alfa similares ou outros depósitos que aumentam a espessura da camada;
- obtenção de depósitos homogêneos e em camadas finas.

Conhecem-se vários procedimentos para a preparação de amostras, dentre os quais destacam-se: evaporação, sublimação e eletrodeposição.

Evaporação (26,28)

Esta técnica consiste simplesmente em se colocar uma alíquota da solução a analisar sobre um suporte e evaporar cuidadosamente até a secura, sob uma lâmpada refletora de calor. Este método só é conveniente quando a solução se apresentar isenta de sólidos. Segundo Donnan e Dukes⁽¹⁸⁾ a evaporação é quantitativa porém as fontes resultantes não são adequadas para análise por altura de impulsos, por não se obter uma distribuição uniforme de material na superfície do suporte.

Sublimação (26,28)

Na técnica de sublimação, o radionuclídeo, sob a forma de um composto volátil é sublimado em alto vácuo. As moléculas vaporizadas são depositadas diretamente sobre o suporte, sem colisão com moléculas de gases estranhos.

A sublimação pode ser feita a baixa e a alta temperatura. O procedimento a baixa temperatura aplica-se aos compostos relativamente voláteis, enquanto que a alta temperatura aplica-se a uma variedade de compostos menos voláteis.

Donnan e Dukes⁽¹⁸⁾, trabalhando com actinídeos, verificaram que com a técnica de sublimação pode-se obter depósitos uniformes, porém não quantitativos devido ao fracionamento durante a sublimação.

Eletrodeposição (60,20,45,12)

É uma técnica muito usada na preparação de fontes para determinação quantitativa de nuclídeos alfa-emissores. Por se tratar da técnica empregada neste trabalho, para a preparação de fontes de urânio-233, será discutida com mais detalhes no Capítulo III.

CAPÍTULO III

ELETRODEPOSIÇÃO

III.1 – Considerações Gerais

A eletrodeposição é a reação eletroquímica que permite a deposição ou separação de um elemento ou composto sobre um eletrodo, pela passagem de uma corrente elétrica entre os eletrodos

imersos em um eletrólito. Na célula eletrolítica, a aplicação de uma diferença de potencial externa entre os eletrodos produz uma redução no cátodo e uma oxidação no ânodo. A deposição pode ocorrer sobre qualquer um dos eletrodos, podendo ser do tipo catódica ou anódica.

Conhecem-se dois tipos de condutores: metálicos e eletrolíticos. Nos condutores metálicos, a corrente é conduzida por elétrons e, portanto, apresenta um coeficiente negativo de condutividade. Já os condutores eletrolíticos têm um coeficiente positivo de condutividade e a corrente é conduzida por íons. Consistem, normalmente, de uma solução aquosa contendo um soluto apropriado⁽³⁵⁾.

III.1.1 – Princípio

Um elemento só é depositado sobre um eletrodo quando o potencial entre ele e a solução for suficientemente negativo⁽⁵¹⁾. Em geral, este potencial é bem definido após os primeiros segundos, podendo ser expresso pela seguinte equação:

$$E_D = E_o - V + \frac{RT}{nF} \log_e Am \quad (1)$$

onde,

E_D = potencial de deposição

E_o = potencial do eletrodo padrão para o íon metálico a ser depositado

V = sobretensão

R = constante dos gases perfeitos

T = temperatura absoluta

n = estado de oxidação do metal

F = constante de Faraday

Am = atividade do íon metálico na solução

Para muitos metais, V é pequeno embora varie com a densidade de corrente⁽⁵¹⁾. No início da eletrodeposição, o potencial é governado por uma única variável, isto é, a atividade do metal na solução. Após um certo intervalo de tempo, o eletrólito próximo ao cátodo vai se esgotando e a atividade dos íons ficará reduzida a uma pequena fração do valor inicial. Depois dessa fase, a velocidade de deposição é comandada pela velocidade de difusão dos íons, até a superfície do eletrodo. O potencial também é governado por essa velocidade. Com a agitação rápida obtém-se a mesma concentração no seio da solução eletrolítica e ao redor do eletrodo. Para a separação dos metais por controle de potencial é necessário manter uma agitação vigorosa.

Como a solução vai se empobrecendo com a deposição, a atividade dos íons metálicos diminui e o potencial de deposição torna-se mais negativo, de acordo com a equação 1. Para um decréscimo de 10 vezes em relação à atividade inicial, essa mudança de potencial é de cerca de 0,058 V para íons monovalentes e de 0,29 V para os bivalentes. Deve-se, portanto, levar em consideração esse fator para a separação quantitativa de metais.

Uma agitação vigorosa diminui o tempo necessário para a deposição quantitativa, assim como desfavorece a liberação de hidrogênio. A pureza do depósito é sobre tudo dependente do controle de potencial.

III.1.2 – Técnicas Eletrogravimétricas

As técnicas eletrogravimétricas podem ser classificadas em duas categorias:

- eletrogravimetria convencional, em que a f.e.m. aplicada à célula ou a corrente que passa através da célula são mantidas constantes durante a eletrólise e,
- eletrogravimetria com potencial controlado em que se mantém constante o potencial do eletrodo de trabalho.

Na eletrodeposição de metais com f.e.m. aplicada ou corrente constantes, o potencial catódico cai, sem controle, na direção negativa até atingir o potencial de descarga do íon hidrogênio. Nesse ponto, a corrente se estabiliza com desprendimento de hidrogênio. Em nenhuma das duas técnicas é possível se obter uma separação de metais que se depositam antes da estabilização do potencial catódico. De acordo com a equação de Nernst, a deposição de um metal envolve um desvio do potencial catódico na direção negativa. Isso significa que a separação do metal se processa quantitativamente dentro de uma faixa relativamente estreita do potencial catódico. Portanto, em princípio, os metais que se depositam em faixas de potencial superiores às das do metal de interesse, devem ser removidos previamente. Os metais que se depositam em faixas de potencial mais baixos são fixados após a redução completa da espécie interessada. Qualquer que seja a técnica, a eletrogravimetria convencional se aplica somente a soluções puras. Apesar desta limitação essa técnica encontra muitas aplicações importantes.

A possibilidade de se separar metais com potenciais de deposição muito afastados e mais positivos do que o potencial de descarga do íon hidrogênio, tornou-se viável só com a introdução da técnica de eletrólise com potencial controlado^(17,36). Esta técnica consiste da medida contínua do potencial do eletrodo de trabalho, usando-se um eletrodo de referência. Isto se faz mediante um ajuste de f.e.m. aplicada à célula eletrolítica para compensar os desvios dos potenciais e as variações dos sobrepotenciais que se verificam durante a eletrólise. Esse procedimento permitiu um avanço nas aplicações da eletrogravimetria para análise de metais.

III.1.3 – Características Físicas dos Depósitos Metálicos

Os depósitos obtidos na eletrodeposição devem ser fortemente aderentes e uniformemente distribuídos à superfície do suporte metálico. As condições para obtenção de um depósito metálico com tais características variam de um metal para outro. Os principais fatores que determinam as características físicas do depósito são os processos eletródicos competitivos, a densidade de corrente, a temperatura e a agitação.

Com referência aos processos eletródicos competitivos, é interessante assinalar que a deposição de um metal com simultânea evolução de hidrogênio é prejudicial a formação de um depósito com as características desejadas. A evolução contínua de bolhas de gás na superfície do catodo resulta na formação de depósitos com aspecto esponjoso, heterogêneo, pouco aderente, incompatível em análises quantitativas.

Obtém-se melhores depósitos com densidades de corrente médias. Densidade de corrente muito altas dão margem a formação de depósitos irregulares e pouco aderentes.

A agitação da solução exerce um papel favorável nas determinações eletrogravimétricas. Ela

homogeneiza a solução, possibilitando a utilização de densidades mais elevadas resultando, em consequência, uma deposição mais rápida.

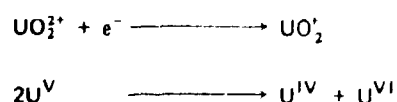
A temperatura da solução durante a eletrólise é outro fator importante na determinação das características físicas do depósito metálico. O aquecimento da solução aumenta a difusão dos íons, reduz a viscosidade do solvente e produz correntes de convecção, dando mais homogeneidade ao sistema. Todavia a elevação de temperatura diminui o sobrepotencial do hidrogênio, bem como a estabilidade de muitos complexos. Portanto, para cada elemento deve se determinar as condições de deposição e fixação, a fim de se obter amostras aderentes e uniformemente distribuídas na superfície do eletrodo.

III.2 – Aplicação da Técnica de Eletrodeposição à Determinação de Actinídeos Alfa-Emissores ao Nível de Traços

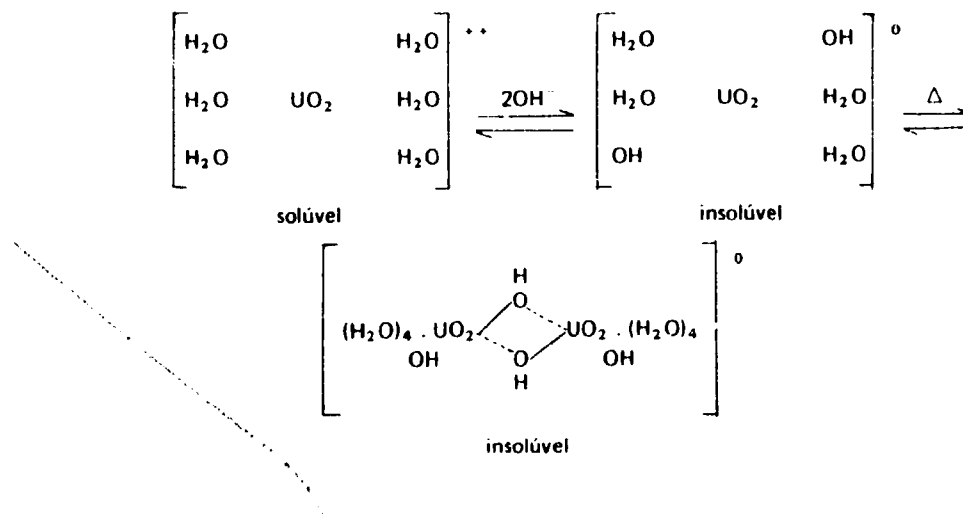
A eletrodeposição é uma técnica muito empregada na preparação de fontes de nuclídeos alfa emissores. Estes se depositam em finas camadas homogêneas e perfeitamente aderentes à superfície de suporte metálico, evitando problemas de autoabsorção de partículas alfa. Essas características são importantes, não só para estudos das propriedades nucleares e composição isotópica, como também, à determinação desses nuclídeos por análise da altura de pulsos.

Kern⁽³¹⁾, em 1901, separou pela primeira vez quantidades mensuráveis de urânio por método eletrolítico. Mais tarde, em 1907, Kollock e Smith⁽³²⁾ estudaram um método de eletrodeposição quantitativa de urânio, a partir de uma solução de acetato de urânio e ácido acético. Prosseguindo, Fisher⁽¹⁹⁾, em 1913, isolou urânio quantitativamente, de um meio eletrolítico constituído por uma solução de acetato de urânio e ácido acético e também, estudou a composição química do depósito obtido. Verificou que o urânio era eletrodepositado sob a forma de uma mistura de óxidos, tipo UO_2UO_3 . Entretanto, em 1927, Büttgenbach⁽⁹⁾ realizando a eletrodeposição em atmosfera inerte, observou que o urânio era depositado sob a forma de UO_2 . Concluiu também, que o urânio pode sofrer uma oxidação posterior na superfície do eletrodo devido aos produtos da reação anódica.

Kraus, Nelson e Johnsen⁽³³⁾ usando um catodo de mercúrio gotejante, estudaram o mecanismo de eletrodeposição de urânio. Observaram que a um potencial de corrente catódica de 0,6 V o urânio é reduzido, inicialmente, ao seu estado pentavalente, que por sua vez sofre um desproporcionamento com formação parcial de urânio (IV).



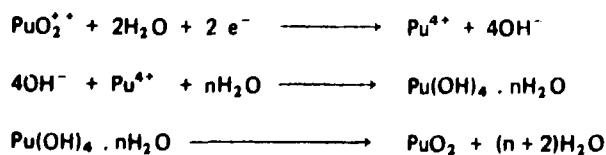
Cohen e Hull⁽¹¹⁾ realizaram estudos para determinação das melhores condições de eletrodeposição de urânio, usando um catodo de platina e uma solução eletrolítica constituída pela mistura de acetato de amônio ou sódio e ácido acético. O método permitiu a obtenção de um depósito uniforme, porém, a quantidade de urânio ficou limitado a uma massa de 4 mg. Prosseguindo nos seus trabalhos, estudaram vários eletrólitos, obtendo os melhores resultados com oxalato de amônio. Pesquisaram também a influência de diversos parâmetros na deposição de urânio como: temperatura, velocidade de agitação, concentração de solução eletrolítica. Cohen e Hull⁽¹¹⁾ postularam um mecanismo de deposição catódica de urânio segundo o qual:



Considerando que o cátion uranilo hidratado segue o esquema mencionado quando se procede à eletrólise a temperatura de 80°C, o complexo polinuclear pode sofrer perda adicional de água com posterior aquecimento. Isto confere ao depósito obtido um caráter mais compacto.

Mc Auliffe⁽³⁸⁾ verificou a influência da composição da solução eletrolítica na deposição de urânio usando a técnica de anodo rotatório. Foram ensaiados sais como borato, acetato, benzoato, carbonato, citrato, fluoreto, formiato e oxalato de amônio. Observaram que a deposição de urânio sofre influências simultâneas de outras variáveis como: temperatura, velocidade de agitação, tempo de eletrodeposição, densidade de corrente.

Miller e Brouns⁽⁴⁴⁾ descreveram um procedimento para eletrodeposição quantitativa de plutônio ao nível de traços, em meio alcalino (solução de KOH 1 a 2N), oxidando-se, inicialmente, todo plutônio a Pu^{VI} com ozônio. Concluíram que três fatores determinaram a eficiência de eletrodeposição: completa oxidação de Pu a íon PuO₂⁺⁺, ausência de impurezas que formem hidróxidos insolúveis e o pH do eletrólito. Pu^{III} e Pu^{IV}, se presentes no início da eletrólise, podem precipitar em soluções alcalinas, permanecendo adsorvidos nas paredes das células ou no anodo rotatório, diminuindo o rendimento de deposição. O plutônio é depositado sobre o catodo de platina na forma de hidróxido, sendo em seguida convertido a óxido por aquecimento.



Cook⁽¹³⁾ isolou o plutônio a partir de uma solução tamponada de acetato, enquanto que Hufford e Scott⁽²⁶⁾ utilizaram uma solução de bicarbonato de sódio. Já Moore e Smith⁽⁴⁸⁾ seguindo os trabalhos desenvolvidos por Mc Auliffe⁽³⁸⁾ para deposição de urânio, eletrodepositaram plutônio, a partir de uma solução saturada de oxalato de amônio.

Rulfs e colaboradores⁽⁵⁴⁾ seguindo a técnica do catodo fixo de Pt e anodo giratório, estudaram a influência do carregador na velocidade de deposição do urânio. Usando traçador de urânio-233 e

pequenas quantidades de urânio natural, sob a forma de sal de urânio, como carregador e, realizando a eletrólise à temperatura de 80-85 °C obtiveram uma recuperação média de 94,3% de urânio, para um intervalo de 0,03 μg a 0,13 μg de urânio.

Em 1960, Samartseva⁽⁵⁵⁾ verificou a influência da densidade de corrente do catodo na deposição de urânio, neptúlio e plutônio. Mantendo constantes a concentração de íons H^+ e o tempo de eletrólise, observou que há deposição quantitativa para cada um dos três elementos na faixa de 100-400 mA/cm^2 . Este intervalo de densidade de corrente foi considerado ótimo também, para deposição eletrolítica de Th, U, Pu, e Am. Os estudos sobre a cinética do processo, variando o tempo de deposição, indicaram que o urânio deposita-se quantitativamente em duas horas, o plutônio em 60 minutos e o neptúlio em 6 minutos. Essa diferença nas velocidades de deposição foi explicada não somente pela diferença do mecanismo de reação de redução eletrolítica de cada radioelemento, como também, pela diferença na estabilidade dos íons pentavalentes, que são os produtos intermediários do primeiro estágio de redução na região do catodo. O Np^{V} , sendo o mais estável dos três elementos na forma pentavalente, é eletrodepositado diretamente no catodo, ao contrário do urânio e plutônio que sofrem reações sucessivas de redução-oxidação e desproporcionamento. Essa é a razão pela qual a eletrólise de urânio é lenta comparada com a de Np. Como a estabilidade do Pu^{V} é intermediária em relação à de U e Np, a eletrólise será mais rápida que a de urânio e mais lenta que a do Np. Assim, Samartseva⁽⁵⁵⁾ obteve, nos seus experimentos, uma deposição quase total de Np (95%) nos primeiros 5 minutos, e de 9% de urânio e de 20% de Pu, no mesmo período de tempo. Esta diferença de comportamento permite a separação Np-Pu ou Np-U. Verificou ainda que a deposição eletrolítica de elementos transurânicos de soluções ácidas independe da composição da solução eletrolítica, mas depende da concentração dos íons H^+ .

Mitchell⁽⁴⁶⁾, trabalhando com uma solução eletrolítica de $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{HCl}$, catodo de platina e anodo giratório de Pt-Ir, determinou as condições ótimas para eletrodeposição de actinídios ao nível de traços. Verificou que a velocidade de deposição é função da concentração química do actinídeo a ser eletrodepositado. Esta observação, levou Donnan e Dukes⁽¹⁸⁾ a desenvolverem a técnica do carregador para a eletrodeposição quantitativa de actinídios. Os objetivos do trabalho foram o de modificar o procedimento descrito por Mitchell⁽⁴⁶⁾, acrescentando urânio natural como carregador e de estudar a sua influência na velocidade de deposição de actinídios.

O urânio natural é muito usado como carregador por sua atividade específica baixa e por sua identidade química. Os experimentos foram realizados com anodo giratório cilíndrico de Pt e catodo constituído por uma liga de Ni-Mo-Fe, altamente resistente ao HCl. Com uma solução contendo 0,3 μg de ^{239}Pu e 30 μg de urânio como carregador, adicionado no início da eletrólise, obteve uma recuperação de 98,3% atingindo 99,8% quando da adição parcelada da mesma quantidade de carregador.

Tomlin e Barnet⁽⁵⁹⁾, seguindo o procedimento descrito por Mitchell⁽⁴⁶⁾ e Samartseva⁽⁵⁵⁾ e usando catodo de aço inoxidável e anodo cilíndrico de platina fixo, isolou por eletrodeposição plutônio presente ao nível de traços em amostras biológicas, com um rendimento de 100%.

Aceña^(1,2), adaptou o método de Mitchell⁽⁴⁶⁾ para a preparação de fontes de actinídios. Utilizando catodo de aço inoxidável polido, resistente à temperatura de 800°C, e anodo giratório de platina de 1,7 cm de diâmetro, obteve fontes de U, Pu, Np, Am e Th, com depósitos quantitativos perfeitamente aderentes à superfície do catodo. Prosseguindo os seus trabalhos, Acena elaborou um método específico para urânio, semelhante ao desenvolvido por Gaeta e Manero⁽²²⁾. Neste trabalho, utilizou um bequer como célula eletrolítica, tendo como anodo um disco de platina fixo e paralelo à base do bequer, uma conexão de fio de platina para o contacto, e um catodo giratório de aço inoxidável. Esse catodo gira na superfície de contacto da solução proporcionando depósitos homogêneos. Nessas condições e usando como eletrólito NaF 0,03 M, obteve deposições quantitativas de urânio até uma espessura mássica de 60 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Mais recentemente, Puphal e Olsen⁽⁵²⁾ descreveram o método de eletrodeposição catódica de vários nuclídeos alfa-emissores, estudando a influência de agentes redutores (hidroxilamina) e a interferência de vários ânions e cátions. Verificaram que o uso de agentes quelantes reduz a interferência de alguns cátions, aumentando o rendimento e a precisão na determinação de muitos nuclídeos. O F^- diminui a interferência do alumínio, ferro, tório e zircônio. O procedimento foi desenvolvido para o ^{239}Pu com um rendimento médio de 99%, e aplica-se a tório, urânio, protactínio, neptúnio, amerício, cório e califórnio e ainda, ao cério, polônio e bismuto.

Yoshi e Roy⁽⁶⁶⁾ desenvolveram um método que se baseia na utilização de uma célula formada por uma peça de papel impregnada com solução eletrolítica, que é colocada entre o catodo de aço inoxidável e o anodo de platina (método tipo "sandwich"). A técnica foi aplicada para a preparação de fontes de ^{232}U e ^{241}Am , com resultados poucos satisfatórios em relação à análises quantitativas.

Wenzel e Herz⁽⁶⁴⁾ fizeram a análise de actínidos por meio de espectrometria alfa, em soluções de processo com alta atividade resultantes do tratamento químico dos combustíveis irradiados de U-Th. Realizaram separações e purificações prévias dos nuclídeos ^{228}Th , ^{231}Pa , ^{232}U , ^{237}Np e ^{238}Pu . Na técnica de eletrodeposição utilizaram, como catodo, placas de latão com revestimento de níquel e como anodo fio de platina, realizando a deposição à temperatura ambiente e sem agitação, com bons resultados.

Baseando-se nos trabalhos de Mitchell⁽⁴⁶⁾, Donnan e Dukes⁽¹⁸⁾ e Wenzel e Herz⁽⁶⁴⁾ determinou-se nesta dissertação as melhores condições para a eletrodeposição de urânio-233 e sua análise por espectrometria alfa, usando-se um detector de barreira de superfície.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

IV.1 – Equipamentos

- Espectrômetro alfa constituído de um detector de barreira de superfície modelo Ba-025-300-100, fonte de tensão modelo 12B, pré-amplificador modelo 109A, amplificador modelo 472, câmara de vácuo, um analisador multicanal modelo 6240 (1094 canais) teletipo da Ortec Incorporated Company, USA. A Figura 5 mostra o arranjo experimental utilizado, enquanto que na Figura 6 vê-se com mais detalhes, o detector e a câmara de vácuo.
- Gerador de pulsos modelo 419 da Ortec Inc. Co., USA.
- Registrador gráfico modelo 7004 B (X-Y), da Hewlett Packard, USA.
- Bomba de vácuo modelo DUO-004A, da Balzers, Alemanha Ocidental.
- Vacuômetro modelo TPG 031, da Balzers, Alemanha Ocidental.
- Estabilizador de voltagem modelo 300 Tr, da Tectrol, Brasil.

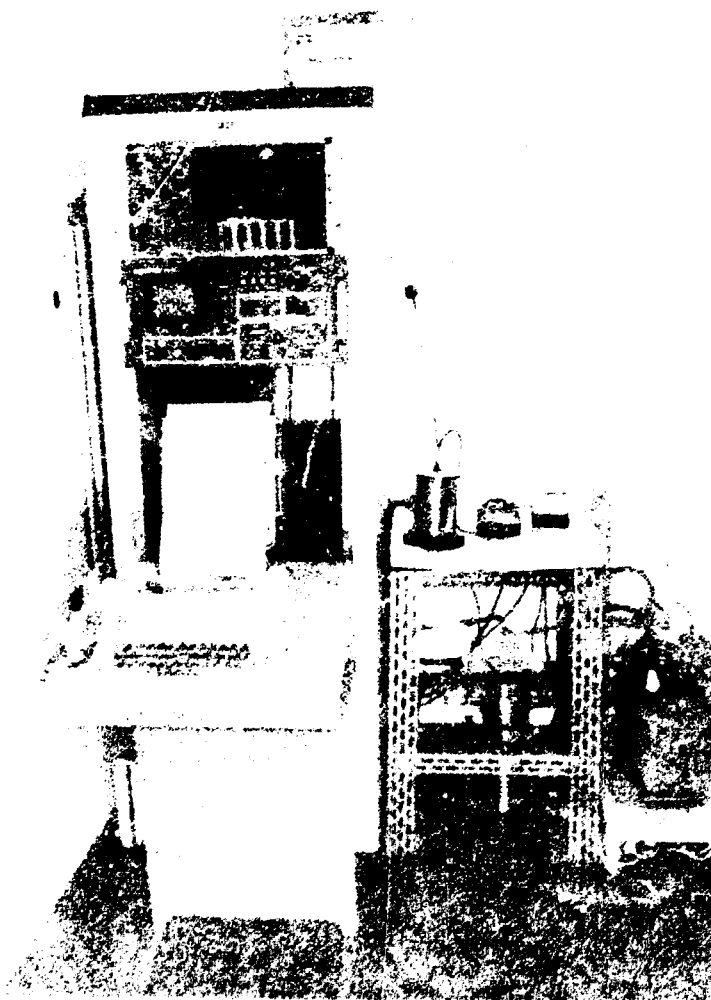


Figura 5 -- Sistema usado para a detecção de partículas alfa

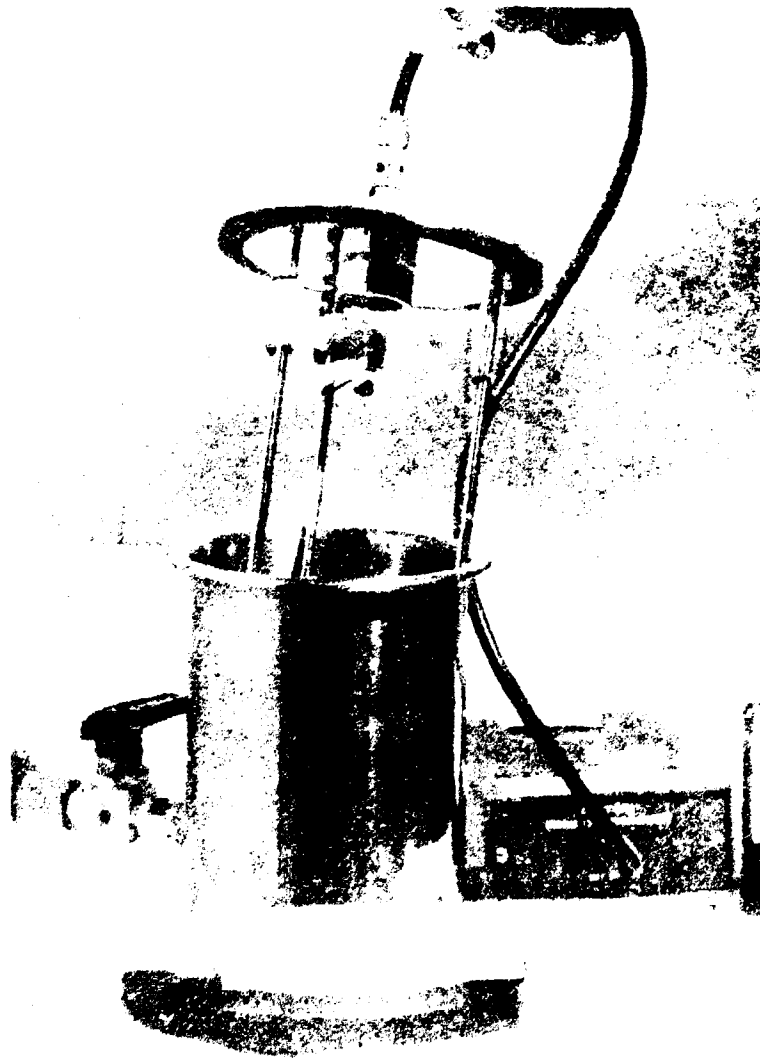


Figura 6 – Câmara de vácuo com detector de barreira de superfície

- Balança analítica modelo H 64, Mettler, Suíça.
- pHmetro modelo E-516, Metrohm, Suíça.
- Placa agitadora - aquecedora modelo PC-357 Corning, Brasil.
- Fonte de alimentação para 0 a 7,5 V e 0 a 3 A, modelo HP 62023B-DC, Hewlett Packard, USA.
- Lâmpada infra-vermelho de 120 V, 250 W, Philips do Brasil.
- Célula eletrolítica de lucite e latão, fabricada na oficina mecânica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, conforme projeto executado pelo Grupo de Reprocessamento do Centro de Engenharia Química. A Figura 7 mostra a fotografia da célula de eletrodeposição.



Figura 7 - Célula eletrolítica de lucite-latão com catodo (disco de latão com revestimento de Ni) e anodo (fio de Pt)

IV.2 – Materiais e Reagentes

- **Catodo:** discos de latão com revestimento de níquel.

Utilizaram-se discos de latão polido com revestimento de níquel, espelhado, de diâmetro de 45 mm e espessura de 0,8 mm. na Figura 8 tem-se a fotografia do disco. Procedência: Berse Artigos para Laboratórios Ltda.

Em todos os experimentos os discos foram lavados com tetracloreto de carbono seguido de acetona, após ter-se verificado que com álcool etílico e outros solventes não se obtinha a limpeza necessária.

Figura 8 – Disco de latão com revestimento de Ni usado como catodo

- **Anodo:** Fio de platina de 1 mm de diâmetro.
- **Solução padrão de ^{233}U** – solução em meio HNO_3 3M, 50 mg ^{233}U /5 ml, atividade total nominal de 475 μCi . Procedência: Amershan – Searle Co. Illinois, USA. Na Tabela I têm-se as características nucleares do ^{233}U , enquanto que na Tabela II observam-se as características da cadeia de decaimento do ^{233}U . A Figura 9 mostra o espectro alfa da solução padrão de ^{233}U , contendo cerca de 1,2% em ^{232}U .

Solução Estoque 1: 0,2 mg ^{233}U /ml. Obtido por diluição de solução padrão com HNO_3 1M.

Solução Estoque 2: 0,02 mg ^{233}U /ml. Obtido por diluição de solução estoque 1 com HNO_3 1M.

Solução Estoque 3: 0,002 mg ^{233}U /l. Obtido por diluição de solução estoque 2 com HNO_3 1M.

Tabela I
Características Nucleares do ^{233}U (34,24)

isótopo	meia-vida	Emissão	
		alfa (MeV)	gama (MeV)
^{233}U	$1,62 \times 10^5$ a.	4,821	0,029
		4,778	0,042
			0,055
			0,097
			0,119
			0,146
			0,164
			0,022
			0,291
	0,32		

- solução de ^{233}U ao nível de traços, nas formas oxalato e nitrato, procedente do tratamento de ^{232}Th irradiado no reator IEA-R1.

Para a obtenção de soluções de ^{233}U , na forma nitrato, aproveitou-se a solução de oxalato de ^{233}U resultante do trabalho desenvolvido pelo Grupo de Reprocessamento do CEQ/IPEN⁽⁴⁾. Esse, consistiu em se irradiar 2 a 3g de hidroxicarbonato de tório no reator IEA-R1 durante aproximadamente 8 horas. Após um tempo de desativação de cerca de 14 horas, o material foi dissolvido a refluxo com HNO_3 10M e reagente Thorex (HNO_3 13M + $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,1M + HF 0,05M). Em seguida, o ^{233}Pa foi adsorvido seletivamente em uma coluna de vidro vycor e eluído com uma solução de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5M. A solução resultante foi estocada para o decaimento de ^{233}Pa ($T_{1/2} = 27,4$ dias), obtendo-se a solução de ^{233}U ao nível de traços.

A solução de ^{233}U na forma nitrato foi obtida destruindo-se a matéria orgânica com HNO_3 concentrado, por um refluxo de 8 horas. Em seguida à evaporação, retomou-se com HNO_3 1M.

- Solução carregadora de nitrato de tório 50 mg Th/l.
Preparada por dissolução de nitrato de tório nuclearmente puro.
- Solução carregadora de nitrato de urânio 50 mg U/l.
Preparada por dissolução de óxido de urânio nuclearmente puro.
- Cloreto de amônio, P.A.
- HNO_3 P.A.
- Acetona P.A.
- Tetracloreto de carbono P.A.
- Álcool etílico P.A.

Tabela II
Características da Cadeia de Decaimento do Urânio-232^(34,24)

isótopo	decaimento	meia vida	energia alfa e abundância		energia gama e abundância	
			(MeV)	(%)	(MeV)	(%)
²³² U	α	72 a	5,324	68,0	0,058	0,21
					0,729	0,082
					0,270	0,0038
					0,328	0,0034
²²⁸ Th	α	1,91 a	5,427	71,0	0,084	1,8
					5,344	28,0
					0,132	0,2
					0,167	0,1
²²⁸ Ra	α	3,64 d	5,684	94,0	0,241	3,7
					5,447	6,0
					0,29	0,008
					0,41	0,004
²²⁸ Rn	α	55 s	6,287	100,0	0,55	0,07
					0,29	0,008
					0,41	0,004
					0,85	0,008
²²⁰ Rn	α	55 s	6,287	100,0	0,55	0,07
²¹⁶ Po	α	0,16 s	6,777	100,0	-	-
²¹² Pb	β	10,64 h	0,589	100,0	0,115	4,5
					0,239	81,0
					0,300	4,5
²¹² Bi	α	60,6 min	6,090	9,8	-	-
					6,051	25,2
					(outros)	1,0
					2,25	64,0
²¹² Po	α	3,04 x 10 ⁻⁷ s	8,785	100,0	-	-
					-	-
²⁰⁸ Tl	β	3,10 min	1,80	36,0	0,511	7,8
					0,583	29,2
					0,880	4,1
					2,814	38,0
²⁰⁸ Pb		estável				

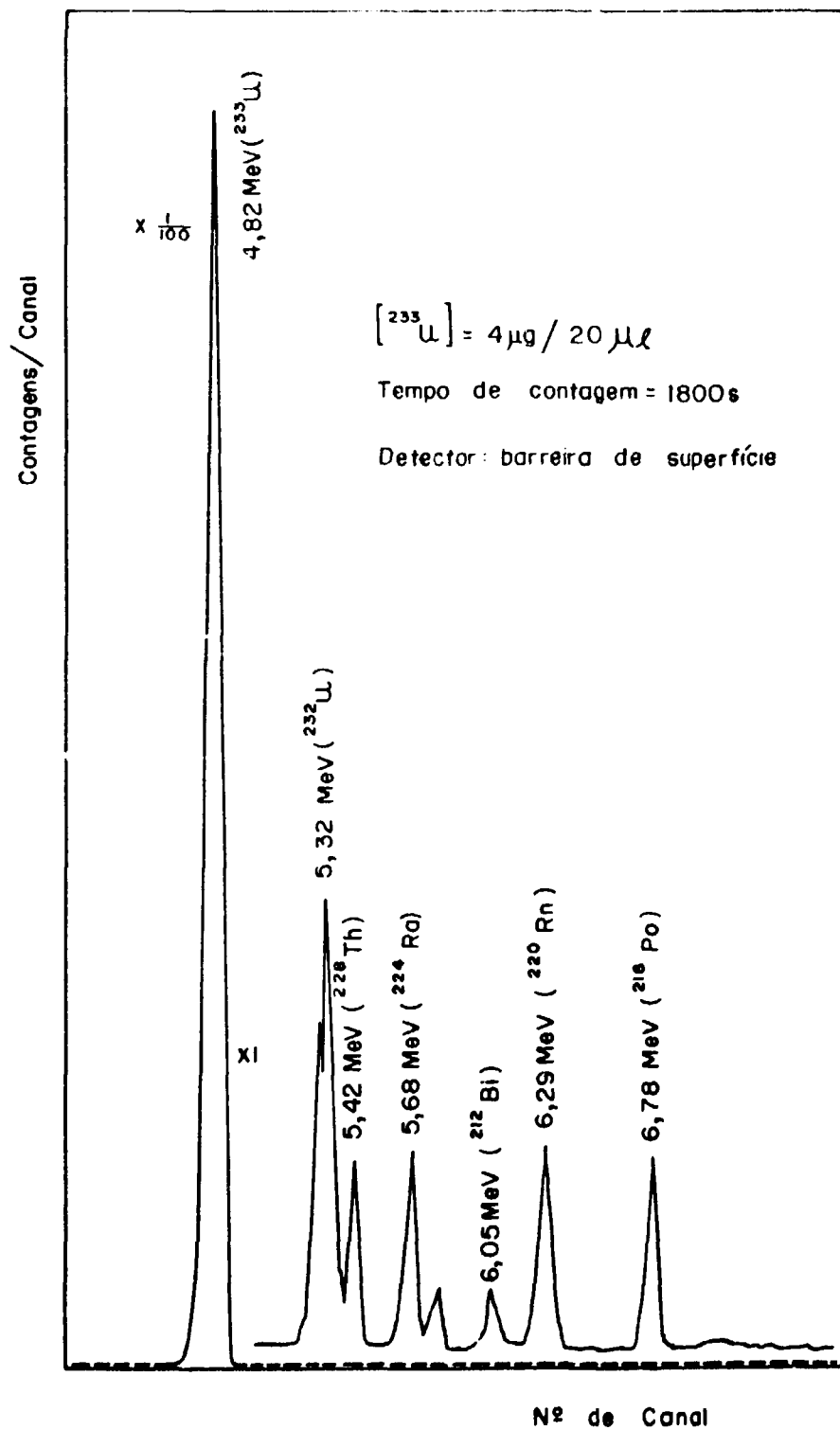


Figure 9 - Espectro alfa de solução padrão de ^{233}U com seus núclídeos contaminantes

... Outros reagentes de grau P.A.

IV.3 – Cálculo da Porcentagem de Deposição de ^{233}U

Todas as amostras de ^{233}U preparadas por eletrodeposição foram controladas, medindo-se a atividade da área integrada sob o pico de 4,82 MeV do urânio-233. Para tais determinações o sistema para detecção alfa foi devidamente calibrado, realizando-se alguns ensaios preliminares, usando-se fonte calibrada de polônio-210, tais como: estabilidade, resolução em energia e ruído eletrônico.

Calculou-se a porcentagem de deposição de ^{233}U comparando-se a atividade da amostra depositada (cpm x eficiência do sistema) com a atividade específica do ^{233}U ($9,47 \times 10^3$ Ci/g ou $2,10 \times 10^{10}$ dpm/g). A eficiência do sistema foi determinada utilizando-se uma fonte padrão de ^{233}U preparada nos laboratórios de medidas absolutas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Para o sistema utilizado neste trabalho, a eficiência foi de 12,5%.

Todos os dados de deposição que serão relatados neste trabalho, constituem uma média de 10 amostras com 5 medidas de cada amostra.

IV.4 – Metodologia para a Definição dos Parâmetros que Influenciam a Técnica de Eletrodeposição

Realizaram-se experimentos de eletrodeposição de urânio-233 utilizando-se uma célula eletrolítica de lucite conforme a figura apresentada no item IV.1.

O procedimento padrão consistiu em se colocar, inicialmente, solução eletrolítica de cloreto de amônio na célula, seguido da adição de solução carregadora e alíquota contendo ^{233}U . Coloca-se a tampa superior da célula onde está fixado, verticalmente, o fio de platina que funciona como anodo. Liga-se a fonte de alimentação, dando início à eletrodeposição. O ^{233}U é depositado sobre o catodo e fixado por NH_4OH adicionado um minuto antes de desligar a corrente. O disco é retirado da célula, lavado em água desionizada seguido de álcool etílico e seco com infra-vermelho.

Estudaram-se os seguintes parâmetros: densidade de corrente, tempo de eletrodeposição, concentração da solução eletrolítica, pH da solução eletrolítica, distância entre eletrodos e solução carregadora.

Após a determinação das melhores condições de eletrodeposição, procedeu-se à elaboração da curva de calibração para a determinação quantitativa de ^{233}U . O método foi aplicado, em seguida, a determinação de ^{233}U , procedente do tratamento do tório-232 irradiado no reator IEA-R1.

CAPÍTULO V

DADOS EXPERIMENTAIS

Conforme mencionado no Capítulo IV, o trabalho experimental consistiu de estudos dos diversos parâmetros que influenciam a técnica de eletrodeposição, a fim de se obter as melhores condições para uma deposição quantitativa de urânio-233.

Desenvolveram-se todos os experimentos seguindo-se o procedimento descrito na seção IV.4 e

utilizando-se uma célula eletrolítica de lucite com base de latão, catodo constituído por disco de latão com revestimento de níquel e anodo fixo de platina.

Trabalhando-se com uma massa conhecida de ^{233}U , realizaram-se experimentos exploratórios, seguindo-se as condições estabelecidas por Wenzel e Herz⁽⁶⁴⁾ densidade de corrente de $1,25\text{A}/\text{cm}^2$, 30 minutos de eletrodeposição e solução saturada de cloreto de amônio, pH 1,0. Com os dados obtidos, passou-se a estudar a influência de cada uma das variáveis separadamente.

V.1 – Variação da Densidade de Corrente

Os experimentos tiveram como objetivo a verificação do comportamento de eletrodeposição de urânio-233, em função da variação da densidade de corrente aplicada ao catodo. Nesses experimentos, variou-se de $0,25$ a $2,75\text{A}/\text{cm}^2$, mantendo-se constante os demais parâmetros:

volume de solução eletrolítica – 5 ml

solução eletrolítica – solução saturada de NH_4Cl , pH 1,0

volume da amostra – $20\ \mu\text{l}$, correspondente a uma massa total de $4\ \mu\text{g}$ de ^{233}U

distância entre eletrodos – 0,5 cm

tempo de eletrodeposição – 30 minutos

A Figura 10 mostra a influência da densidade de corrente na porcentagem de deposição de ^{233}U , observando-se que a partir de $1,5\text{A}/\text{cm}^2$ a deposição de urânio permanece constante.

V.2 – Variação do Tempo de Eletrodeposição

Fixando-se a densidade de corrente em $1,5\text{A}/\text{cm}^2$ de acordo com o experimento anterior e mantendo-se constantes os demais parâmetros indicados no item anterior, estudou-se a influência do tempo de eletrodeposição de 3 a 120 minutos. Pela Figura 11 vê-se que a partir de 60 minutos não há alteração no rendimento de deposição de ^{233}U .

V.3 – Influência do pH da Solução Eletrolítica

Estudou-se a influência do pH da solução eletrolítica fixando-se o tempo de deposição em 60 minutos e densidade de corrente em $1,5\text{A}/\text{cm}^2$, mantendo-se constantes: volume da solução eletrolítica (5 ml), massa de ^{233}U ($4\ \mu\text{g}$), distância entre os eletrodos (0,5 cm) e solução saturada de NH_4Cl . Variou-se o pH do eletrólito de 0,2 a 6,0. A Figura 12 mostra a porcentagem de deposição em função do pH da solução eletrolítica, observando-se que entre 1,0 e 1,5 obtém-se a melhor deposição (cerca de 88%) diminuindo à medida que aumenta o pH.

V.4 – Deposição de Urânio-233 em Função da Concentração do Eletrólito

Estabelecendo-se a densidade de corrente em $1,5\text{A}/\text{cm}^2$, tempo de eletrodeposição de 60 minutos e pH da solução eletrolítica 1,0, estudou-se a influência da concentração do eletrólito na deposição de urânio-233. Nesses experimentos variou-se a concentração de NH_4Cl entre 0,5 e 5,3M (Figura 13). Nota-se que a partir de 5M, a porcentagem de deposição é praticamente constante, passando-se a usar uma solução saturada para os demais experimentos.

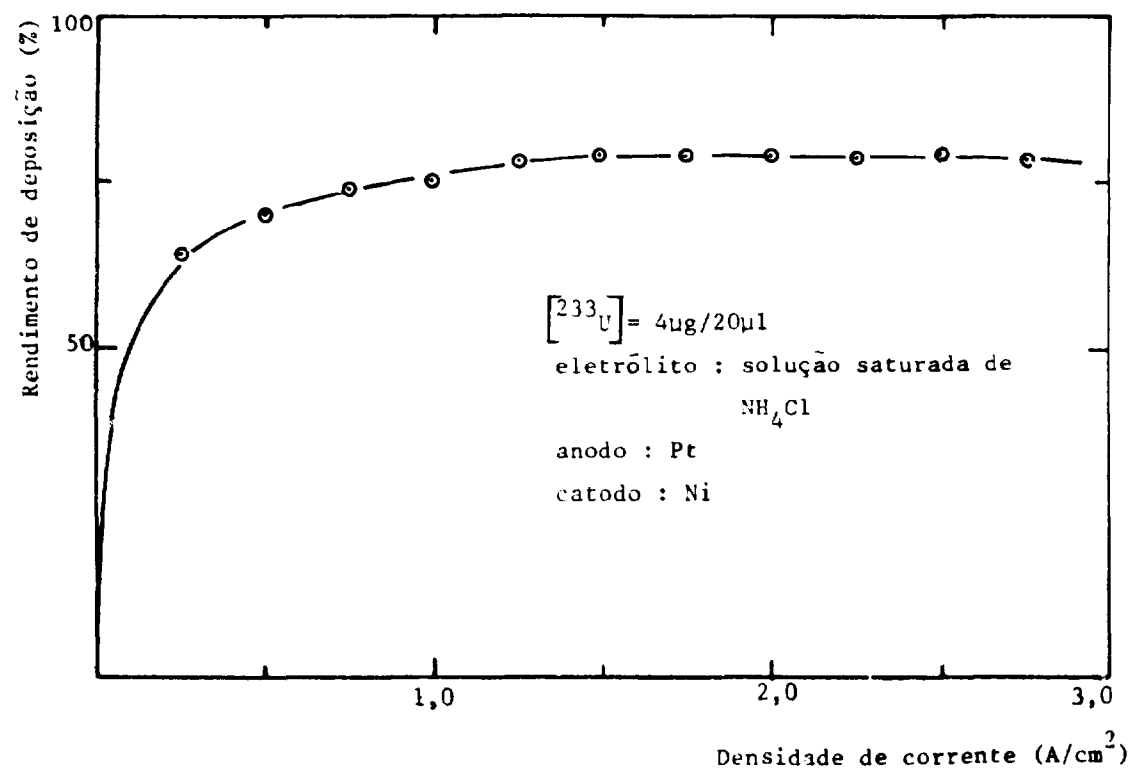


Figura 10 -- Efeito da densidade de corrente na deposição de ^{233}U

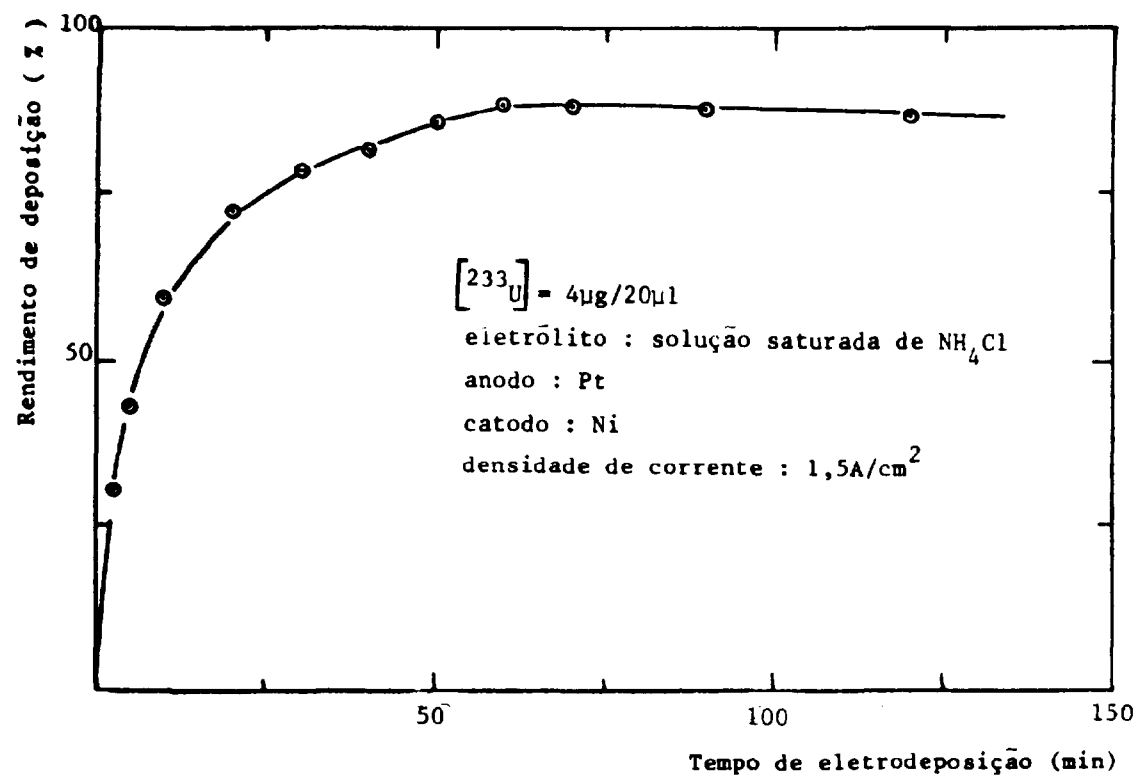


Figura 11 -- Influência do tempo na deposição de ^{233}U

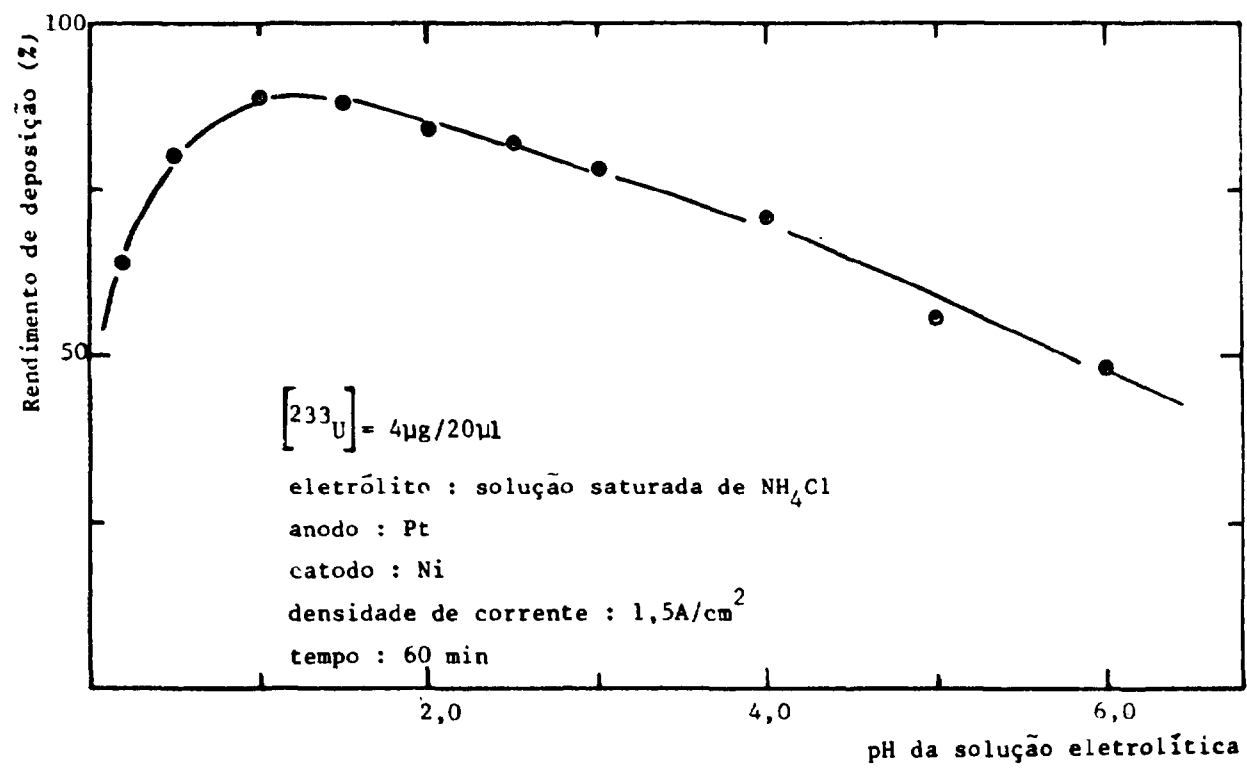


Figura 12 - Influência do pH da solução eletrolítica na deposição de ^{233}U

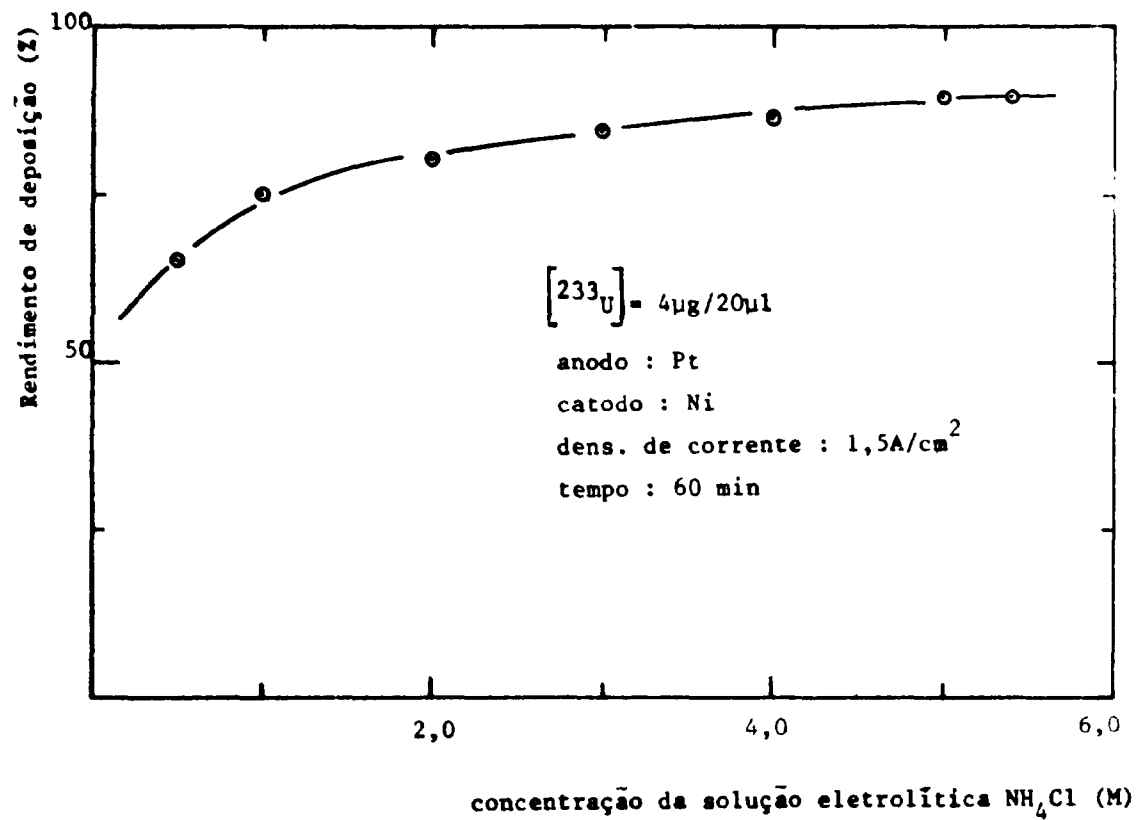


Figura 13 - Efeito da concentração da solução eletrolítica na deposição de ^{233}U

V.5 – Influência da Distância Entre os Eletrodos

Mantendo-se as condições estabelecidas nos experimentos anteriores, variou-se a distância entre eletrodos de 3 a 20 mm a fim de verificar sua influência na deposição de urânio-233. Na Figura 14 observa-se que a melhor deposição ocorre com distância catodo-anodo de 4 ± 1 mm, fixando-se a de 5 mm para desenvolvimento deste trabalho.

V.6 – Influência do Carregador

Segundo os estudos de Donnan e Dukes⁽¹⁸⁾ a presença de carregador dentro de certos limites favorece a deposição de actínidos. Assim, estudou-se o efeito do carregador na deposição quantitativa de urânio-233. Realizaram-se experimentos utilizando-se nitrato de urânio e nitrato de tório como carregador e variando-se suas massas de 1 a 50 μg , adicionadas de uma só vez no início da eletrodeposição. Segundo a Figura 15 o carregador influencia positivamente na deposição de urânio-233, atingindo-se resultados superiores a 99%, tanto com o tório quanto com o urânio natural. Para a massa de 4 μg de ^{233}U , a adição de 20 μg de carregador conduz a um rendimento de deposição de 99,4%, decrescendo-se para quantidades maiores de carregador.

Prosseguindo nos estudos do carregador, verificou-se a influência desse quando adicionado em parcelas, isto é, no início e durante o processo de deposição. Efetuaram-se os experimentos seguindo-se as condições estabelecidas: densidade de corrente de $1,5\text{A}/\text{cm}^2$, 60 minutos de eletrodeposição, solução saturada de NH_4Cl pH 1,0, distância catodo anodo de 0,5 cm e uma alíquota contendo 4 μg de ^{233}U . As Tabelas III e IV mostram os resultados da adição parcelada dos carregadores de tório e de urânio, respectivamente, na deposição quantitativa de urânio-233. Observa-se que não há diferença quando o carregador é adicionado parceladamente, pelo menos para a concentração aqui estudada.

Tabela III

A Adição Parcelada do Tório como Carregador e seu Efeito na Deposição Quantitativa de Urânio-233

incrementos do carregador (μg)	tempo de adição (min)	atividade alfa do urânio-233 (cpm)	deposição (%)
5 5	0 5	10212 \pm 186	96,8
10 10	0 5	10452 \pm 190	99,1
10 10 10	0 5 5	10360 \pm 188	98,2
10 10 10 10	0 5 5 5	10162 \pm 185	96,3

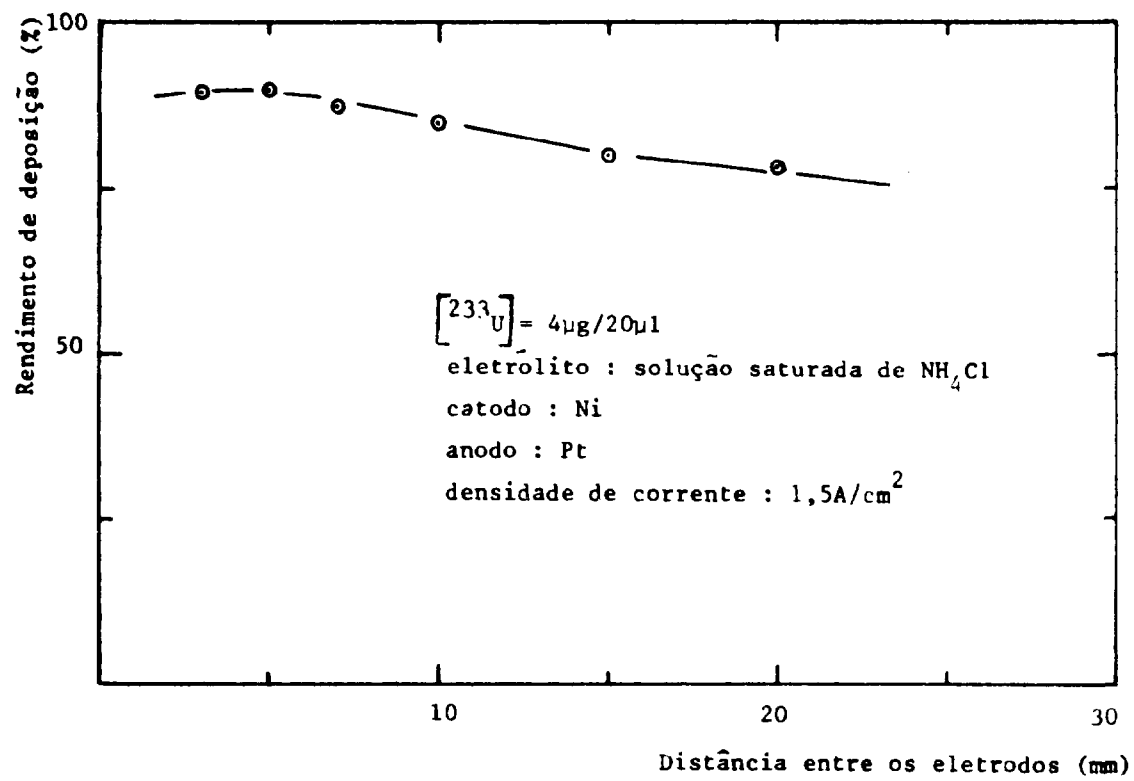


Figura 14 - Influência da distância entre os eletrodos na eletrodeposição de ^{233}U

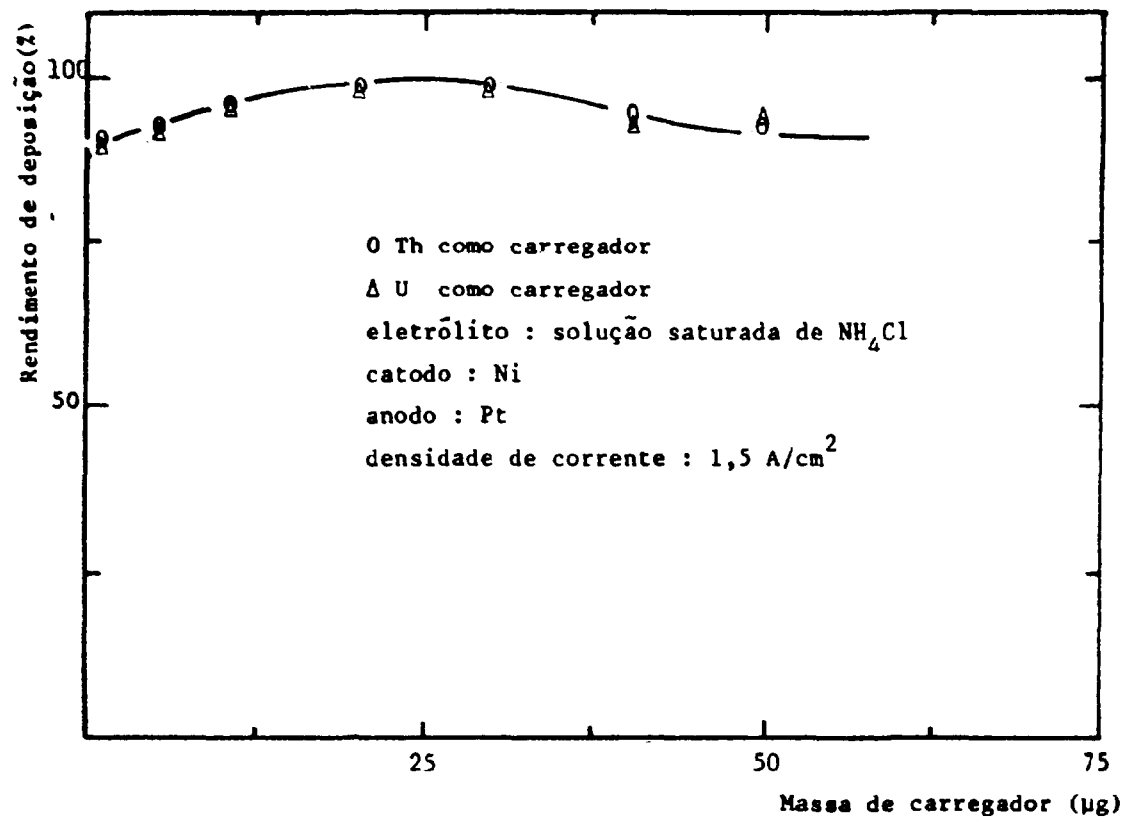


Figura 15 - Influência do carregador na deposição de ^{233}U

Tabela IV

A Adição Parcelada do Urânio como Carregador e seu Efeito na Deposição Quantitativa de Urânio-233

incrementos do carregador (μg)	tempo de adição (min)	atividade alfa do urânio-233 (cpm)	deposição (%)
5 5	0 5	10209 \pm 186	96,8
10 10	0 5	10468 \pm 190	99,1
10 10 10	0 5 5	10392 \pm 189	98,2
10 10 10 10	0 5 5 5	10174 \pm 185	96,3

V.7 – Ensaios de Reprodutibilidade

Após o estudo da influência de cada uma das variáveis para a obtenção de um depósito quantitativo de urânio-233, realizaram-se diversos experimentos de deposição de urânio-233 para verificar a reprodutibilidade do método. A Tabela V mostra as porcentagens de recuperação para diversas massas de ^{233}U , notando-se que no intervalo de massas estudado o método apresenta boa reprodutibilidade.

V.8 – Testes de Aderência

Durante o desenvolvimento da parte experimental realizaram-se testes de aderência do depósito nas amostras. Fez-se esse ensaio esfregando-se o depósito com algodão embebido em álcool etílico e tomando-se o cuidado de manter o movimento sempre na mesma direção por 20 vezes. Efetuaram-se os testes à medida que se foram estabelecendo os parâmetros de deposição. A Tabela VI mostra as porcentagens de perdas em relação à atividade inicial depositada.

V.9 – Curva de Calibração

A curva de calibração foi feita variando-se a massa de urânio-233 de 4×10^{-3} a $10 \mu\text{g}$. Realizaram-se as eletrodeposições seguindo-se as condições estabelecidas e construiu-se a reta de calibração colocando-se a atividade (cpm) da área integrada sob o pico de 4,82 MeV do ^{233}U em função da massa de ^{233}U expresso em microgramas, como se observa na Figura 16.

Tabela V

Dados de Reprodutibilidade na Deposição de ^{233}U e na sua Análise por Espectrometria Alfa

Condições: densidade de corrente : 1,5A/cm²
 tempo de eletrodeposição : 60 min
 pH da solução eletrolítica : 1
 concentração do eletrólito : solução saturada
 distância entre eletrodos : 5mm

4 μg de ^{233}U		0,4 μg de ^{233}U		0,04 μg de ^{233}U	
Atividade (cpm)	Deposição (%)	Atividade (cpm)	Deposição (%)	Atividade (cpm)	Deposição (%)
10502 \pm 221	99,6	1045 \pm 23	99,0	104 \pm 2	99,0
10480 \pm 220	99,3	1048 \pm 23	99,3	104 \pm 2	99,0
10466 \pm 219	99,2	1050 \pm 23	99,5	104 \pm 2	99,0
10498 \pm 220	99,5	1042 \pm 23	98,7	106 \pm 2	100,9
10488 \pm 220	99,4	1047 \pm 23	99,2	105 \pm 2	100,0
10522 \pm 221	99,7	1045 \pm 23	99,0	104 \pm 2	99,0
10508 \pm 221	99,6	1046 \pm 23	99,1	105 \pm 2	100,0
10480 \pm 220	99,3	1045 \pm 23	99,0	106 \pm 2	100,9
10468 \pm 219	99,2	1052 \pm 23	99,7	104 \pm 2	99,0
10472 \pm 220	99,3	1053 \pm 23	99,3	106 \pm 2	100,0

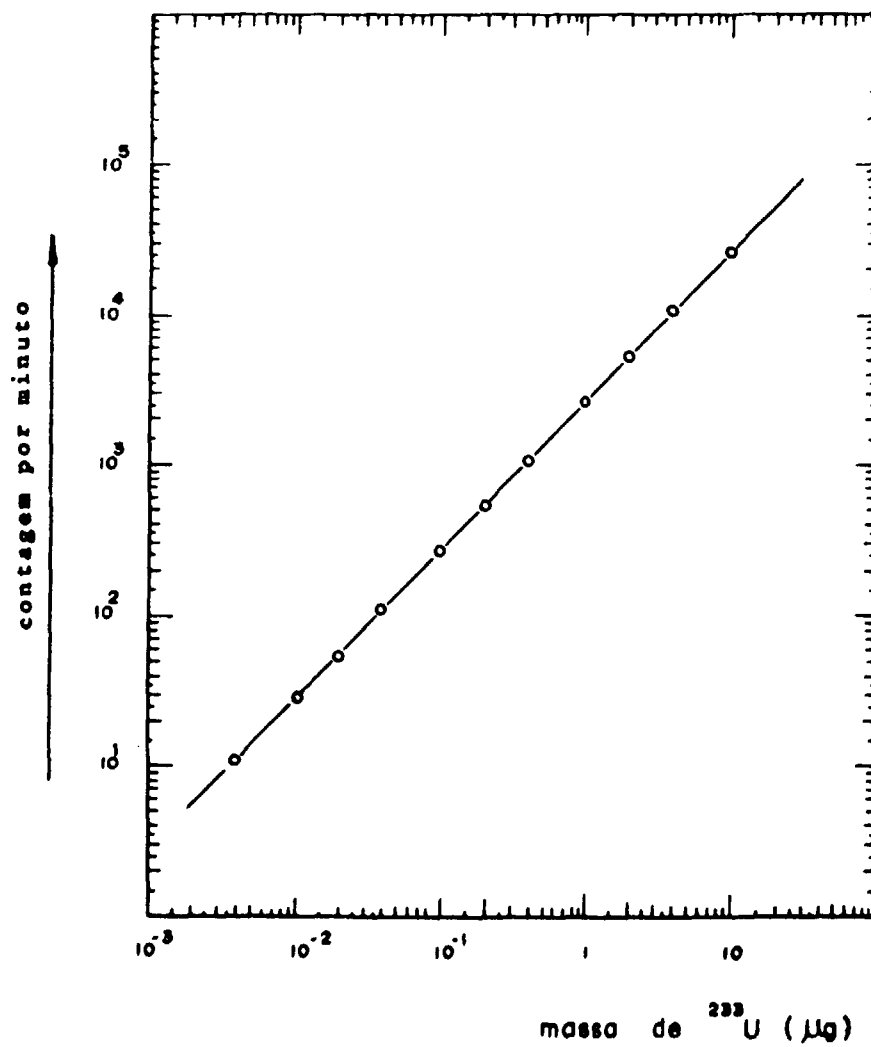


Figura 16 - Curva de calibração para a análise de ^{233}U por espectrometria alfa

Tabela VI
Testes de Aderência Realizados em Álcool Etilico

Nº de amostras ensaiadas	Condições de eletrodeposição	Perda de atividade em relação à inicial (%)
6	Condições dos experimentos exploratórios	3,50
10	Após a fixação da densidade de corrente	3,21
10	Após a definição da densidade de corrente, concentração e pH do eletrólito e tempo de eletrodeposição	2,86
10	Após a definição de todos os parâmetros	2,82

V.10 – Aplicação da Técnica à Determinação de ^{233}U Proveniente de Tório Irradiado

Aplicou-se a técnica de eletrodeposição à preparação de amostras para determinação de urânio-233 por espectrometria alfa, procedente da irradiação de 3g de hidroxicarbonato de tório contendo 53,7% em tório, durante 8 horas no reator IEA-R1⁽⁴⁾. Realizaram-se as análises diretamente no eluído de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ contendo traços de ^{233}U formado por decaimento de ^{233}Pa , resultante do processamento químico do tório irradiado. As mesmas determinações foram efetuadas após a transformação do meio oxalato em nitrato, para verificar a influência do meio na deposição de ^{233}U . Na Tabela VII tem-se os resultados para as soluções analisadas.

Tabela VII
Determinação de ^{233}U em Soluções Provenientes do Tratamento Químico do Tório Irradiado no Reator IEA-R1

Massa de Th : 1,6g
 Tempo de irradiação : 8 h
 Fluxo térmico : $2,8 \times 10^{12} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
 Tempo de desativação : 14 h

Nº da Amostra	Tempo de decaimento de ^{233}Pa (d)	$\mu\text{g } ^{233}\text{U/g Th}$	
		$\text{C}_2\text{O}_4^{=}$	NO_3^-
18	1379	6,4	6,5
21	1292	4,8	4,9
30	1143	4,7	4,8
38	1160	4,6	4,6

CAPÍTULO VI

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os combustíveis irradiados de urânio ou de tório apresentam também alfa emissores, principalmente, isótopos de actínidos, tanto ao nível de traços quanto em microquantidades. Quando presentes em concentrações mais elevadas em soluções de processo, esses elementos são mais facilmente analisados, visto que existem muitos métodos que possibilitam a sua determinação com alta precisão. Porém, se presentes ao nível de traços (μg), a espectrometria alfa é o mais indicado para essa análise precisa.

Um fato importante em espectrometria alfa é a preparação de fontes. Estas devem apresentar uma distribuição homogênea do nuclídeo a analisar sobre a superfície de um suporte metálico. E ainda, para evitar problemas de autoabsorção de partículas alfa, deve-se depositar o material em finas camadas e perfeitamente aderente à superfície metálica. Esses são os requisitos essenciais para se obter análises precisas por espectrometria alfa e preenchidos somente com a técnica de eletrodeposição. Sendo esta uma técnica que se baseia na deposição catódica por redução eletrolítica de um determinado íon, cada elemento será eletrodepositado em condições específicas. Torna-se necessário, então, um estudo detalhado, para cada elemento, das variáveis importantes na eletrodeposição, a fim de se estabelecer as condições que permitem a sua deposição quantitativa.

Levando-se em consideração todos esses fatores e as características físicas do depósito, desenvolveu-se um estudo cuidadoso para a definição das condições de eletrodeposição de ^{233}U , visando uma determinação quantitativa por espectrometria alfa. Com essa finalidade, verificaram-se a influência de diversos parâmetros como: densidade de corrente, volume, pH e concentração da solução eletrolítica, distância entre os eletrodos e a presença de carregador.

Com relação a densidade de corrente catódica, os resultados mostraram que a máxima deposição de urânio-233 (cerca de 79%) se dá com $1,5\text{A}/\text{cm}^2$, permanecendo constante para densidades maiores. Notou-se, entretanto, que para densidades superiores a $1,5\text{A}/\text{cm}^2$, o depósito se torna cada vez menos aderente à superfície do catodo.

Variando-se o tempo de eletrodeposição observou-se que a reação se completa em 60 minutos, com um acréscimo de rendimento de 79% a 87% com o aumento de 30 para 60 minutos.

Os estudos do pH e concentração da solução eletrolítica mostraram que essas variáveis são igualmente importantes na deposição de urânio-233. Assim, com uma solução saturada de cloreto de amônio, pH 1,0, obteve-se a melhor eletrodeposição de ^{233}U , atingindo-se 90% de rendimento.

Verificou-se que a distância entre os eletrodos interfere na deposição. Notou-se que entre 3 a 5 mm obtém-se a melhor eletrodeposição, estabelecendo-se a de 5 mm, devido a facilidade de controle. Acima desse valor, o rendimento de deposição diminui.

Após a verificação das melhores condições de determinação, conseguiu-se um rendimento de deposição de 90%. Procurou-se, então, melhorar a recuperação, estudando-se o efeito do carregador sobre a deposição. Por adições de urânio natural e de tório natural na forma nitrato, obteve-se um rendimento médio de 99,5% com $20\mu\text{g}$ do carregador na determinação de ^{233}U na faixa de 4×10^{-3} a $10\mu\text{g}$. O estudo do efeito de adições parceladas de carregador mostrou que para o mesmo intervalo de concentrações, não traz uma diferença notável no rendimento de deposição. Todavia, espera-se que esse procedimento poderá ter um efeito mais significativo quando a massa de ^{233}U for superior a $10\mu\text{g}$. Nota-se que a partir de $10\mu\text{g}$, nas condições estabelecidas, o rendimento de deposição decai perdendo a linearidade na curva de calibração. Para análises de ^{233}U , dá-se preferência ao uso do tório natural como

carregador, visto que o ^{234}U presente no urânio natural apresenta uma energia alfa (4,77 MeV) próxima a do ^{233}U (4,82 MeV) podendo interferir na determinação deste nuclídeo, quando da utilização de um detector de menor resolução.

Na Tabela VIII tem-se um resumo das condições para a eletrodeposição quantitativa de urânio-233 obtidas neste trabalho.

Tabela VIII
Condições para Eletrodeposição Quantitativa de ^{233}U

Anodo	fio de platina de 1mm de diâmetro
Catodo	disco de latão com revestimento de níquel de 45mm de diâmetro
Área de deposição	0,8 cm ²
Distância entre os eletrodos	0,5 cm
Eletrólito	5 ml de solução saturada de NH_4Cl , pH 1,0
Densidade de corrente	1,5A/cm ²
Tempo de eletrodeposição	60 minutos
Carregador	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 20µg
Amostra de ^{233}U	0,004µg a 10µg

Após a otimização de todas as variáveis importantes na técnica de eletrodeposição, realizaram-se diversos experimentos, a fim de se verificar a reprodutibilidade do método. Os resultados mostraram uma boa reprodutibilidade, com um rendimento superior a 99%.

A curva de calibração obtida para análise quantitativa de urânio-233 mostrou uma relação linear entre a atividade depositada e a massa de ^{233}U numa faixa de 0,004 a 10 µg.

No decorrer dos experimentos realizaram-se também testes de aderência do material depositado, fazendo-se esfregaços com algodão embebido em álcool etílico e medindo a atividade residual. Tais ensaios mostraram que à medida que se vai definindo as condições para a eletrodeposição de ^{233}U , os depósitos se tornam mais aderentes à superfície do catodo. Assim, nas condições finais, a perda de atividade foi de apenas 2,8% em relação à atividade inicial. Na Figura 17 tem-se a fotografia do depósito mostrando a distribuição uniforme que se obteve com o método empregado.

O registro do espectro alfa das fontes obtidas, conforme Figura 18, indica a ausência de autoabsorção, requisito importante em espectrometria alfa.

Essa técnica aplica-se, muito bem ao objetivo a que se propõe, ou seja, análises quantitativas de

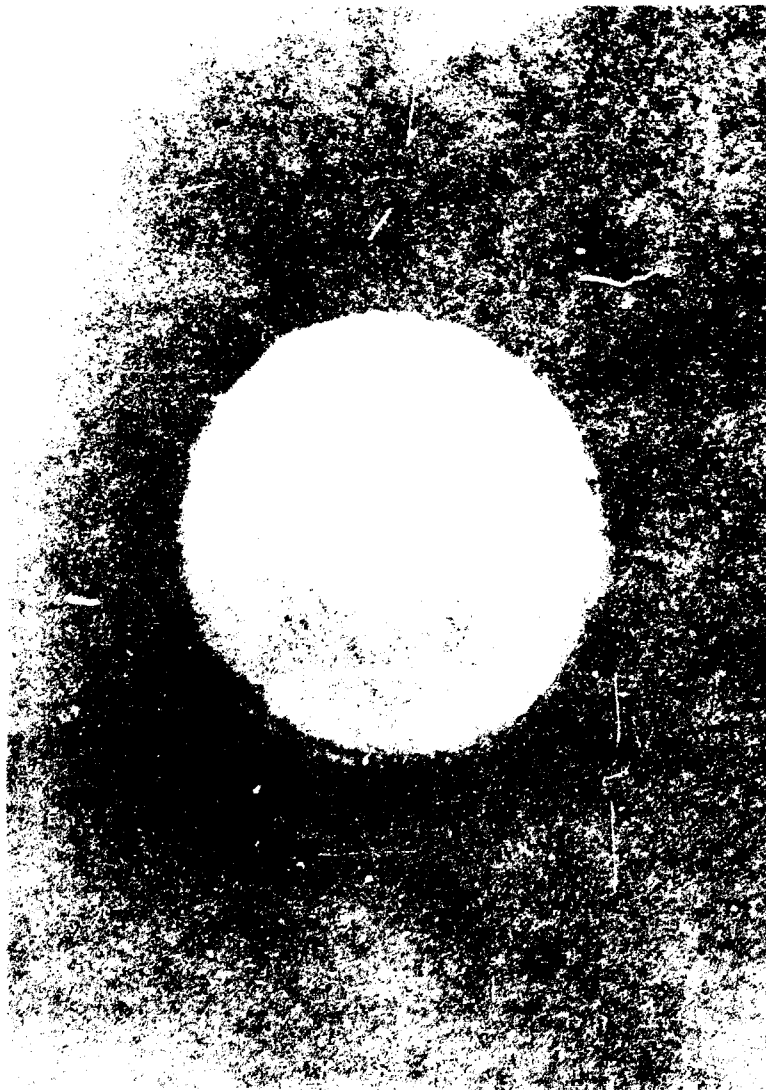


Figura 17 -- Fonte de ^{233}U obtida por eletrodeposição

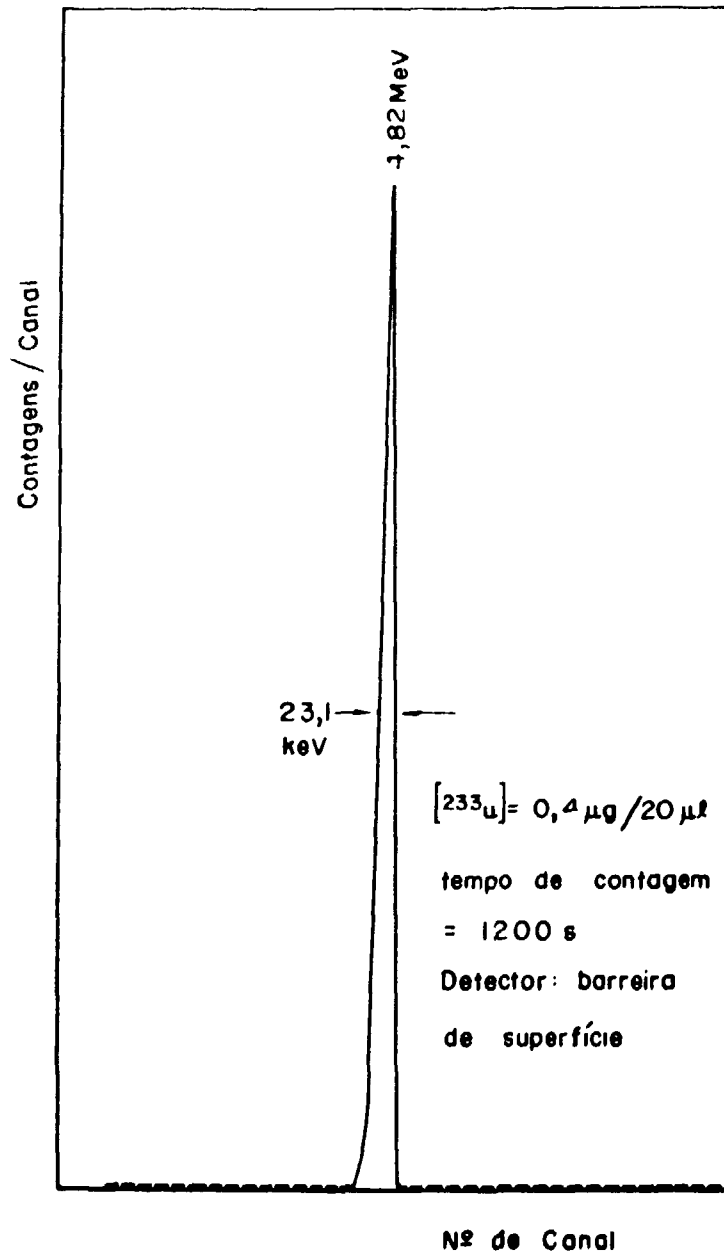


Figura 18 - Espectro alfa da fonte de ^{233}U preparado pela técnica de eletrodeposição

^{233}U nas soluções resultantes do tratamento do tório irradiado no IFA H1, podendo também ser aplicada a outras soluções em que o ^{233}U se apresenta ao nível de traços.

O método de adsorção em vidro vycor de ^{233}Pa que se forma por irradiação α, γ do ^{232}Th é uma das alternativas indicadas para o processamento químico do tório irradiado para recuperação de urânio-233. O ^{233}Pa é, normalmente, eluído da coluna com uma solução $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Neste caso, o método proposto apresenta vantagem de permitir a determinação direta de ^{233}U que se forma por decaimento de ^{233}Pa nos eluídos de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Assim, evita-se um tratamento químico para a transformação do meio em que se encontra para o meio nitrato, processo esse que requer um manuseio cuidadoso em se tratando de um material físsil.

Com a experiência adquirida neste trabalho para eletrodeposição a partir de soluções aquosas, dar-se-á continuidade aos estudos de eletrodeposição direta de ^{233}U em soluções orgânicas (fosfato de tri-n-butila/diluyente) provenientes do processo de separação por extração líquido-líquido.

ABSTRACT

The electrodeposition technique to prepare alpha-counting plates of ^{233}U for its determination is presented.

To determine the optimum conditions for plating ^{233}U the effects of such parameters as current density, pH of electrolyte, salt concentration, time of electrolysis and distance between electrodes were studied. A carrier method was developed to attain a quantitative electrodeposition of ^{233}U from aqueous solutions into alpha counting plates. A single and incremental addition of natural uranium and thorium as carrier were studied.

All samples were prepared using a electrodeposition cell manufactured at the IPEN, especially for use in electroplating tracer actinides. This cell is made of a metal-lucite to contain the electrolyte, which bottom is a polished brass disk coated with a Ni film serving as the cathode. A Pt wire anode is fixed on the top of the cell. The electroplated samples were alpha-counted using a surface barrier detector.

A recovery of more than 99% was obtained following these conditions: current density 1.5 A/cm^2 , 60 min time of plating, 5 ml of saturated NH_4Cl solution, pH 1.0, 0.5 cm distance between the electrodes and $20 \mu\text{g}$ thorium as carrier, for the $4 \times 10^{-3} \mu\text{g}$ to $10 \mu\text{g}$ ^{233}U range.

The plating procedure produced deposits which were firmly adherent uniformly distributed over the plate area.

The method was applied to determine tracer amounts of ^{233}U from oxalate and nitrate solutions coming from chemical processing of irradiated thorium.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. ACEÑA BARRENECHEA, M. L. Preparacion de fuentes radiactivas por electrodeposition adecuadas para espectrometria alfa. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Standardization of radionuclides: proceedings of a symposium... in Vienna, 10-14 October 1966*. Vienna, 1967. p.487-96.
2. ACEÑA BARRENECHEA, M. L. *Procedimento de preparacion de muestras para espectrometria alfa desarrollada en el grupo de química del plutonio de la direccion de química e isótopos*. Madrid, Junta de Energia Nuclear, nov. 1967. p.1-16.

(*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IPEN foram revistas e enquadradas no NB-66 do ABNT.

3. ACENÁ BARRENECHEA, M. L. Medida de intensidad de linear mediante detectores de semiconductor con patron interno. *Energ. Nucl. (Madrid)*, 22(111):39-45, ene./feb. 1978.
4. APAUJO, J. A.; FLOH, B.; MATSUDA, H. T. Adsorção de ^{233}Pa de soluções micas em vidro vycor. Obtenção de ^{233}U como traçador. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, dez. 1976. (IEA-Pub-450).
5. BLANKENSHIP, J. L. & BORKOWSKI, C. J. Silicon surface-barrier nuclear particle spectrometer. *IRE Trans. Nucl. Sci.* NS-7(2-3):190-5, Jun./Sept. 1960.
6. BOMAL, R. Detecção des particules nucleaires avec les semi-conducteurs. *Bull. D'Inform. Sci. Tech.*, 34:2-12, nov. 1959.
7. BOSWELL, J. M.; McCROSKEY, R. D.; STRINGER, J. T.; WOODS, W. K. Production of uranium-233 with low uranium-232 content. Richland, Wash., Douglas United Nuclear, May 1966. (DUN-SA-11).
8. BROMLEY, D. A. Nuclear experimentation with semiconductor detectors. *IRE Trans. Nucl. Sci.*, NS-9(3):135-54, Jun. 1962.
9. BUTTGENBACH, H. B. Quantitative analyse durch Elektrolyse Classen. 1927. s.284 apud UNITED STATE ATOMIC ENERGY COMMISSION. *Transactions of the All-Union scientific technical conference on the use of radioactive and stable isotopes and radiations in the national economy and in science, April 4-12 1957: Isotopes and radiation in chemistry*. Washington, D. C., Nov. 1961. p.410. (AEC-tr-4497).
10. CHASE, G. D. *Principles of radioisotope methodology*. Minneapolis, Min., Burgess, 1964.
11. COHEN, B. & HULL, D. E. Report A-1235, aug. 1947. part II. apud RODDEN, C. J., editor. *Analytical Chemistry of the Manhattan Project*. New York, N. Y., McGraw-Hill, 1950. p.525. (National Nuclear Energy Series – Manhattan Project Technical Section, Div. VII, v.1).
12. CONWAY, B. E. *Theory and principles of electrode processes*. New York, N. Y., Ronald, 1965.
13. COOK, O. A. The electrodeposition of plutonium. In: SEABORG, G. T.; KATZ, J.; MANNING, W. M. *The Transuranium elements* New York, N. Y., McGraw Hill, 1949. p.147-61. (National Nuclear Energy States – Manhattan Project Technical Section, Div. IV, v.14B).
14. DABBS, J. W. T.; WALTER, F. J.; ROBERTS, L. D. Broad-area germanium p-n junction counters. In: *PHYSICS division semiannual progress report for period ending march 10, 1958*. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Laboratory, Jun. 1958. (ORNL-2501).
15. DAVIS, W. D. Silicon crystal counters. *J. appl. Phys.*, 29:231-2, 1958.
16. DEARNALEY, G. & WHITEHEAD, A. B. The semiconductor surface barrier for nuclear particle detection. *Nucl. Instrum., Meth.*, 12:205-26, 1961.
17. DELAHAY, P. *New instrumental methods in electrochemistry*. New York, N. Y., Interscience, 1954.
18. DONNAN, N. Y. & DUKES, E. K. Carrier technique for quantitative electrodeposition of actinides. *Analyt. Chem.*, 36:392-4, 1964.
19. FISHER, A. F. Z. *f. anorg. Chem.*, 81:198, 1913 apud UNITED STATE ATOMIC ENERGY COMMISSION. *Transactions of the All-Union scientific technical conference on the use of radioactive and stable isotopes and radiations in the national economy and in science. April 14-12 1957: Isotopes and radiation in chemistry*. Washington, D. C., Nov. 1961. p.410. (AEC-tr-4497).
20. FRIEDLANDER, G.; KENNEDY, J. W.; MILLER, J. M. *Nuclear and radiochemistry*. 2.ed. New York, N. Y., Wiley, 1964. p.410.

21. GAETA, R. *Esquema de usatrapacion del U-235*. Madrid, Junta de Energia Nuclear, 1965. (JEN 159 (I) A 49)
22. GAETA, R. & MANERO, F. Quantitative electrodeposition of uranium on intermediate fluorohydrides. Madrid, Junta de Energia Nuclear. *Anales Real Soc. Espan. Fis. Quim. ser. A*, 60:45-50, jan./feb. 1964
23. GOSSICK, B. R. On the transient behavior of semiconductor rectifiers. *J. appl. Phys.*, 27(8):905-11, Aug. 1956.
24. HERTZ, M. R. *Radiation emitted by U-233, U-232 mixtures*. Miamisburg, Ohio., Mound Lab. Marc, 1969, p.23.
25. HOFSTADTER, R. Crystal counters-I. *Nucleonics*, 4(4):2-27, 1949.
26. HUFFORD, D. L. & SCOTT, B. F. Techniques for the preparation of thin films of radioactive material. In: SEABORG, G. T.; KATZ, J.; MANNING, W. M. *The transuranium elements*. New York, N. Y., McGraw Hill, 1949. p.1149-84. (National Nuclear Energy Series – Manhattan Project Technical Section, Div. IV, v. 14B).
27. INTRODUCTION manual surface barrier detectors. Oak Ridge, Tenn., Ortec Inc., sem data.
28. JAFFEY, A. H. Radiochemical assay by alpha and fission measurements. In: SEABORG, G. T. & KATZ, J. *The actinide elements*. New York, N. Y., McGraw Hill, 1954. p.596-732. (National Nuclear Energy Series – Manhattan Project Technical Section, Div. IV, v.14A).
29. JODRA, L. G.; PEREZ B. L.; NOGUEIRA, E. D. Aspectos técnico y economico del tratamiento de los combustibles irradiados. *Energ. Nucl. (Madrid)*, 10(41):205-16, may./jun. 1966.
30. KASTEN, P. R.; ALEXANDER, L. G.; CARLSMITH, R.; VAN WINKE, R. *Economics of thorium fuel cycles*. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jun. 1961. (CF-61-6-83).
31. KERN, E. F. The quantitative separation and determination of uranium. *J. Am. chem. Soc.*, 23(10):685-726, 1901.
32. KOLLOCH, L. G. & SMITH, E. F. The use of a rotating anode in the electrolytic precipitation of uranium and molybdenum. *J. Am. chem. Soc.*, 29(6):806-8, 1907.
33. KRAUS, K. A.; NELSON, F.; JOHNSON, G. L. Chemistry of aqueous uranium (V) solutions. I. Preparation and properties. Analogy between uranium (V), neptunium (V) and plutonium (V). *J. Am. chem. Soc.*, 71(7):2510-7, 1949.
34. LEDERER, C. M.; HOLLANDER, J. M.; PERLMAN, I. *Table of isotopes*. 6.ed. New York, N. Y., Wiley, 1967.
35. LINDSEY, A. J. A review of electrolytic methods of microchemical analysis. *ANALYST*, 73:67, 1948.
36. LINGANE, J. J. *Electroanalytical chemistry*. New York, N. Y., Interscience, 1958.
37. MAFRA, O. Y. *Introdução as técnicas e medidas nucleares*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, jan. 1973. (IEA-Inf-25).
38. McAULIFEE, C. *Quantitative electroplating of uranium for isotopic analysis using nickel and monel as base metals*. Oak Ridge, Tenn., U. S. Atomic Energy Commission, Feb. 1946. (A3626).

39. MCKAY, K. G. A germanium counter. *Phys. Rev.*, 76(10):1537, Nov. 1949.
40. MAYER, J. W. Performance of Ge and Si surface barrier diodes as alpha particle spectrometers. *J. appl. Phys.* 30:1937-59, Dec. 1959.
41. MAYER, J. W. & GOSSICK, B. R. Use of An Ge broad area barrier as alpha particle spectrometer. *Rev. scient. Instrum.*, 27:407-8, Jun. 1956.
42. MAYER, J. W. & GOSSICK, B. R. Use of gold germanium broad area barriers as alpha particle spectrometer. *Rev. scient. Instrum.*, 27:407-8, Jun. 1956.
43. MILLER, G. L.; GIBSON, W. M.; DONOVAN, P. F. Semiconductor particle detectors. *A. Rev. nucl. Sci.*, 12:189-220, 1962.
44. MILLER, H. W. & BROUNS, R. J. Quantitative electrodeposition of plutonium. *Analyt. Chem.*, 3:536-8, 1952.
45. MILTON, R. F. & WATER, W. A. *Methods of quantitative microanalysis*. London, Eduard Arnold, 1955. p.500-13.
46. MITCHELL, R. F. Electrodeposition of actinide elements at tracer concentrations. *Analyt. Chem.*, 32(3):326-8, 1960.
47. MONCRIEF, E. C. & SCHILEO, G. Recycle of thorium fuel for heavy-water moderated organic-couled reactors. In: UNITED STATE ATOMIC ENERGY COMMISSION. *Thorium fuel cycle: proceedings of second international symposium on . . . held in Gatlinburg, 3-6 May 1966*. Oak Ridge, Tenn. 1968. p.157-84.
48. MOORE, F. L. & SMITH, G. W. Electrodeposition of plutonium. *Nucleonics*, 4:66-9, 1955.
49. MOSES, A. J. *Nuclear techniques in analytical chemistry*. Burbank, Calif., Pergamon, 1964.
50. ORMAN, C.; FAN, H. Y.; GOLDSMITH, G. J.; LARK-HOROVITZ, K. Germanium p-n barrier as counters. *Phys. Rev.*, 78(5):646, Jun. 1950.
51. POTTER, E. C. *Electrochemistry principles and applications*. London, Cleaver-Hume, 1956.
52. PUPHAL, K. W. & OLSEN, D. R. Electrodeposition of alfa emitting nuclide from a mixed oxalate-chloride electrolyte. *Analyt. Chem.*, 44(2):284-9, 1972.
53. ROUX, G. *Spectrometre utilisent les detecteurs a semi-conducteur: etude et applications*. Saclay, Fr., CEA, Centre d'Etudes Nucleaires, 1963. (CEA-R-2388).
54. RULFS, C. L.; DE, A. K.; ELVING, P. J. Electrodeposition of uranium at the microgram level. *J. Electr. Soc.*, 104(2):80-3, 1957.
55. SAMARTSEVA, A. G. Electrodeposition of small amounts of uranium, neptunium and plutonium. In: UNITED STATE ATOMIC ENERGY COMMISSION. *Transactions of the All-Union scientific technical conference on the use of radioactive and stable isotopes and radiations in the national economy and in science, April 4-12. 1957: Isotopes and radiation in chemistry*. Washington, D. C., Nov. 1961. p.400-10. (AEC-tr-4497).
56. SANZ, A. T. *Instrumentation nuclear*. Madrid, Junta de Energia Nuclear, 1970. p. 217-34.

57. SHANSTROM, R. T. *An economics comparison between the Th - ^{235}U and $^{238}\text{U} - ^{235}\text{U}$ fuel cycles for various reactors types.* sem local, editor, 1961. (CAE-4) apud JODRA, L. G.; PEREZ, B. L.; NOGUEIRA, E. D. Aspectos tecnico y economico del tratamiento de los combustibles irradiados. *Energ. Nucl. (Madrid)*, 10(41):210, may./jun. 1966.
58. SRINIVASAN, N.; BALASUBRAMANIAN, G. R.; CHINNIS, R. T.; VENKATESWARAN, S.; KULKARNI, R. T. *Laboratory studies on acid thorex process* Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1973. (BARC-681)
59. TOMLIN, D. & BARNETT, G. A. Rapid plutonium electrodeposition. *High Phys.*, 11:783, 1965.
60. VAGRAMYAN, A. T. & SOLOV'eva, Z' A. *Technology of electrodeposition.* Moscow, sem editor, 1959.
61. VAN HERDEN, P. J. *The crystal counter.* 1945. (Utrecht Dissertation) apud HOFSTADTER, R. Crystal counters-I. *Nucleonics*, 4(4):2, 1949.
62. WALTER, F. J.; DABBS, J. W. T.; ROBERTS, L. D. *Large area germanium surface-barrier counters.* Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Feb. 1960. (ORNL-2887).
63. WALTER, F. J.; DABBS, J. W. T.; ROBERTS, L. D.; KNIGHT, H. W. *A study of germanium surface barrier counters.* Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Nov. 1958. (CF-58-11-99).
64. WENZEL, U. & HERTZ, D. Bestimmungen von Aktinidnukliden in den Produktströmen des KFA-TBP 23/25 Prozesses. In: KERNFORSCHUNGSANLAGE. *Wiederaufarbeitung thoriumhaltiger Kernbrennstoffe, Jahres-Tätigkeitsbericht für den Zeitraum vom 1 Juli 1972 bis 30 Juni 1973.* Jülich, Aug. 1973. p.115-31.
65. WOODS, W. K. *Clean uranium-233.* Richland, Wash., General Electric, Feb. 1965. (RL-SA-16).
66. YOSHI, S. R. & ROY, J. C. A simple cell and technique for the electrodeposition of radionuclides on a stainless-steel backing. *Nucl. Instrum. Meth.*, 115:303-5, 1974.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Caixa Postal, 11 049 - Pinheiros

CEP 05508

01000 - São Paulo - SP

Telefone: 211-6011

Endereço Telegráfico - IPENUCLEAR

Telex - (011) 23592 - IPEN - BR