



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

**Eletrodeposição de níquel sobre folhas finas de urânio metálico
destinadas a alvos de irradiação para produção de ^{99}Mo**

RICARDO FERREIRA IANELLI

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:

Prof. Dr. Michelangelo Durazzo

São Paulo

2019

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

**Eletrodeposição de níquel sobre folhas finas de urânio metálico
destinadas a alvos de irradiação para produção de ⁹⁹Mo**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

RICARDO FERREIRA IANELLI

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientador:
Prof. Dr. Michelangelo Durazzo

São Paulo
2019

Fonte de Financiamento: CNPQ , FAPESP

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

IANELLI, R. F. ***Eletrodeposição de níquel sobre folhas finas de urânio metálico destinadas a alvos de irradiação para produção de ⁹⁹Mo***. 2019. 97 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Ianelli, Ricardo Ferreira

Eletrodeposição de níquel sobre folhas finas de urânio metálico destinadas a alvos de irradiação para produção de ⁹⁹Mo / Ricardo Ferreira Ianelli; orientador Michelangelo Durazzo. -- São Paulo, 2019.
97 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. Alvos de folha fina. 2. Radioisótopos. 3. Eletrodeposição. 4. Níquel. 5. Urânio metálico. I. Durazzo, Michelangelo, orient. II. Título.

RESUMO

IANELLI, Ricardo F. *Eletr deposição de níquel sobre folhas finas de urânio metálico destinadas a alvos de irradiação para produção de ⁹⁹Mo*. 2019. 97 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares – IPEN/CNEN-SP. São Paulo.

Atualmente, o radioisótopo mais comum na área de diagnósticos em medicina nuclear é o tecnécio-99 metaestável (^{99m}Tc), que, hoje está presente em mais de 80% dos diagnósticos nucleares por imagem, em todo mundo. Por ter uma meia-vida pequena, o ^{99m}Tc precisa chegar ao consumidor final na forma de seu isótopo-mãe, o molibdênio 99 (⁹⁹Mo). Uma das rotas de produção deste isótopo se dá por meio de fissão de alvos tubulares de folhas finas de urânio metálico com baixo enriquecimento. O processo de fabricação desse alvo consiste em utilizar folhas finas de urânio metálico enriquecido a 20% em ²³⁵U, com espessura de 125 µm. Essa folha fina de urânio é envolvida em uma folha de níquel (14 µm), que atua como barreira para os produtos de fissão, e evita o caldeamento entre o urânio e o invólucro tubular de alumínio no qual este conjunto é montado. Esse invólucro consiste em dois tubos concêntricos, um interno, no qual é usinado um rebaixo para acomodar o conjunto de folha fina U-Ni e um outro externo no qual todo esse conjunto é inserido. O conjunto tem o seu diâmetro interno expandido mecanicamente para tornar a transferência térmica mais adequada durante a irradiação. O invólucro é selado por soldagem. Assim, o alvo após a montagem, está preparado para irradiação neutrônica no reator. Esse processo de montagem de alvos já foi estudado em diversos países, porém, o processo de envelopamento do urânio em uma folha fina de níquel e montagem do alvo é, hoje, feito manualmente. Tecnicamente, isso impõe um risco da folha de níquel se romper promovendo o contato entre o urânio e o alumínio do invólucro. No presente estudo, analisa-se a possibilidade do uso de eletr deposição de níquel sobre a folha fina de urânio, para substituir o uso de folhas de níquel. Isso torna o processo mais viável do ponto de vista produtivo. Desenvolveu-se um sistema próprio de conformação das folhas finas de urânio antes da eletr deposição através de calandragem. Trabalhou-se com diversos procedimentos de preparação da superfície de urânio para receber a cobertura de níquel através de eletr deposição tradicional. Desenvolveu-se um equipamento automatizado de translação de folha fina conformada de urânio na forma de um eletrodo rotacional. Assim, obtiveram-se recobrimentos homogêneos e com espessura regular sobre a folha fina de urânio. Os resultados também indicam que a eletr deposição de níquel sobre urânio com alta aderência do níquel ao urânio depende da devida ativação da superfície de urânio, podendo ser química, eletroquímica ou até mesmo mecânica. Esse trabalho registra que esse processo foi desenvolvido e poderá ser utilizado em tecnologia de produção continuada, tais como, a produção de alvos de irradiação para o Reator Multipropósito Brasileiro (RMB)

Palavras-chave: Alvos de folha fina, Radioisótopos, Eletr deposição, Níquel, Urânio metálico.

ABSTRACT

IANELLI, Ricardo F. *Nickel electroplating over metallic uranium thin foils for irradiation targets destined to ⁹⁹Mo production.* 2019. 97 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares – IPEN/CNEN-SP. São Paulo.

The most common radioisotope in the field of nuclear medicine diagnostics is metastable technetium-99 (^{99m}Tc), which today is present in more than 80% of nuclear imaging diagnoses worldwide. Because of its short half-life, ^{99m}Tc must reach its end consumer in the form of its parent isotope, molybdenum 99 (⁹⁹Mo). One of the production routes of this isotope is through the fission of thin enriched low-sheet metal uranium tubular targets. The manufacturing process for this target consists of using thin sheets of ²³⁵U enriched 20% uranium metal with a thickness of 125 μm. This thin uranium foil is encased in a nickel foil (14 μm), which acts as a barrier to fission products, and avoids caulking between the uranium and the aluminum tubular casing on which this assembly is mounted. This housing consists of two concentric tubes, one inner, in which a recess is machined to accommodate the Ni-U thin-sheet assembly, and one outer in which this entire assembly is inserted. The assembly has its internal diameter mechanically expanded to make heat transfer more suitable during irradiation. The housing is sealed by welding. Thus, the target is prepared for neutron irradiation in the reactor. This target assembly process has been studied in several countries, however, the process of uranium enveloping a thin sheet of nickel and target assembly is today done manually. Technologically, this imposes a risk that the nickel foil will rupture by promoting contact between the uranium and the enclosure aluminum. In the present study, we analyze the possibility of using nickel electrodeposition on the uranium thin sheet to replace the use of nickel sheets. This makes the process more productively viable. A proprietary uranium thin sheet forming system was developed prior to electrodeposition by calendaring. Several uranium surface preparation procedures have been tested to receive nickel coating through traditional electroplating. Automated uranium-shaped thin-sheet translation equipment in the form of a rotational electrode was developed. Thus, homogeneous and regular thickness coatings were obtained over the thin uranium sheet. The results also indicate that nickel electrodeposition on uranium with high nickel adherence to uranium depends on proper activation of the uranium surface, whether chemical, electrochemical or even mechanical. This work records that this process has been achieved and could be used in continuous production technology, such as the production of irradiation targets for Reator Multipropósito Brasileiro (RMB).

Key words: Thin foil targets, Radioisotopes, Electroplating, Nickel, Metallic uranium.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP, pela oportunidade de realizar este trabalho e pelo apoio através do projeto de “Eletrólise de níquel em alvos de folhas finas de urânio metálico para produção de ⁹⁹mo por fissão nuclear” obtido no edital Interno nº 04/2017 Oportunidade de nucleação de novos projetos de pesquisa–IPEN/CNEN-SP aprovado na pessoa do coordenador Adonis Marcelo Saliba Silva

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPQ pela oportunidade e concessão da bolsa de mestrado (processo: 170751/2017-1) através do edital/chamada Cotas do Programa de Pós-Graduação

A FAPESP pelo apoio e oportunidade através do projeto (2015/089220) aprovado na pessoa do coordenador Michelangelo Durazzo

Ao Dr. Michelangelo Durazzo por aceitar a orientação e cooperar ativamente para a confecção desta dissertação.

Aos gerentes Dra. Elita Fontenele Urano De Carvalho e Dr. Lauro Roberto dos Santos, do Centro de Combustíveis Nuclear (CECON), pela oportunidade de pesquisas e pelas facilidades disponíveis para o trabalho. Assim como todos os funcionários do CECON que auxiliaram neste trabalho de forma direta ou indireta.

Ao apoio e compreensão incondicional de seus pais Esmeralda Ferreira Pinto e Eduardo Ianelli, assim como todos os familiares que incentivaram este trabalho.

Aos Doutores Adonis Marcelo Saliba Silva, José Antonio Batista de Souza e Stela Maria de Carvalho Fernandes cujos conhecimentos e auxílio prático e teórico foram de importância fundamental para a confecção deste trabalho.

A todos os funcionários e alunos de pós-graduação do CECON, em especial Jorge Clementino Dos Santos, MSc. Gilberto Hage Marcondes, MSc Felipe Bonito Jaldin

Ferrufino, MSc. Igor Colado P. Martins e MSc. Artur Cesar de Freitas pelo auxílio com a confecção de muitas das imagens presentes neste trabalho.

A empresa VIDJAYA Automação e Tecnologia e todos seus funcionários pelo inestimável apoio em diversas áreas de minha vida profissional, pessoal e acadêmica. Por tornar possível a confecção deste trabalho oferecendo todo o apoio tecnológico e de equipamentos no planejamento e construção de todos os protótipos apresentados neste trabalho. Em especial agradeço a Olinda Ayako Takara, MSc. José dos Santos Garcia Neto, Eriki Masariko Takara e MSc. Sueli Midori Aoki por abrirem as portas deste estabelecimento, me apresentarem este caminho de pós-graduação e serem os melhores amigos que alguém poderia pedir nesta vida.

Agradeço também a todos que auxiliaram de forma direta e indireta para a confecção deste trabalho.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	Objetivos específicos.....	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	Fabricação de alvos de folhas finas de U metálico.....	17
3.1.1	Processo de fabricação.....	18
3.1.2	Tabletes de urânio metálico	20
3.1.3	Laminação a quente.....	21
3.1.4	Laminação a frio	22
3.1.5	Tratamento térmico e acabamento	23
3.1.6	Lingotamento contínuo.....	24
3.1.7	Aplicação da barreira de fissão	25
3.1.8	Montagem do alvo	27
3.1.9	Consolidação	28
3.1.10	Selamento e acabamento	31
3.1.11	Outras técnicas	32
3.2	Eletrodeposição de níquel	33
3.2.1	Processo	33
3.2.2	Solução de Watts.....	34
3.2.3	Lei de Faraday para deposição de níquel.....	35
3.2.4	Preparação do substrato e aderência da camada	39
3.2.5	Outros fatores considerados	40
3.3	Ativação e eletrodeposição de níquel sobre urânio	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS	49

4.1 Equipamentos desenvolvidos	49
4.1.1 Calandra	50
4.1.2 Protótipo para máquina de eletrodeposição.....	55
4.2 Preparação da folha de urânio para deposição.....	60
4.3 Caracterização microestrutural	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1 Calandra	63
5.2 Equipamento de eletrodeposição.....	63
5.3 Processos de ativação	66
5.4 Eletrodeposição.....	78
5.5 Montagem de um alvo	85
6 CONCLUSÕES	89
7 TRABALHOS FUTUROS.....	90
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o radioisótopo mais utilizado na área de diagnósticos em medicina nuclear é o tecnécio-99 metaestável (^{99m}Tc). Esse isótopo tem sido utilizado em procedimentos há 50 anos, e hoje está presente em mais de 80% dos diagnósticos nucleares por imagem, em todo mundo [1-4].

Como esse radioisótopo é um elemento artificial e, portanto, não pode ser encontrado na natureza, sua utilização, anteriormente, não parecia ser viável devido a sua dificuldade e custo de fabricação. Entretanto, com o avanço dos estudos, descobriu-se que o radioisótopo em questão poderia ser obtido com o auxílio de reatores nucleares e apresentava grandes vantagens, como as listadas abaixo [1-3]:

A primeira vantagem é sua emissão de radiação gama bem definida em 140 KeV ao decair para ^{99}Tc . Essa radiação é forte o suficiente para atravessar os tecidos biológicos dentro dos pacientes e, ao mesmo tempo, é uma radiação baixa o suficiente para ser detectada com alta resolução para uso em procedimentos de tomografia computadorizada por fóton único (Single Photon Emission Computed Tomography – SPECT).

Como segunda vantagem, temos a meia-vida de 6 horas que convenientemente evita que o paciente fique sujeito a longos períodos de exposição à radiação.

Por último, temos a sua enorme gama de aplicações por poder ser incorporado a diversos ligantes moleculares ou proteínas que se concentram em determinados órgãos do corpo humano, permitindo observar processos fisiológicos, pois permite ver o funcionamento do coração, tireoide, rins, fígado, cérebro e fluxo sanguíneo, detectar cânceres como em ossos e em outros órgãos do corpo.

Mesmo que outros radioisótopos possam ser utilizados em procedimentos de radiodiagnósticos em casos de escassez, tais como, ^{201}Ti , ^{123}I , ^{131}I , ^{111}I , ^{81m}Kr , ^{18}F e ^{68}Ga , nenhum desses radioisótopos tem a eficácia de diagnóstico do ^{99m}Tc . O ^{201}Ti , por exemplo, possui meia-vida maior (73 horas), oferece uma imagem de menor qualidade e expõe o paciente a uma maior taxa de dose de radiação [1,2].

Por ter uma meia-vida pequena, o ^{99m}Tc precisa chegar ao seu consumidor final na forma de seu isótopo-mãe, o molibdênio 99 (^{99}Mo) dentro de Kits liofilizados também conhecidos como geradores de $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$. O ^{99}Mo tem uma meia-vida de

66 horas possibilitando sua distribuição para hospitais, radiofarmácias ou clínicas antes que o isótopo perca sua efetividade.

Este gerador consiste basicamente de uma coluna cromatográfica de alumina preenchida com ^{99}Mo e quando necessário o $^{99\text{m}}\text{Tc}$ com alta pureza é extraído aplicando-se uma solução salina (eluente) na coluna. Um gerador pode ser eluído várias vezes por dia por cerca de até uma semana antes de ser substituído [3-5].

Em virtude da grande importância e necessidade do ^{99}Mo para diagnósticos médicos, diversas formas de sua produção já foram pesquisadas, sendo que os dois maiores métodos para se produzir este isótopo em escala industrial são os métodos por fissão de ^{235}U e por ativação de nêutrons do ^{98}Mo . Entretanto, este segundo método não é suficientemente produtivo para atender a demanda global de ^{99}Mo [3-5].

Em termos numéricos a seção de choque (probabilidade) de fissão do ^{235}U por um nêutron térmico é de aproximadamente 600 barns. Dessa probabilidade, aproximadamente 6,1 % (37 barns) resulta na produção de ^{99}Mo como um fragmento de fissão. A seção de choque para a produção de ^{99}Mo por *captura de nêutron*, segundo a reação nuclear $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)\rightarrow^{99}\text{Mo}$, é de apenas 0,13 barn para nêutrons térmicos, probabilidade quase 300 vezes menor do que a referente ao processo de fissão, mesmo considerando-se o rendimento da fissão de 6,1 % para o ^{99}Mo . Por este motivo, a maioria da produção de ^{99}Mo atualmente é feita através de irradiação por nêutrons sobre alvos de urânio [3].

Sendo assim, seguindo a rota de produção por meio de fissão de ^{235}U , existem duas rotas de processamento químico, uma delas usando dissolução alcalina e outra usando dissolução ácida. Geralmente os alvos usados na rota alcalina são fabricados na forma de pequenas placas que contém um núcleo de dispersão de $\text{UAl}_x\text{-Al}$. Os alvos adotados na rota ácida são a base de UO_2 .

Em ambos os casos essa produção é feita com a utilização de urânio altamente enriquecido (High Enriched Uranium - HEU 93% em ^{235}U), para maximização do rendimento na produção de ^{99}Mo . A partir de 1978, preocupados com a possibilidade de proliferação de armas nucleares e para apoiar o desarmamento, o instituto americano Argonne National Laboratory (ANL) criou o programa americano de enriquecimento reduzido para reatores de pesquisa e teste (U.S. Reduced Enrichment for Research and Test Reactor Program, RERTR) com a intenção de substituir a utilização de urânio tipo HEU por urânio de baixo enriquecimento (Low Enriched

Uranium – LEU, com menos de 20% em ^{235}U) nos combustíveis de reatores de pesquisa. Isto fez com que todo o urânio HEU disponível fosse utilizado exclusivamente para a produção de ^{99}Mo por fissão [1,6,7].

Cintichem INC foi o primeiro produtor de ^{99}Mo por fissão de urânio em escala industrial. Essa empresa produzia aproximadamente 1000 Ci por semana utilizando a rota de produção ácida. Nesta rota, uma fina camada de UO_2 é depositada dentro de alvos de aço inoxidável que após a irradiação é dissolvida com ácido e purificada para a obtenção do ^{99}Mo com um rendimento de 90%. Este processo levou o nome da empresa e ficou conhecido como “processo Cintichem” [6,7].

No ano de 1986, o RERTR começou a direcionar seus estudos para que também fosse utilizado o urânio LEU na produção de ^{99}Mo . Estes se intensificaram após a formação de uma parceria com a Agencia Nacional de Energia Atômica da Indonésia (Indonesian National Atomic Energy Agency - Badan Tenaga Nuklir Nasional, BATAN) em 1994 e com o instituto de pesquisa de energia atômica coreana em 1996. Tinha o desafio de criar processos de fabricação de alvos, produção e purificação do ^{99}Mo com o mínimo possível de alterações para que os alvos contendo urânio LEU fossem economicamente viáveis. Isto porque, na prática, a substituição do uso de urânio HEU para LEU reduz drasticamente a quantidade de ^{235}U contida nos alvos irradiados sendo necessário cerca de cinco vezes mais urânio LEU para se obter a mesma quantidade de ^{99}Mo produzida por urânio HEU [6-8].

Os esforços conjuntos resultaram no desenvolvimento do processo conhecido como “Cintichem modificado” substituindo o uso da deposição de UO_2 por urânio metálico que possui densidade de aproximadamente 19 g/cm^3 permitindo que uma quantidade maior de urânio fosse colocada em um alvo com a mesma geometria, e modificando o processo de dissolução ácida [6-8].

Resumidamente, este processo consiste em utilizar folhas finas de urânio metálico enriquecido a 20% em ^{235}U , produzidas a partir de laminação a quente e a frio ou em lingotamento contínuo até atingir a espessura de $125\ \mu\text{m}$. A folha de urânio obtida é então envolvida em uma folha de níquel com espessura de $20\ \mu\text{m}$, que atua como barreira para os produtos de fissão, e evita o caldeamento entre o urânio e o invólucro tubular de alumínio no qual este conjunto é montado. Este invólucro de alumínio consiste em dois tubos concêntricos: um interno, no qual é usinado um rebaixo para acomodar o conjunto de U-Ni, e outro externo, no qual

todo este conjunto é inserido. Após esta montagem, o invólucro é selado, tem sua estanqueidade verificada, e é encaminhado para a irradiação na piscina do reator para receber os feixes de nêutrons [6-11].

Quando utilizado urânio LEU, os alvos folha fina de urânio metálico possuem vantagens sobre os alvos de dispersão de UAl_x-Al , pois este segundo possui uma densidade de urânio de cerca de 2,5 a 3 gU/cm³, enquanto o primeiro por não ter nenhuma mistura de elementos em sua composição apresenta a densidade do urânio 19 g/cm³, ou seja, os alvos de folha fina de urânio metálico podem conter quantidades muito maiores de urânio ²³⁵U, sendo assim, a quantidade de urânio que pode ser irradiada fica limitada pela capacidade do sistema de resfriamento do reator para remover o calor produzido pela irradiação [6].

O uso de folhas finas de urânio metálico ainda apresenta algumas vantagens sobre os alvos de dispersão de UAl_x-Al durante seu tratamento de pós-irradiação, pois o tempo necessário para dissolver um alvo de folhas finas é menor, além de gerar um menor volume de resíduos líquidos radioativos durante a fase de dissolução. Isso ocorre porque apenas o componente da folha do alvo é dissolvido, uma vez que o revestimento de alumínio da lâmina LEU é removido durante a desmontagem do alvo. Isso permite que o invólucro seja descartado como resíduo radioativo sólido de baixa atividade [6].

O grande problema que o mundo enfrenta com o uso do ⁹⁹Mo é a sua meia-vida de apenas 66 horas o que faz com que os Kits liofilizados entregues aos hospitais percam cerca de 1% de atividade por hora e tornando impossível de se manter um estoque deste produto, ou seja, este depende de um esquema de produção contínua, programada e ininterrupta além de sistemas de transporte, processamento químico e fabricação de medicamentos 365 dias do ano para se chegar devidamente às clínicas para realização de exames nucleares sem perdas, e para que não haja falta de radiofármaco [2,3,12].

Entretanto, atualmente, entre os cerca de 250 reatores de pesquisa em operação no mundo, mais de 90% da oferta global de ⁹⁹Mo, tem sido produzida por apenas quatro produtores industriais: o National Research Universal Reactor (NRU) em Chalk River, Canadá; High Flux Reactor (HFR) em Petten, Holanda; Belgian Reactor 2 (BR2) em Mol, Bélgica e o South Africa Fundamental Atomic Research Installation - 1 (SAFARI-1) em Pelindaba, África do Sul. Todos estes reatores estão

com mais de 40 anos de operação. Além destes, alguns outros reatores de pesquisa conseguem suprir necessidades regionais ou podem servir de apoio produzindo quantidades menores de radionuclídeos para os mercados mundiais em caso de necessidade, como os reatores ForschungsReaktor München II (FRM-II) na Alemanha, o reator Open Pool Australian Lightwater (OPAL), o reator (The University of Missouri Research Reactor Center - MURR) nos EUA, o reator High-Flux Advanced Neutron Application Reactor (HANARO) na Coreia, o reator REZ na República Tcheca, o reator MARIA na Polônia [6,4,12,13].

Uma demanda constante por ^{99}Mo em união com um número pequeno de reatores forma um cenário no qual existem riscos de interrupção de fornecimento durante os períodos em que um ou mais desses reatores são desativados para reabastecimento ou manutenção ou por qualquer outro motivo operacional. A situação se agrava com o fato das instalações serem antigas e exigirem constantes manutenções ou, até mesmo, paralisações não planejadas. Em tais circunstâncias, qualquer incidente que exija a interrupção dos reatores de produção cria uma interrupção imediata no suprimento de ^{99}Mo e do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ [4,12].

Em agosto de 2008, deu-se início a uma grande crise no fornecimento de ^{99}Mo em todo mundo. O reator HFR em Petten deveria funcionar normalmente enquanto os outros reatores fornecedores estivessem parados para manutenção conforme programado. No entanto, devido à descoberta de corrosão e possivelmente pequenos vazamentos no circuito primário do reator, o HFR não foi reiniciado. Concomitantemente ocorreu um incidente no (L'Institut des Radioéléments - IRE na Bélgica), durante o qual cerca de 37 GBq (1 Ci) de I-131 foi liberado através da chaminé de ventilação, sem nenhum dano adverso à saúde dos trabalhadores e da população. Repentinamente, apenas um dos principais reatores, o (SAFARI-1) da África do Sul, manteve-se disponível para a produção de ^{99}Mo . Nessa mesma fase crítica, houve a primeira retomada da produção de ^{99}Mo no Canadá, que atendeu principalmente a demanda da América do Norte. Graças a produção dos reatores OSÍRIS na França e Belgium Research Reactor 2 (BR2) na Bélgica, houve uma irradiação de um máximo de alvos possíveis, cuja produção pode ser parcialmente retomada. Depois de ter recebido a autorização governamentais, em 2009, o IRE voltou a operar em meados de novembro. O reator HFR voltou a operar em fevereiro de 2009 [14,15].

Durante essa grande crise mundial de suprimento de ^{99}Mo , o Brasil não tinha a tecnologia para produzir ^{99}Mo e dependia completamente de sua importação, feita pelo IPEN/CNEN-SP, instituição brasileira que atende a 100% da demanda de $^{99\text{m}}\text{Tc}$. O Brasil produzia mais de 385 geradores por semana com uma atividade total de 16.7 TBq (450 Ci) consumindo aproximadamente 5% da produção mundial de ^{99}Mo , ao custo de 20 milhões de dólares por ano, importando 100% de seu ^{99}Mo do reator canadense NRU [14,15].

Devido a esta crise, foram negados a centenas de milhares de pacientes exames de diagnóstico por imagem baseados no $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Alguns dos exames poderiam ser realizados por técnicas alternativas, mas a um preço muito mais alto. Outros, usando radioisótopos menos eficientes. A maioria, no entanto, teve que ser adiada ou cancelada [13].

Em maio de 2009, foi observado um vazamento no reator NRU do Canadá, interrompendo suas atividades. A previsão de parada de 30 dias foi posteriormente alterada para um mínimo de três meses, com retomada prevista de atividades para setembro de 2009. A Nordion do Canadá se propôs a fornecer ao Brasil somente 1/3 da sua demanda. No final de junho, o IPEN/CNEN-SP foi notificado pela NORDION que durante as duas primeiras semanas de julho haveria novamente interrupção no fornecimento de ^{99}Mo [15].

Para combater esta crise no fornecimento de ^{99}Mo o Brasil tomou uma série de medidas de curto, médio e longo prazo.

A curto prazo foram tomadas ações para superar a escassez de oferta de ^{99}Mo pelo principal fornecedor brasileiro (Nordion). A ação direta de curto prazo incluiu a compra da ^{99}Mo da Argentina e da África do Sul e também a distribuição de geradores ^{99}Mo / $^{99\text{m}}\text{Tc}$ de Israel e da Bélgica (Ion Beam Applications - IBA). Além disso, houve adequação do mercado brasileiro (de 16,7 TBq ^{99}Mo / semana para quase 14,8 TBq ^{99}Mo / semana). Também houve uma demanda maior por geradores de baixa atividade em comparação com a maior demanda pré-crise por geradores de alta atividade. Enquanto isso os médicos de medicina nuclear passaram a empregar técnicas que utilizavam menos atividade de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ nos exames, levando a um melhor aproveitamento dos geradores. Atualmente o ^{99}Mo está sendo importado da Argentina, África do Sul, Canadá e Bélgica e os geradores estão sendo produzidos 3 vezes por semana [14,16].

A médio prazo o país desenvolveu a produção de ^{99}Mo por ativação com nêutrons (reação n,γ) e distribuição do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ para clínicas de São Paulo. A proposta é separar o ^{99}Mo por meio da técnica de extração por solventes. As perspectivas em 2011 dessa estratégia a médio prazo dependiam do aumento da potência do reator IEA-R1m de 4 para 5 MW [8].

A longo prazo é previsto a produção de ^{99}Mo por meio de fissão nuclear do ^{235}U usando alvos de irradiação. Essa estratégia depende da construção do novo reator nuclear, o Reator Multipropósito Brasileiro (RMB), e da disponibilidade da tecnologia de fabricação dos alvos. As duas diferentes rotas de produção por fissão de urânio foram estudadas: a rota convencional de dissolução básica de alvos a base de dispersão UAlx-Al , e o método Cintchem modificado, que emprega a dissolução ácida de alvos de folha fina de urânio metálico [8].

O projeto de concepção do RMB foi concluído e está previsto para conter instalações de processamento do ^{99}Mo . Os estudos de processamento químico estão em andamento, juntamente com a preparação dos alvos de LEU e o gerenciamento de resíduos.

Hoje o Brasil já possui estudos produzidos no Centro de Combustível Nuclear do IPEN/CNEN-SP que descrevem os processos de produção de alvos de irradiação, utilizando o material físsil LEU, em ambas as rotas, isto é, a dissolução básica de alvos de UAlx-Al [17] e a dissolução ácida de alvos de urânio metálico [18].

O presente estudo pretende elaborar uma continuidade da tese que utiliza a rota ácida para pós-processamento [18], tendo como finalidade básica a eletrodeposição de níquel sobre urânio, determinando parâmetros eletroquímicos para promover um recobrimento uniforme e contínuo sobre folhas finas de urânio que serão utilizadas na confecção de alvos tipo Cintichem modificado.

Como já mencionado anteriormente o processo de fabricação do alvo tubular do tipo “Cintichem modificado” inclui a utilização de uma fina folha de níquel como invólucro da folha de urânio metálico que atua como barreira para os produtos de fissão e evita o caldeamento entre o urânio e o invólucro tubular de alumínio.

Esta já é uma solução efetiva como mostrado na literatura, porém, esse processo é complexo devido às seguintes razões:

1. A folha fina de níquel, com cerca de $14\ \mu\text{m}$ de espessura, torna-se encruada durante o processo de dobraduras sobre a folha fina de urânio tornando-se,

portanto, passível de quebrar e deixar abertura entre o urânio e o invólucro de alumínio;

2. Tendo feito a cobertura da folha fina de urânio com a folha de níquel, o processo de introdução e colocação do conjunto U-Ni em um rebaixo do tubo interno do invólucro de alumínio é uma atividade complexa e manual. O operador deve moldar com a mão o conjunto U-Ni para se conformar no rebaixo do tubo interior e encaixar o tubo externo de alumínio sobre o conjunto sem rasgar a folha fina de níquel. Tudo tem que ser feito com o maior cuidado, caso contrário perde-se todo o trabalho e deve se voltar à fase inicial.

A partir do que foi apresentado os, mesmos autores que estudaram o uso da folha de níquel propuseram e estudaram a possibilidade do uso do processo de eletrodeposição de níquel (niquelação) sobre o urânio, para substituir o uso de folhas de níquel tornando o processo mais viável do ponto de vista produtivo e reduzindo os problemas envolvidos neste processo. Demonstrou-se, nesses trabalhos, a possibilidade de depositar uma camada de níquel sobre urânio metálico facilitando o processo de preparação de alvos de irradiação para produção ^{99}Mo . Com isso, reduziram-se o tempo de processo durante a fabricação do alvo e a quantidade de trabalho manual necessário para prepará-lo.

2 OBJETIVOS

Este estudo, tem como foco principal desenvolver o processo de eletrodeposição de níquel sobre urânio, determinando parâmetros eletroquímicos para promover um recobrimento uniforme e contínuo sobre folhas finas de urânio que serão utilizadas na confecção de alvos de irradiação do tipo Cintichem modificado. Desta forma, pretende-se que haja uma substituição do uso de folhas finas de níquel por eletrodeposição de níquel. Haverá vantagens no desenvolvimento dessa tecnologia, pois facilitará a montagem dos alvos de folha fina de urânio metálico e diminuirá o risco de ocorrência de indertifusões do urânio metálico com seu invólucro que podem ocorrer caso a folha de níquel seja danificada durante este processo de montagem.

2.1 Objetivos específicos

- Desenvolver um sistema próprio de conformação das folhas finas de urânio, antes da eletrodeposição, através de calandragem. Isso produzirá um semitubo aberto da folha fina de urânio metálico. Esse processo será desenvolvido para evitar que a folha fina de urânio precise sofrer deformações após a eletrodeposição de níquel sobre sua superfície evitando que ocorram eventuais rupturas da camada depositada
- Desenvolver um procedimento para melhor preparar a superfície metálica de urânio para receber a eletrodeposição.
- Desenvolver um banho baseado na solução de Watts com aditivos que não comprometam a superfície de níquel que recobrirá a folha de urânio, de forma a não conter elementos nocivos à irradiação neutrônica.
- Desenvolver um equipamento automatizado de translação, com eletrodo rotacional de forma a permitir que haja um recobrimento completo da folha fina de urânio e que a camada depositada apresente espessura mínima de 7 μm .

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

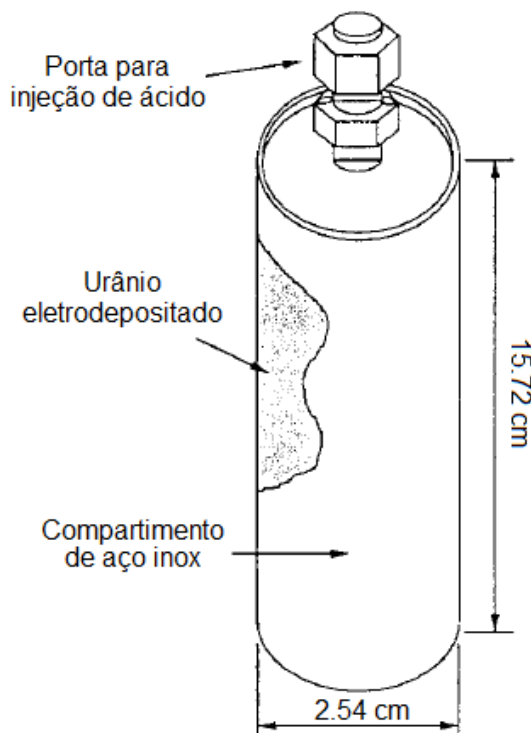
3.1 Fabricação de alvos de folhas finas de U metálico

A partir da determinação da RERTR de substituir o uso de urânio HEU por urânio LEU nos alvos de irradiação para produção de molibdênio fazendo o mínimo de alterações na configuração geométrica do alvo original, foram feitos os primeiros estudos de fabricação de alvos contendo urânio LEU pretendendo seguir a mesma metodologia de eletrodeposição de UO_2 [19] ilustrado na Figura 1[20]. Neste processo, o urânio em forma de óxido é eletrodepositado nas paredes internas de um “copo” de aço inoxidável que é selado com uma tampa (também de aço inoxidável) soldada sobre o conjunto. Esta tampa possui uma válvula que, após a irradiação do alvo é aberta para a retirada dos gases de fissão que se formam durante a irradiação do alvo e para a injeção de ácido para dissolver o urânio e extrair o molibdênio [19,20].

Porém, por causa da menor quantidade de ^{235}U encontrado no urânio LEU, a espessura da camada de UO_2 que deve ser depositada dentro do alvo para se ter a mesma produção de molibdênio excede os limites de fabricação deste alvo, pois camadas muito espessas podem acabar resultando em sinterização do material que dificulta sua posterior dissolução [7]. A partir disto as pesquisas se voltaram para estudar a possibilidade de se utilizar folhas finas de urânio metálico com espessura de aproximadamente 125 μm em invólucros tubulares de zircônio ou alumínio. Os critérios que este novo design de alvo devia cumprir eram [20]:

- Ser simples o suficiente para ser aceito e implementado pelos produtores de ^{99}Mo ;
- Ser fácil de ser montado, de modo que o custo com novos equipamentos não seja exagerado;
- Ser fácil de ser desmontado, reduzindo tempo e custo do processo;
- Apresentar boa transferência de calor para garantir a remoção do calor de fissão do alvo durante a irradiação;
- Possibilitar a fácil extração do urânio sem processos químicos, reduzindo a quantidade de rejeitos gerados.

Figura 1- Modelo de alvo utilizado em alvos de urânio HEU



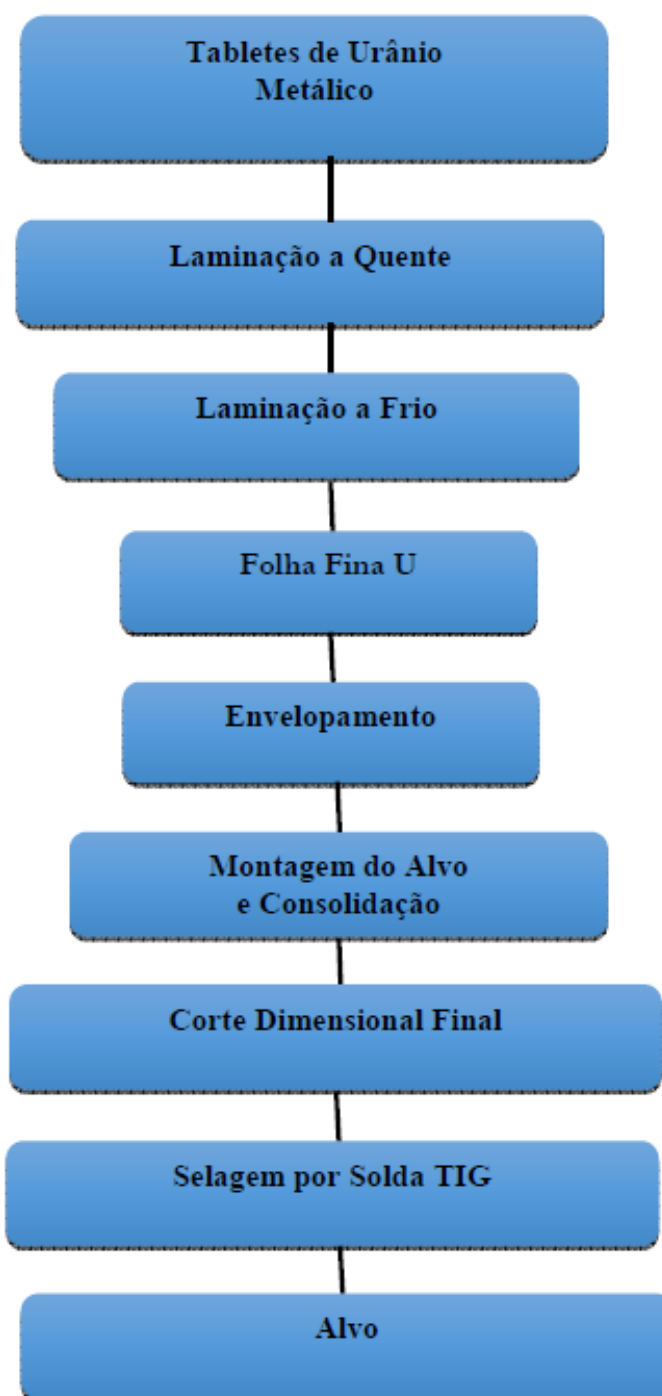
Fonte: Adaptada de WIENCEK. T. C 1994 [20]

Hoje, outros países também estão envolvidos no desenvolvimento da tecnologia de fabricação de alvos de folhas finas de urânio, como os Estados Unidos [21,22], principalmente a Indonésia [23], o Chile [11], o Paquistão [24], a Coréia do Sul [25-27] e recentemente o Brasil [18].

3.1.1 Processo de fabricação

Com algumas variações em cada país o processo geral de montagem de alvos tubulares de folhas finas de urânio metálico, que foi tomando forma ao longo do tempo com o avanço das pesquisas, pode ser descrito pelo fluxograma apresentado na Figura 2 [18]. A descrição de cada etapa deste fluxograma será dada no decorrer deste capítulo.

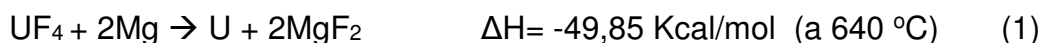
Figura 2- Fluxograma do processo geral de fabricação de alvos de folha fina



Fonte: SOUZA. J. A. B [18]

3.1.2 Tabletes de urânio metálico

O urânio metálico é obtido através da redução de tetrafluoreto de urânio (UF_4) utilizando-se magnésio (Mg), em condições térmicas adequadas, produzindo uma reação intensamente exotérmica [28,29]. Sendo esta reação dada como:

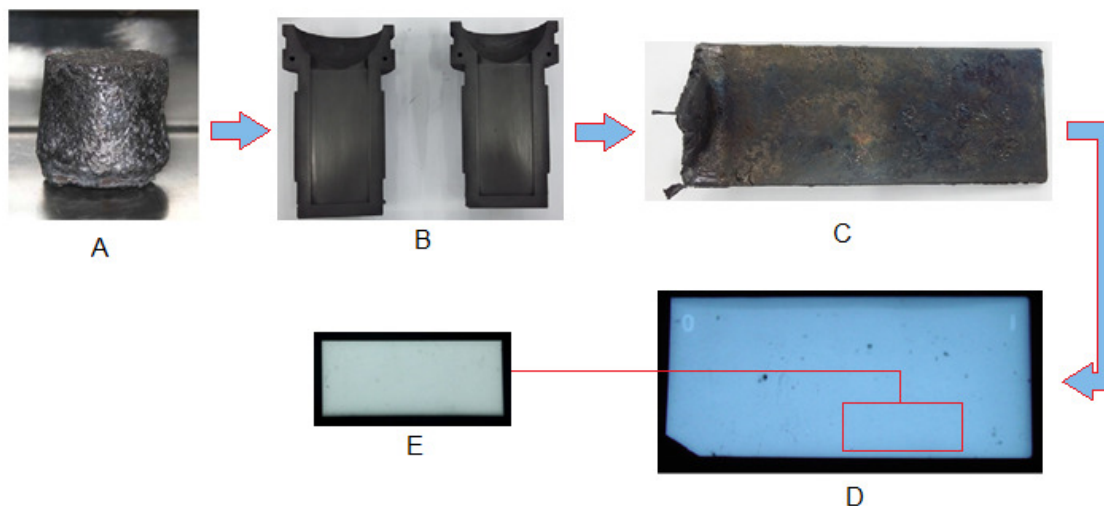


Em um ambiente pré-aquecido o calor liberado por esta reação, descrita na equação 1, se torna suficiente para fundir os reagentes e formar o urânio metálico (U^0) que se deposita no fundo do cadinho e uma escoria sobrenadante de fluoreto de magnésio ($2MgF_2$) [29]. O IPEN/CNEN-SP optou por utilizar a rota magnésiotérmica ao invés da rota calciotérmica (de maior rendimento) pois, esta evita o manuseio de cálcio que é tóxico e pirofórico, além de ser um processo mais econômico mesmo que tenha um rendimento menor se comparado com outras rotas [28].

O urânio metálico obtido (Figura 3 A) [28] passa então por um processo de lingotamento no qual é fundido em um forno de indução eletromagnética a cerca de $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ [18], e então vazado rapidamente em uma lingoteira de cobre ou grafite em atmosfera de argônio assumindo a forma de um paralelepípedo (Figura 3 B e C) [10,18]. O interior do lingote obtido é inspecionado por gamagrafia ou tomografia de nêutrons para detecção de regiões contendo “vazios”, ou seja, regiões nas quais bolhas de ar se formaram durante a solidificação do urânio que posteriormente se tornam buracos na folha fina laminada (Figura 3 D) [18]. Desta inspeção prévia, as melhores regiões são selecionadas para serem cortadas no tamanho correto de um tablete para a laminação $50 \times 50 \times 6\text{mm}$ para a ANL [10] ou para o IPEN/CNEN-SP $55 \times 25 \times 4\text{mm}$ (Figura 3 E) [18].

O próximo passo do processo consiste em laminar o tablete obtido para reduzir a espessura do tablete até a desejada de $125\mu\text{m}$, este processo, no entanto, é dividido em duas partes, laminação a quente e laminação a frio [10,18,30].

Figura 3 - (A) Urânio metálico; (B) Lingoteira utilizada no IPEN; (C) Lingote de urânio; (D) Gamagrafia do lingote obtido; (E) Tablete retirado da área sem defeitos do lingote.



Fonte: (A) MARTINS, I. C. (2011) [29]; (B-E) SOUZA, J. A. B (2018) [18]

3.1.3 Laminação a quente

Urânio metálico tem forte tendência a oxidação especialmente em altas temperaturas, portanto, para a realização do processo de laminação a quente o tablete de urânio metálico precisa ser protegido do ar atmosférico. A solução dada para este problema desde 1994 [10] é de selar o tablete dentro de um revestimento de aço 1020.

A Figura 4 mostra os componentes deste revestimento consistem em uma chapa de aço 1020 (moldura) na qual o tablete de urânio com 4 mm de espessura é encaixado no centro e duas chapas de aço 1020 (revestimento), também com 4 mm de espessura cada, são soldadas em ambos os lados da moldura, formando um conjunto de 12mm de espessura [10, 18]. Para impedir o caldeamento destas chapas, que pode dificultar a retirada da folha de urânio de dentro da moldura [30], e que o ar residual dentro do conjunto quebre a solda durante o processo de laminação [18], uma camada de material protetora é aplicada entre as chapas antes da soldagem para evitar o caldeamento do conjunto durante a laminação a quente, podendo ser óxido de ítrio (Y_2O_3) [18,30], Óxido de alumínio (Al_2O_3), dióxido de titânio (TiO_2), Dextrina ou gel de poliacrilamida [18].

Figura 4- Conjunto de revestimento para laminação a quente antes de ser soldado



Fonte: Souza, J. A. B (2018) [18]

Este conjunto é então aquecido em um forno resistivo a temperaturas entre 625 a 650 °C e laminado a quente, voltando ao forno por 10 minutos, entre cada passe de laminação, este processo se repete por 54 passes com redução espessura de 10% até que o tablete atinja espessuras de aproximadamente 250 μm, e então, o conjunto tem suas extremidades cortadas e o tablete que agora é identificado com lâmina de urânio, é retirado e medido para dar continuidade ao processo [10,18,30].

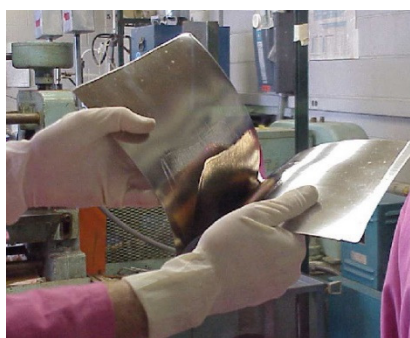
3.1.4 Laminação a frio

A lamina de urânio obtida após a laminação a quente é radiografada para verificar a presença de vazios, e é cortada em pedaços menores para a laminação a frio. Segundo a literatura o processo de laminação é finalizado a frio pois melhora o acabamento superficial da folha fina de urânio, facilita a homogeneização de sua espessura e também promove um aumento de sua rigidez em virtude do encruamento facilitando seu corte final [18,30].

Para este processo, a ANL utiliza uma chapa de aço inoxidável 304 dobrada ao meio na qual a lamina de urânio é colocada no seu interior como mostrado na Figura 5 (A), e este conjunto é laminado a frio até que a lâmina de urânio atinja a espessura especificada de 125±13 μm [30]. O IPEN também conseguiu resultados

semelhantes utilizando a mesma técnica. Mas pelos fatos de que após alguns passes de laminação a chapa de aço inoxidável precisa ser trocada e que com a folha fina dentro do conjunto é muito difícil medir com precisão sua espessura (retirar a folha de dentro do conjunto para medir faz com que seja necessário a substituição da chapa de aço inox 304 para não haver problemas de vincos na laminação), foi testado a possibilidade de laminação a frio da lâmina de urânio diretamente entre os cilindros do laminador com reduções de 5% de espessura por passe (Figura 5 B), este processo também se demonstrou satisfatório resultando em folhas finas com a espessura e acabamento desejados [18].

Figura 5- Processo de laminação a frio; (A) ANL; (B) IPEN



(A)



(B)

Fonte: (A) VANDERGRIFT, G.F. et al (2016) [30]; (B) SOUZA, J. A. B (2018) [18]

3.1.5 Tratamento térmico e acabamento

O processo de laminação frio resulta em folhas finas com estrutura de grãos altamente texturizada, o que causa um crescimento anisotrópico indesejável levando a ocorrência de inchaço da folha de urânio dentro do alvo durante sua irradiação podendo ocorrer o rompimento de sua barreira de difusão (esta será melhor

descrita no decorrer do texto) e conseqüentemente impossibilitar o processo de extração do produto final. Em geral, o urânio precisa ter grãos menores que 0,1 mm e aleatoriamente orientados para que haja sucesso em seu comportamento durante a irradiação [10,31].

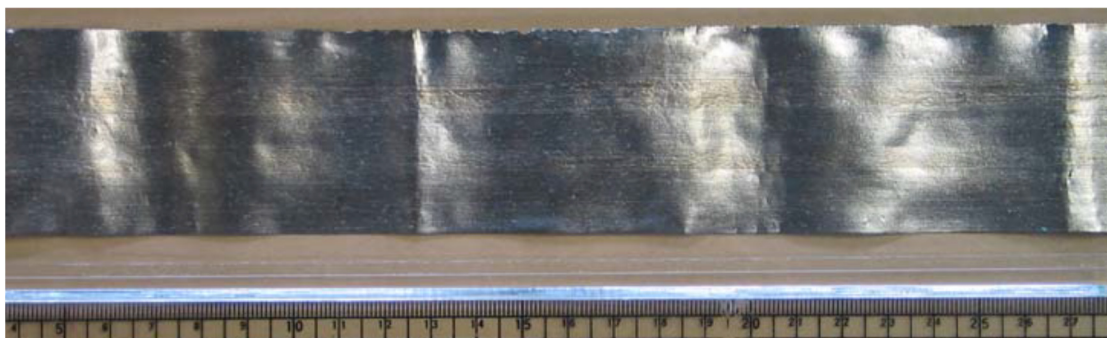
Por este motivo, ao final do processo de laminação a frio, a folha fina é submetida a um tratamento de têmpera β no qual a folha fina tem sua temperatura elevada entre 700 e 720 °C por 20 minutos e então é rapidamente resfriada, assim obtém-se grãos menores, equiaxiais e aleatoriamente orientados [10,31].

Por fim a folha fina de urânio é cortada nas dimensões de largura e comprimento para o encaixe no alvo tubular, que segundo o procedimento da ARGONE que também é seguida pelo IPEN, para alvos de 8 gramas a folha fina tem a especificação de $44 \pm 2 \times 76 \pm 2$ mm e para alvos de 16 gramas as dimensões são de $76 \pm 2 \times 88 \pm 2$ mm [18,30].

3.1.6 Lingotamento contínuo

A linha de pesquisa desenvolvida pela Coréia do Sul (Korea Atomic Energy Research Institute - KAERI) aborda o processo de produção de folhas finas de urânio metálico por lingotamento contínuo. Este método consiste em obter a folha fina diretamente durante o processo de fusão do urânio metálico vertendo o urânio no seu estado líquido em uma superfície circular móvel produzindo mais de 5 metros de folha fina com largura e espessura satisfatória (Figura 6) em um único processo [25,26].

Figura 6- Folha fina obtida pelo processo de lingotamento contínuo



Fonte: KIM, K. H. (2013) [25]

Este processo elimina a necessidade de produzir, inspecionar e cortar tabletes, elimina as laminações a frio e a quente e conseqüentemente elimina a necessidade de tratamento térmico. Sendo, portanto, um processo mais rápido e economicamente mais atraente. Entretanto, não é tão simples de ser executado, e por enquanto ainda produz folhas finas com irregularidades superficiais como o aparecimento de rugas e buracos na folha de urânio, além de variações de espessura. Tais imperfeições têm impedido a qualificação desse tipo de folhas finas para uso comercial [25,26].

3.1.7 Aplicação da barreira de fissão

Ao final do processo de fabricação de folhas finas de urânio metálico, cada uma das folhas produzidas tem suas dimensões de largura, comprimento e espessura obtidas, sua massa final medida e são devidamente identificadas, estando assim pronta, podendo finalmente ser montada em um alvo [18,30].

O primeiro passo para a montagem do alvo é a limpeza superficial da folha com ácido nítrico (HNO_3) por 5 minutos [18] para retirar a camada de óxido formada durante sua fabricação. A folha é submergida no ácido até que a sua superfície apresente uma coloração metálica clara.

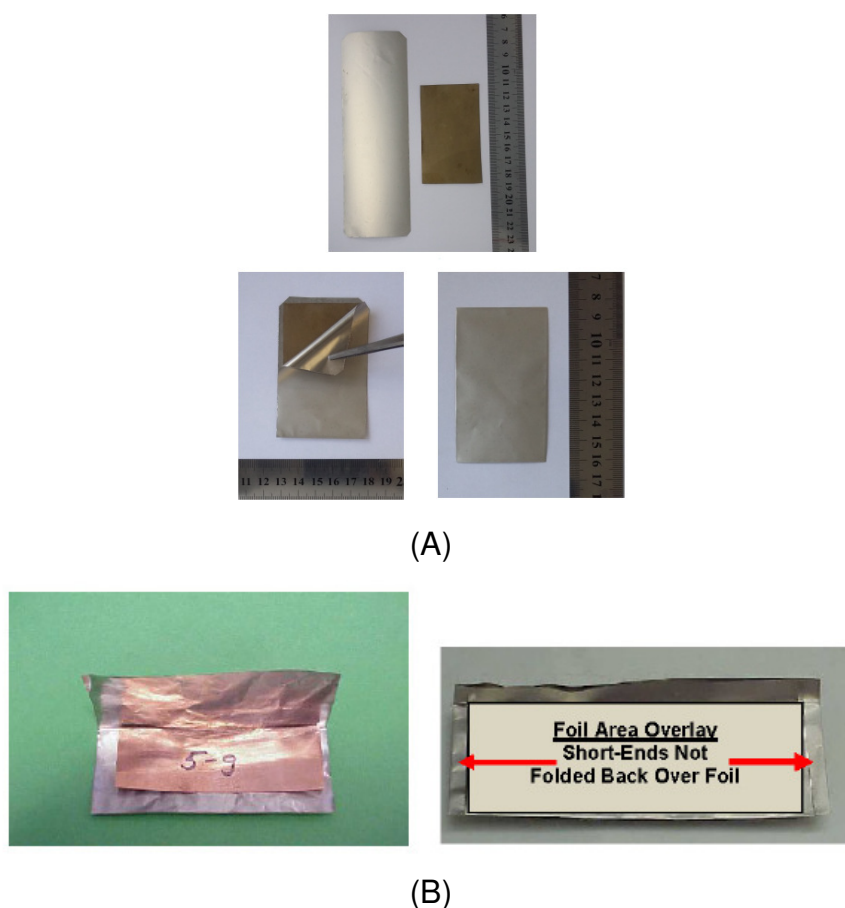
A folha fina de urânio metálico, em seqüência, precisa ser envolvida em uma folha de níquel antes de ser montada no alvo, diversos processos na literatura já demonstraram esta etapa incluindo o IPEN (Figura 7 A) [18] que corta a folha antecipadamente no tamanho da folha fina de urânio metálico deixando dois milímetros adicionais nas laterais de modo que, uma vez dobrada, envolva inteiramente as superfícies do material, o ANL (Figura 7 B) [21,30] que primeiro dobra a folha de níquel sobre o urânio e depois recorta as partes sobressalentes do embrulho, e outros países como o Chile [9,32], e a Indonésia [23].

Isto deve ser feito porque os primeiros testes de tratamento pós irradiação destes alvos mostraram que, durante o processo de irradiação, os fragmentos de fissão do urânio acabam se unindo por interdifusão com o invólucro do alvo, formando uma união que impossibilita a desmontagem do alvo e extração do urânio. As tentativas de evitar este problema incluíram a formação de uma fina camada de óxido nas paredes do tubo de alumínio, mas estas também não tiveram êxito, inclusive aumentando a interdifusão entre os materiais. Em seguida, foi sugerido a

utilização de uma barreira de outro metal colocado entre o urânio e a parede do alvo. Esta barreira deve obedecer aos requisitos de ser facilmente dissolúvel, não interferir na recuperação e purificação do molibdênio, e ter baixa seção de choque para nêutrons térmicos, a fim de não interferir durante o processo de irradiação. Os materiais que melhor se adequam a estes parâmetros para a rota de dissolução ácida são: Níquel, Ferro e Cobre. E para dissolução alcalina o zinco. Contudo, apesar de todas as barreiras resultarem na extração de molibdênio com alta pureza, o processo com cobre precisa de etapas extras de purificação devido a dificuldades de se extrair o ^{64}Cu que se forma durante sua irradiação [7,8,33].

A literatura diz que uma barreira de espessura de 7 a 10 μm é o suficiente para impedir que ocorra a interdifusão entre os materiais [33].

Figura 7- Envolvimento da folha fina de urânio metálico; (A) IPEN; (B) ANL



Fonte: [A] SOUZA, J. A. B (2018) [18]; [B] VANDERGRIFT, G.F. et al (2016) [30]

Apesar do uso da folha fina de níquel ser uma solução efetiva conforme a literatura, algumas destas pesquisas [7,30,33] mencionam a utilização da técnica de eletrodeposição de níquel para substituir a montagem mecânica. A publicação de Lisboa e colaboradores [34], cita que o uso do processo de eletrodeposição resolve certos “detalhes técnicos” que podem ocorrer com o uso da folha fina. Enquanto a pesquisa de SOUZA (2018) [18] mostrou que a folha de níquel pode se romper durante o processo de montagem do alvo como mostra a Figura 8.

Figura 8- Rasgo na folha fina de níquel



Fonte: SOUZA, J. A. B (2018) [18]

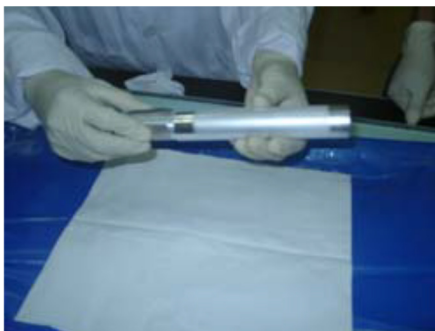
3.1.8 Montagem do alvo

Após a devida limpeza e colocação da barreira de fissão o conjunto U-Ni pode ser montado no invólucro tubular de alumínio. Este invólucro consiste em dois tubos de alumínio concêntricos, um externo e outro interno, neste segundo é usinado um rebaixo sobre sua superfície externa no qual o conjunto é acomodado e moldado manualmente sobre a circunferência do tubo. Então, o tubo interno juntamente com o conjunto U-Ni é deslizado para dentro do tubo externo para o fechamento do alvo [23].

Esta etapa é considerada a operação mais importante e delicada de todo o processo de montagem do alvo [18]. Isto porque o alvo precisa ser montado com o mínimo de folga possível. Para isto, o rebaixo do tubo interno é feito de modo que sua profundidade seja um pouco menor do que a maior espessura obtida do conjunto U-Ni sendo assim, é utilizado a soma das distancias de espaço livre entre os tubos e profundidade do rebaixo deixando uma folga de montagem mínima de 50 μm para possibilitar o fácil deslizamento do tubo interno para o interior do tubo

externo. Ainda assim, com uma folga tão pequena e com um processo de encaixe manual, foi reportado na literatura problemas e dificuldades no momento do fechamento dos alvos [18,21].

Figura 9- Montagem do tubo interno dentro do tubo externo para fechamento do alvo



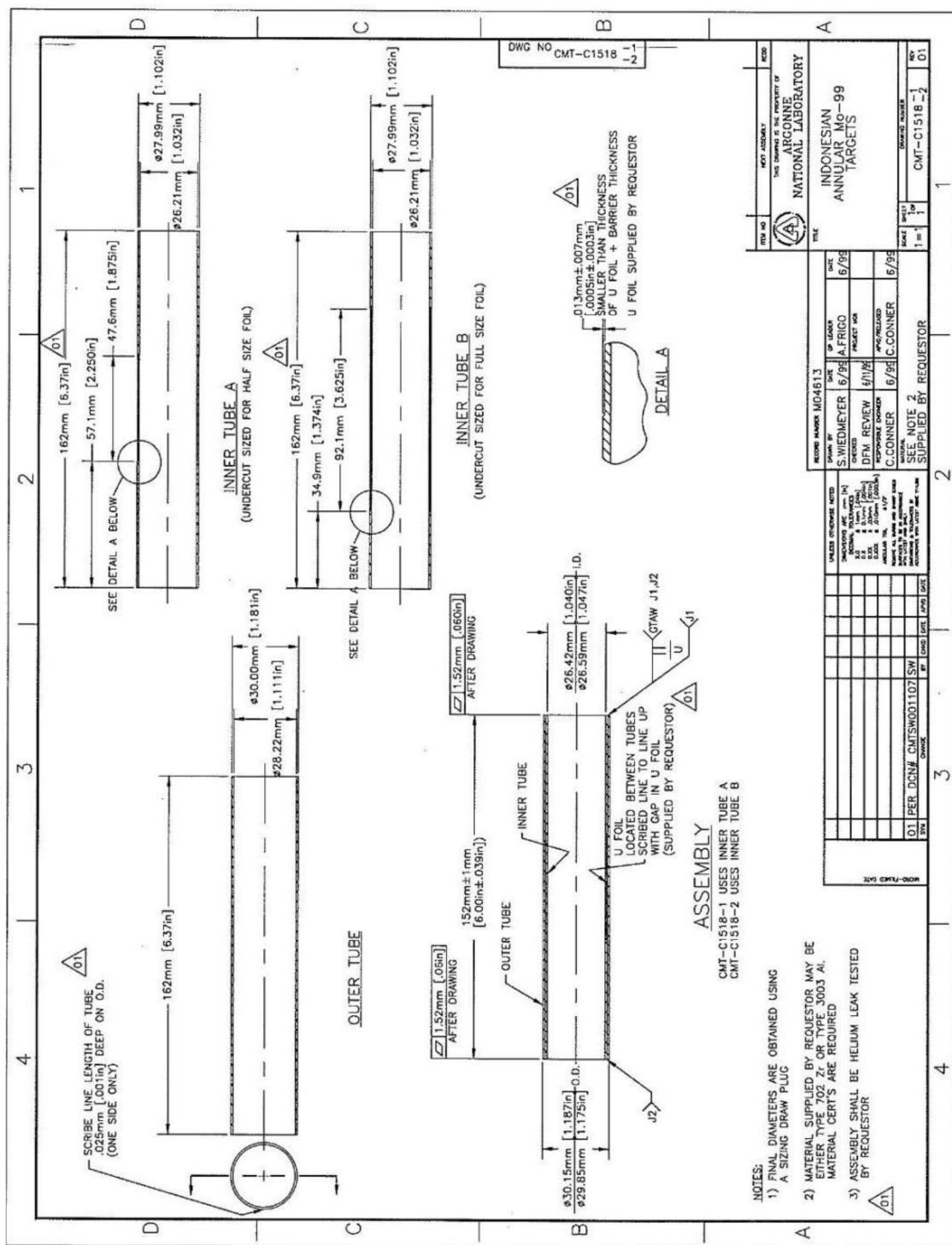
Fonte: BRIYATMOKO, G.F. et al (2006) [23]

Este tipo de montagem foi primeiramente descrito no trabalho de Briyatmoko e colaboradores na Figura 9, que mostra o momento do encaixe do tubo interno com o conjunto U-Ni dentro do tubo externo [23]. Posteriormente, essa operação de montagem foi também descrita por Wiencek e colaboradores [21] e J.R. Lisboa [8]. Em 2013, Hoyer [35] mostrou em seu trabalho um modelo das dimensões dos tubos de um alvo utilizado pela ANL (Figura 10), sendo este utilizado até os dias atuais [30], inclusive pelo IPEN [18].

3.1.9 Consolidação

Depois de montado o alvo parte para o processo de consolidação. Esta etapa tem como objetivo deformar mecanicamente o tubo de alumínio de modo que a folga de montagem entre os tubos seja eliminada e que seja obtido uma quantidade reduzida de gaps de ar dentro do tubo. Este processo é feito para atingir duas finalidades. A primeira, é a de tornar fixo o posicionamento dos elementos do alvo, garantido que a folha não se mova ou saia do rebaixo e que os tubos não girem ou sejam deslizados um para fora do outro. A segunda, e mais importante, é prover a melhor transferência térmica possível dentro do alvo, garantindo que o contato mecânico entre o núcleo do alvo e seu invólucro e impedindo que o calor precise ser transferido pelos gaps de ar que possuem maior resistência térmica.

Figura 10- Alvo do Argonne National Laboratory com dimensões e tolerâncias



Fonte: HOYER, A. (2013) [35]

Deste modo garante-se que o calor gerado durante o processo de fissão possa ser devidamente dissipado pelo corpo do alvo até que ele possa ser extraído

pelo sistema de refrigeração do reator, evitando um sobreaquecimento do alvo que pode aceder os limites operacionais do reator [23,35].

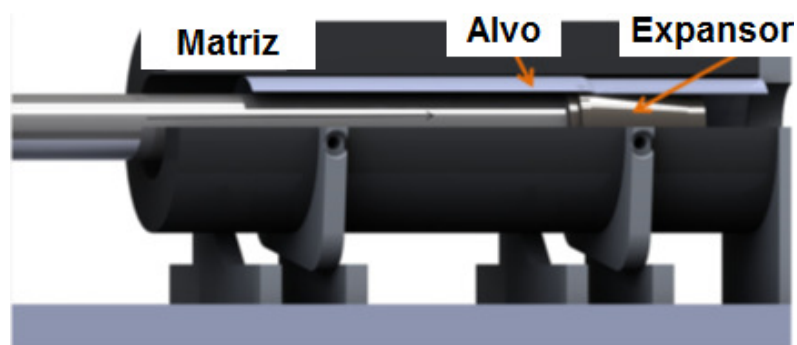
Existem na literatura dois meios principais para se realizar este processo de deformação [30]. Em ambos é preciso exercer uma pressão no interior do cilindro interno para que este seja plasticamente deformado de dentro para fora, expandindo-se e sendo pressionado contra o cilindro externo. Para que o cilindro externo não sofra grandes deformações plásticas, o alvo, antes de ser expandido, é condicionado dentro de uma matriz de aço cujo interior possui um formato circular com um diâmetro 0.3 mm maior que o diâmetro externo do tubo externo [35,36]. Deste modo a deformação plástica do tubo interno é maior do que a do tubo externo como mostra o trabalho de Briyatmoko e colaboradores [23] que obteve valores de deformação plástica de 1,194% e, 0,269% respectivamente.

A diferença entre os métodos de consolidação se dá pelo modo de aplicação da força expansiva no interior do tubo.

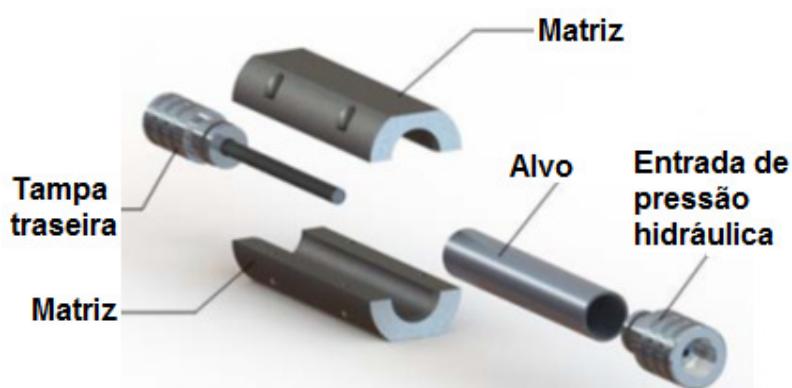
O primeiro método desenvolvido foi o de consolidação por tração ou “draw plug”(Figura 11 A). Neste, a expansão do tubo interno é feita ao se forçar, em seu interior, a passagem de um plugue de aço com diâmetro um pouco maior que seu o diâmetro interno, o mecanismo de tração pode ser um pistão hidráulico [30,35], ou utilizando-se um fuso de rosca [18,36]. Este método, principalmente o que utiliza o fuso de rosca, é mais simples de se desenvolver. Porém, tem a desvantagem de causar irregularidades e danos na superfície interna do alvo, e por isso precisar de lubrificação adequada [35].

O segundo método é o de hidroconformação (Figura 11 B). Neste, é injetado um fluido sob alta pressão no interior do tubo interno, causando sua expansão. A pesquisa da ANL [30], mostrou que para que uma pressão hidráulica de 36 Mpa é suficiente para promover a expansão do tubo interno. Sua vantagem sobre o método anterior é que este aplica força radial diretamente sobre toda a superfície do cilindro e, portanto, não causa danos desnecessários a sua superfície. Porém também foi reportado que é possível que parte do fluido de compressão escape para dentro do alvo, causando um problema de contaminação.

Figura 11- Equipamento de consolidação (A) por tração; (B) por hidroconformação



(A)



(B)

Fonte: Adaptado de VANDERGRIFT, G.F. et al (2016) [30]

3.1.10 Selamento e acabamento

O último processo da produção de alvos tubulares é o selamento de suas extremidades, de modo a garantir a estanqueidade do alvo, isso serve para proteger o ambiente do reator dos gases de fissão do alvo que são gerados durante o processo de irradiação. Para este processo, duas técnicas de soldagem são estudadas na literatura: Tungsten Inert Gas (TIG) e Electron Beam Welding (EBW) [30].

Ambas as técnicas são consideradas difíceis de se executar. Mas, embora o uso do EBW seja mais recomendado caso o equipamento estiver disponível por produzir uma solda com menos defeitos de soldagem. A técnica de soldagem TIG também se mostrou eficaz em vedar os alvos de forma que possam passar por testes de vazamento e conter os produtos de fissão durante a irradiação [30]. O Alvo soldado passa por um teste de estanqueidade de líquido penetrante.

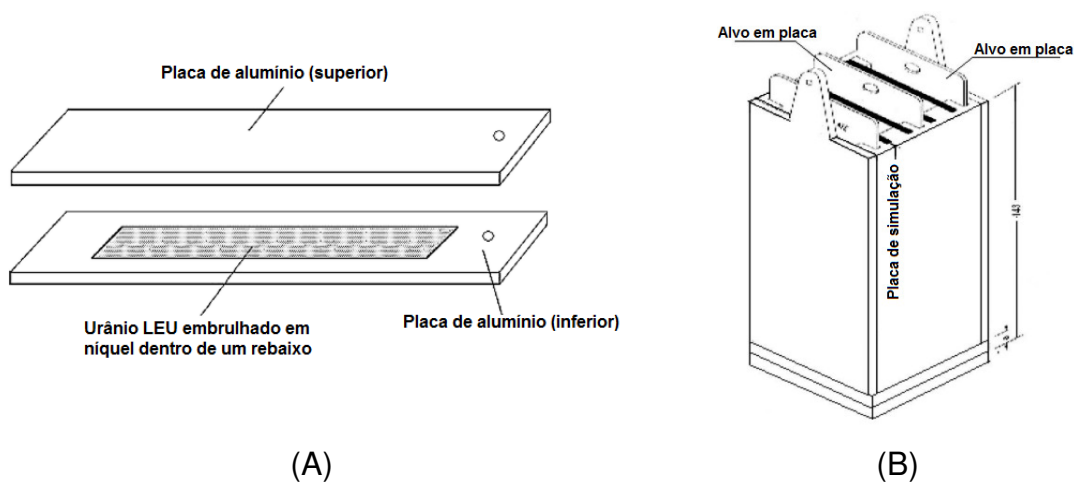
Por fim, o alvo tem as pontas usinadas para dar acabamento final é radiografado e embalado. Depois, é colocado em um container de transporte [18], estando pronto para ser encaminhado para o reator.

3.1.11 Outras técnicas

O Instituto do paquistânês de ciência e tecnologia nuclear (PINS-TECH) pesquisa a possibilidade de se produzir o ^{99}Mo substituindo o desenho do alvo anular do ANL para a geometria de placa, devido à sua maior simplicidade. Com o objetivo de atender às demandas de seu país, foram realizadas análises neutrônica, térmica e hidráulica para a produção de 100 Ci de ^{99}Mo utilizando alvos de chapas laminadas contendo LEU.

O alvo também utiliza folhas finas de urânio metálico LEU com 125 μm de espessura envolvido em níquel, porém, o invólucro de alumínio tem o formato de placas com dimensões de 160 x 60 x 1 mm sendo uma placa superior e outra inferior com o rebaixo para acomodação da folha fina. A Figura 12 ilustração da montagem de uma placa e de um alvo feito para o reator paquistânês (Pakistan Atomic Research Reactor 1 - PARR-1). Os testes mostraram que é possível montar alvos com até três folhas de urânio com boa margem de dissipação térmica, podendo ser adotados com segurança para o projeto de produção de ^{99}Mo [24].

Figura 12- (A) Alvo com geometria de placa; (B) Conjunto de placas para o reator PARR-1



Autor: Adaptado de MUSHTAQ, A. et. All [24]

3.2 Eletrodeposição de níquel

3.2.1 Processo

A eletrodeposição é um meio de fornecer a um material um revestimento fino de um metal que tenha propriedades superiores à do substrato. Possibilitando, por exemplo, o emprego de um substrato mais barato ou mais resistente do que poderia ser utilizado e ainda conseguir uma boa resistência à corrosão aplicando um revestimento eletrodepositado adequado. O níquel é um dos metais típicos dos que podem ser incluídos na categoria acima [37].

O processo de eletrodeposição de níquel já é bem estabelecido na literatura, tendo em vista que os primeiros estudos utilizando este processo apareceram em 1837 [38]. E hoje, é amplamente utilizado comercialmente para fins decorativos e de proteção contra corrosão de equipamentos e ferramentas [37].

Esse método eletroquímico consiste em se aplicar uma diferença de potencial elétrico contínuo entre um eletrodo de níquel que será dissolvido (ânodo-polo positivo) e a peça a ser eletrodepositada (cátodo-polo negativo) na qual uma camada de níquel se forma. Ambos submersos em uma solução contendo sais inorgânicos de níquel que fornece os íons e a condutividade necessária para o processo eletroquímico ocorrer [39].

Quando sais de níquel são dissolvidos em água, o níquel fica em solução como um íon bivalente, carregado positivamente (Ni^{2+}). Com a presença de um potencial elétrico, estes íons reagem com dois elétrons ($2e^-$) no cátodo e são convertidos (reduzidos) em níquel metálico (Ni^0). Enquanto que o inverso ocorre no ânodo onde o níquel metálico se dissolve (é oxidado) para formar mais íons de níquel [39]. A reação eletroquímica em sua forma mais simples é dada pela Equação 2:



3.2.2 Solução de Watts

Das soluções banho de níquel, a mais conhecida foi descrita por Watts em 1916. Esta solução acabou substituindo todas as outras que estavam em uso até aquele momento. Esta solução continua a ser até o presente momento a base da maioria dos processos de eletrodeposição decorativos e de aplicações de engenharia. Pode ser operado a temperaturas elevadas e é capaz de ser usado com altas densidades de corrente [37-40].

Os principais constituintes do banho de Watts são [40]:

- Sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): disponível em formas comercialmente puras, é relativamente barato e é a principal fonte de íons de níquel em solução. Uma alta concentração de sulfato de níquel é usada quando altas densidades de corrente são necessárias.

Concentração típica: 225 a 400 g/L

- O cloreto de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): serve principalmente para melhorar a corrosão do ânodo, mas também aumenta a condutividade e a uniformidade da espessura do revestimento. Quantidades excessivas de cloreto aumentam a corrosividade da solução e a tensão interna dos depósitos.

Concentração típica: 30 a 60 g/L

- O ácido bórico (H_3BO_3) é usado em soluções de revestimento de níquel para fins de tamponamento para manter o pH do cátodo próximo de 4,0.

Concentração típica: 30 a 45 g/L

- Agentes molhantes ou surfactantes: são componente orgânicos cuja função é diminuir a tensão superficial da solução de revestimento, de modo que as bolhas de ar e hidrogênio não se prendam às partes que estão sendo depositadas.

3.2.3 Lei de Faraday para deposição de níquel

A quantidade de níquel depositada no cátodo e a quantidade dissolvida no ânodo são diretamente proporcionais ao produto da corrente e do tempo e podem ser calculadas a partir da expressão mostrada pela Equação 3:

$$m = 1,095 \times a \cdot I \cdot t \quad (3)$$

Onde:

m: é a quantidade de níquel depositada em gramas (g)

I: é a corrente que flui através do tanque de galvanização em ampères (A),

t: é o tempo que a corrente flui em horas (h)

a: é a eficiência de corrente, que pode variar de 90% a 97% dependendo das condições do banho, um valor médio de 95,5% pode ser utilizado quando não se faz necessário valores muito precisos.

1,095: é a constante de proporcionalidade para o níquel obtida ao dividir seu peso atômico ($M=58,69$) pelo número de elétrons na reação eletroquímica ($n=2$) e pela constante de Faraday ($F=26,799 \text{ Ah}$) conforme a Equação (4).

$$\text{Constante de proporcionalidade} = M/nF \quad (4)$$

A espessura da camada de níquel formada, pode ser estimada dividindo a Equação 3 pelo produto da densidade do níquel ($d= 8.907 \text{ g/cm}^3$) e a área a ser eletrodepositada A (em cm^2) e depois multiplicar o resultado por 100 para se obter o valor em micrometros, como mostra a Equação 5.

$$s = \frac{m \cdot 100}{d \cdot A} = \frac{109,5 \cdot a \cdot I \cdot t}{8,097 \cdot A} = \frac{12,294 \cdot a \cdot I \cdot t}{A} \quad (5)$$

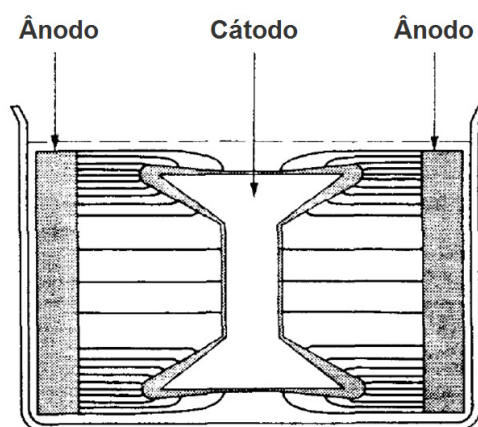
A relação I / A é conhecida como densidade de corrente, sendo assim, a Equação 5 mostra que a espessura do revestimento depende basicamente da densidade de corrente aplicada e do tempo [38].

Contudo a quantidade real de metal que se deposita na superfície de qualquer objeto dentro do banho é proporcional à corrente que atinge a sua superfície.

Áreas recuadas ou “ocultas” na superfície recebem menos corrente e, conseqüentemente, a taxa de deposição de metal na área recuada é menor do que em pontos que se projetam para fora da superfície (Figura 13) [38,39].

A espessura do depósito no cátodo e a distribuição do revestimento podem ser controladas pela colocação e posicionamento adequado das peças na solução e pelo uso de ânodos auxiliares. As peças podem ser projetadas para minimizar este tipo de problemas, ou pode até ser necessário depositar mais níquel do que o especificado para atender a um requisito de espessura mínima em um artigo específico [38,39].

Figura 13- Diferença de espessura causada pela geometria da peça



Autor: DIBARI George A. (1999) [39]

Cálculos mais específicos sobre o comportamento do crescimento da camada de níquel durante a eletrodeposição, que levam em consideração a distribuição de densidade de corrente em todo o banho eletroquímico, são mais complexos, mas podem ser executados com o auxílio de softwares de simulação. O COMSOL Multiphysics® [41]

Por se tratar de sistemas com geometria complexa, a determinação analítica do comportamento da reação utilizando equações diferenciais se torna inviável, pois a manipulação matemática necessária para isso se torna muito complexa [42]. Por este motivo, o COMSOL Multiphysics recorre ao método de cálculo numérico de elementos finitos (MEF).

O MEF consiste em discretizar a geometria do sistema dividindo-o em um número finito de elementos com formas geométricas mais simples tais como quadriláteros ou triângulos. O conjunto de todos os elementos que compõem o sistema, formando um “mosaico”, é chamado de malha enquanto que os vértices de cada elemento são chamados de nós [43]. O COMSOL Multiphysics oferece a opção de estudar o sistema com malhas que se adaptam a mudança de geometria que ocorre com o crescimento da camada eletrodepositada ou com a dissolução do ânodo [44].

Com o modelo discretizado em elementos que podem ser prontamente entendidos. O sistema é convertido a uma série de equações lineares interdependentes que, apesar da grande quantidade, são mais fáceis de serem calculadas computacionalmente. Deste modo, levando em consideração as equações químicas ou físicas que regem o processo e as condições de contorno do sistema, o comportamento de cada elemento é calculado individualmente. Por fim, o sistema original destes elementos individuais é reconstruído e seu comportamento geral pode ser estudado [42,43,45].

O COMSOL Multiphysics pode utilizar modelos que utilizam a equação de Nernst-Planck [46-48] para acompanhar a deformação do eletrodo durante o processo de eletrodeposição. Nesse modelo presume-se que a deposição no cátodo e a dissolução no ânodo ocorram com um rendimento de corrente de 100%, o que significa que o modelo não inclui possíveis reações colaterais concorrentes. Durante o processo, surgem diferenças na densidade de eletrólitos na célula fechada, proporcionando maior densidade no ânodo em comparação com o cátodo. Isso pode induzir a livre convecção de íons na célula. Sob as condições modeladas, no entanto, as variações na composição são pequenas e, portanto, é possível negligenciar a convecção livre.

O processo é dependente do tempo, porque a superfície do cátodo se altera à medida que o processo de deposição ocorre. O modelo é definido pelos balanços de materiais dos íons envolvidos (níquel, Ni^{2+} e sulfato, SO_4^{2-}) e pela condição de eletroneutralidade. Isso fornece três incógnitas e três equações de modelo. As variáveis dependentes são a concentração de íons de níquel, concentração de íons sulfato e potenciais iônicos. As variáveis adicionais são necessárias para acompanhar a alteração das superfícies dos eletrodos durante processo.

Neste tipo de modelagem o fluxo para cada um dos íons no eletrólito é dado pela equação de Nernst-Planck(6).

$$\mathbf{N}_i = -D_i \nabla c_i - z_i \cdot u_i \cdot F \cdot c_i \cdot \nabla \varphi_i \quad (6)$$

Onde \mathbf{N}_i denota o vetor de transporte ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$), D_i o coeficiente de difusão das os íons (m^2/s), c_i a concentração no eletrólito (mol / m^3), z_i a carga para as espécies iônicas, u_i a mobilidade das espécies carregadas ($\text{m}^2 /(\text{s} \cdot \text{J} \cdot \text{mol})$), F a constante de Faraday (As/mol) e φ_i o potencial no eletrólito (V). O balanço de concentração de materiais é expresso através da equação (7).

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_i = 0 \quad (7)$$

Para cada espécie. A condição de eletro neutralidade é dada pela equação (8).

$$\sum_i z_i \cdot c_i = 0 \quad (8)$$

As condições de contorno para o ânodo e o cátodo são dadas pela equação de Butler-Volmer para a deposição de Níquel.

Com isso a relação para a densidade de corrente local em função do potencial e da concentração de níquel é obtida através da equação (9) em função das potências e da concentração de níquel.

$$i_{ct} = i_0 \left(\exp\left(\frac{1,5F\eta}{RT}\right) - \frac{c_{\text{Ni}^{2+}}}{c_{\text{Ni}^{2+},\text{ref}}} \exp\left(\frac{0,5F\eta}{RT}\right) \right) \quad (9)$$

Onde η denota o sobre-potencial do eletrodo, definido pela equação (10)

$$\eta = \varphi_{s,0} - \varphi_l - \Delta\varphi_{\text{eq}} \quad (10)$$

Onde $\varphi_{s,0}$ denota o potencial eletrônico do respectivo eletrodo.

Deste modo, condição para o cátodo e para o ânodo são descritas pelas equações (11) e (12).

$$N_{Ni^{2+}} \cdot n = -\frac{i_0}{2F} \left(\exp \left(\frac{1,5F(\varphi_{s,cat} - \varphi_1 - \Delta\varphi_{eq})}{RT} \right) - \frac{c_{Ni^{2+}}}{c_{Ni^{2+},ref}} \exp \left(\frac{0,5F(\varphi_{s,cat} - \varphi_1 - \Delta\varphi_{eq})}{RT} \right) \right) \quad (11)$$

$$N_{Ni^{2+}} \cdot n = -\frac{i_0}{2F} \left(\exp \left(\frac{1,5F(\varphi_{s,an} - \varphi_1 - \Delta\varphi_{eq})}{RT} \right) - \frac{c_{Ni^{2+}}}{c_{Ni^{2+},ref}} \exp \left(\frac{0,5F(\varphi_{s,an} - \varphi_1 - \Delta\varphi_{eq})}{RT} \right) \right) \quad (12)$$

Onde n denota o vetor normal até o limite.

Enquanto isso todos os outros limites da simulação, que não são considerados eletrodos, são considerados isolantes e são tratados a partir da equação (13). O mesmo se aplicando para o sulfato em todos os lugares conforme a equação (14).

$$N_{Ni^{2+}} \cdot n = 0 \quad (13)$$

$$N_{SO_4^{2-}} \cdot n = 0 \quad (14)$$

Configurando estas equações e os parâmetros constantes disponíveis na interface de distribuição. A interface de geometria deformada controla a deformação da malha formada à medida que ocorrem a dissolução e a eletrodeposição. Assim, chega-se ao desenvolvimento da camada depositada.

3.2.4 Preparação do substrato e aderência da camada

Na eletrodeposição, um alto grau de aderência entre o depósito e o substrato é crítico em todas as aplicações. Sob condições favoráveis, os átomos do metal eletrodepositado se alinham em oposição aos átomos do substrato e são mantidos na superfície por forças inter-atômicas que resultam na formação de ligações metálicas, covalentes, iônicas, polares ou outros tipos. A aderência perfeita é obtida quando a força de ligação é maior do que a força elástica do componente mais

fraco, isto é, ao medir a aderência por meio de um teste quantitativo, a falha não ocorre na interface, mas no depósito ou no substrato [38].

Na eletrodeposição comercial, uma boa aderência é obtida por meio de métodos adequados de preparação da superfície. Para isso, dois processos são de extrema importância para se obter uma boa aderência da camada depositada, a primeira é a limpeza da superfície que é feita para remover óxidos, óleos e contaminantes em geral. Em segundo o processo de preparação da superfície do material que receberá a eletrodeposição [40].

A literatura sobre preparação de superfícies apresenta um grande número de técnicas que são utilizadas dependendo da finalidade da peça e dos materiais que serão utilizados como substrato e depósito [37,40].

Os métodos específicos de preparação de urânio para eletrodeposição de níquel serão melhor descritos no próximo tópico deste texto.

3.2.5 Outros fatores considerados

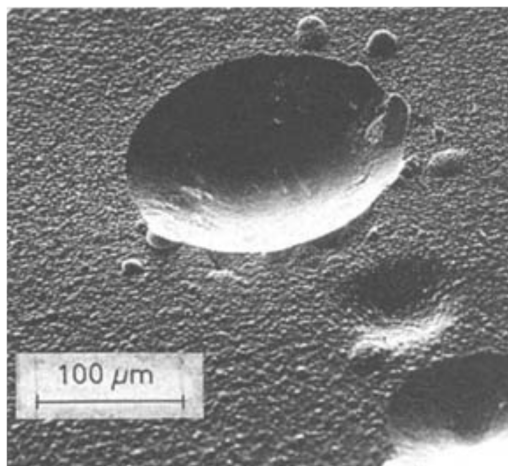
Além dos citados anteriormente, alguns outros fatores precisam ser levados em consideração neste tipo de processo para proporcionar uma deposição contínua, uniforme e sem defeitos.

A temperatura do banho, por exemplo, deve estar idealmente entre 44 e 66 °C [40]. Aumentando a temperatura da solução para cerca de 55 °C faz com que a dureza e a resistência à tração atinjam valores mínimos, enquanto a porcentagem de alongamento é maximizada nessa temperatura [38].

O pH do banho precisa ser controlado (pelo ácido bórico) para permanecer em uma faixa satisfatória de 3,0 a 5,0. No entanto, conforme é feita a utilização do banho, a evolução de hidrogênio durante o processo acaba aumentando o pH da solução, o que, conseqüentemente, aumenta a possibilidade de deposição de hidróxidos de níquel no substrato provocando aspereza e porosidade [37].

O banho também precisa de agitação. Podendo ser mecânica ou por injeção de ar, uma agitação adequada pode aumentar a velocidade do processo de eletrodeposição e evitar o acúmulo de bolhas de gás na superfície do eletrodo, que bloqueiam a passagem do material a ser depositado e acaba deixando reentrâncias na camada depositada conforme mostrado na Figura 14 [37].

Figura 14- Reentrância na camada causada por bolhas de hidrogênio



Autor: DENNIS, J.K. et al (1993) [37]

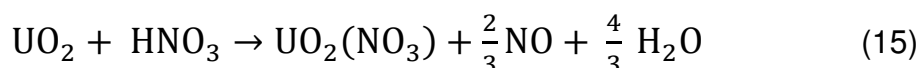
3.3 Ativação e eletrodeposição de níquel sobre urânio

Acredita-se que o uso do processo de eletrodeposição de barreiras de fissão sobre as folhas de urânio deve tornar a preparação do alvo mais simples e econômica [7].

A literatura disponível na área de preparação de superfície de urânio para deposição de níquel ou outro metal sobre urânio metálico é relativamente grande. Porém, antes de ser cogitada a ideia de seu uso para produção de alvos, a finalidade destes trabalhos, em sua maioria, era a produção de camadas de proteção contra oxidação [49-55]. Contudo, todos os trabalhos nesta área concordam em um ponto, exaltando o fato de que a preparação da peça a ser recoberta chega a ser mais importante do que a eletrodeposição em si.

Portanto, o processo completo de eletrodeposição começa com a limpeza superficial de óleos ou gorduras da superfície da folha de urânio utilizando solventes orgânicos [56].

O segundo passo consiste em imergir a folha fina em ácido nítrico. O ácido nítrico é o reagente químico mais utilizado para dissolução de urânio, este reage com o óxido superficial de cor preta (UO_2) formando outros compostos solúveis e gasosos como mostra a equação (15) [57,58].



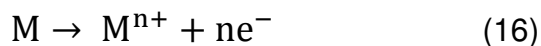
O urânio metálico fica na solução até que a camada de óxido que impossibilita a eletrodeposição sobre o material seja retirada revelando uma cor metálica na superfície da folha.

Depois de limpo e decapado, o passo seguinte consiste em ativar a superfície do urânio para receber a eletrodeposição. Como já dito anteriormente, para que a camada depositada tenha uma boa aderência, a superfície do urânio deve ser irregular o suficiente para que o níquel encontre pontos de ancoragem na superfície e possa se aderir mecanicamente ao material [49-55,59], prevenindo assim, sua descamação. Isto precisa ser feito porque a interface U-Ni não apresenta forte ligação metálica entre si pois o urânio se oxida muito rapidamente [7,57]. Portanto, vários meios de ativação de urânio foram estudados ao longo do tempo e de um modo geral, estes meios de ativação são a principal diferença entre os processos de eletrodeposição de níquel sobre urânio reportados na literatura. As soluções reportadas para estes processos de ativação de superfícies de urânio metálico estão apresentadas na Tabela 1.

Normalmente, esse processo de ativação é realizado com êxito tratando o urânio quimicamente em uma solução contendo íons de cloro provenientes de cloretos metálicos [49].

Isso porque o cloro é um ânion de um ácido forte, e muitos cátions metálicos exibem considerável solubilidade em soluções de cloreto. O cloreto é um ânion relativamente pequeno com alta difusividade e que interfere na passivação do metal. Também é considerado um contaminante indesejado no ponto de vista da corrosão, já que na presença de oxigênio, ou outro agente oxidante, favorece o surgimento de corrosão localizada por pites em metais. Sua reação é considerada de natureza auto-catalítica quando uma entrada na superfície do metal começa a crescer, as condições locais mudam para que o crescimento seja promovido.

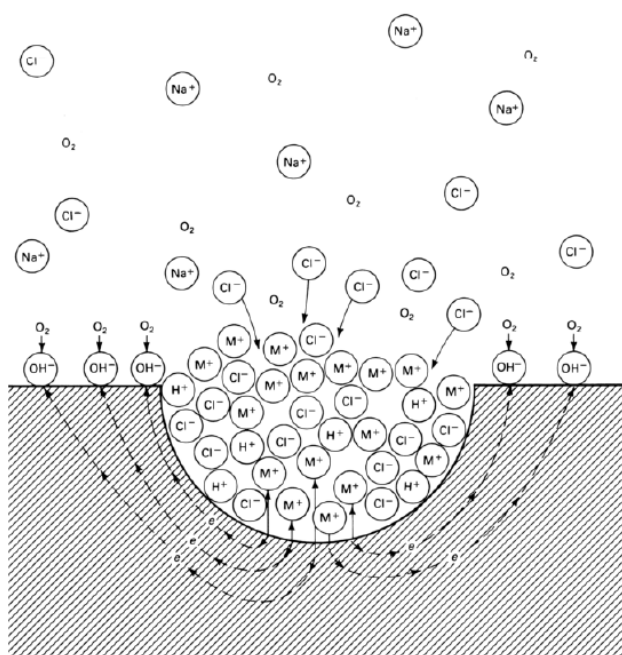
As reações eletroquímicas anódicas e catódicas desta reação se separam espacialmente durante o processo como mostra o exemplo da Figura 15 que ilustra um metal imerso em uma solução contendo cloreto de sódio (NaCl) na qual é possível ver que o metal no interior do pite é rapidamente dissolvido por causa da presença dos íons de cloro deixando o ambiente interno deste sistema enriquecido em cátions metálicos como resultado do processo de dissolução deste metal, como mostra a equação (16) e empobrecido de oxigênio que por sua vez precisa ser reduzido nas superfícies metálicas adjacentes [60].



Os estudos na literatura [59] feitos para ativações eletroquímicas testaram o uso dos ácidos sulfúrico (H_2SO_4), fosfórico (H_3PO_4) e nítrico (HNO_3), contudo, estes ácidos ou a combinação deles são geralmente utilizados para eletropolimento, pois apresentam íons grandes favorecendo uma corrosão uniforme do material. Utilizando um destes ácidos e sobre polarização anódica, o urânio sofre passivação ou são polidas tornando sua superfície brilhante e relativamente inativa, não se adequando para receber a camada de níquel [59,61,62].

Combinando cada um destes ácidos mencionados com ácido clorídrico (HCl) para o ácido nítrico acaba causando um excesso de pites sobre a superfície do material, quanto aos outros ácidos, o efeito de polimento muda para efeito de ativação e, assim, a superfície acaba com uma combinação de certas áreas polidas e outra ativadas permitindo assim uma eletrodeposição de níquel bem aderida na superfície do urânio metálico[49,63].

Figura 15- Exemplo do mecanismo de corrosão por pites em um metal imerso em solução de NaCl

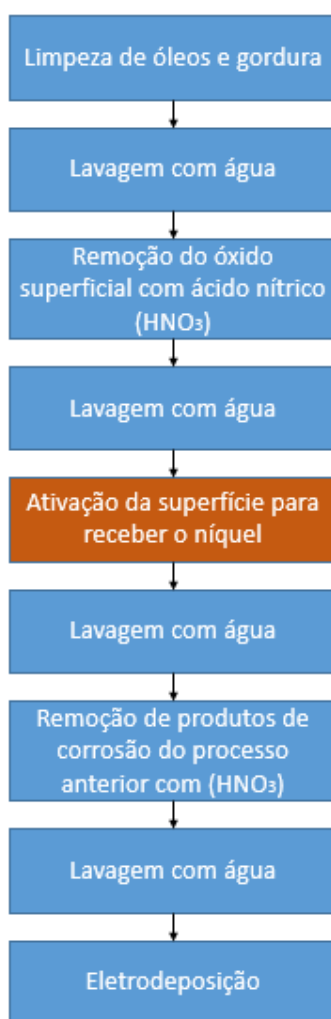


Fonte: ASM Handbook Volume 13^a [60]

Após sua ativação, por qualquer rota que seja, o urânio é limpo em água corrente e então é novamente imerso em ácido nítrico para, limpar os produtos de corrosão formados no processo anterior.

Em resumo, o processo genérico de eletrodeposição sugerido pela literatura pode ser visto no fluxograma mostrado na Figura 16.

Figura 16- Fluxograma do processo de limpeza e eletrodeposição de níquel em urânio



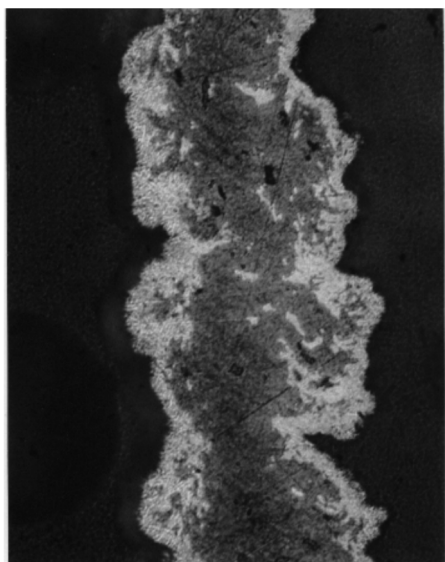
Fonte: Adaptado de VANDEGRIFT, G.F. (1997) [7]

Tabela 1- Métodos de ativação como descritos na literatura

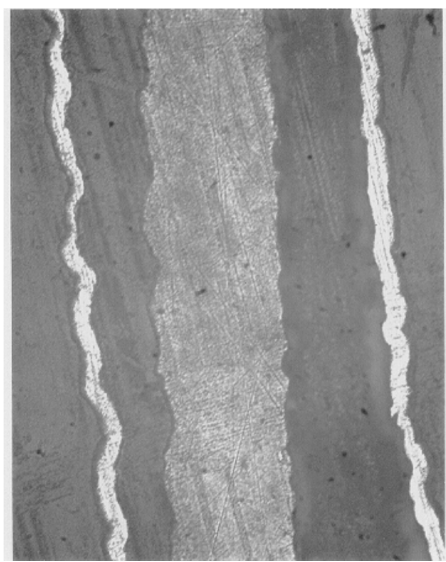
Referência	Solução	Concentração	Corrente	Tempo	Temperatura
[50]	H ₃ PO ₄ HCl	22 M 0.2 M	53mA/cm ²	10min	38
[49]	H ₃ PO ₄ HCl C ₂ HCl ₃ O ₂ HCl SnCl ₂ *2H ₂ O	85% 20 ml/L 125 g/L 20 ml/L 80g/L em álcool	80mA/cm ² 80mA/cm ² não utiliza	10min 15min 2 min	40 N/A 25
[59]	H ₃ PO ₄ HCl H ₂ SO ₄ HCl	5.4 M 0.26 M 6.0 M 0.32 M	N/A 59 mA/cm ²	N/A 4 min	N/A Ambiente
[51]	H ₃ PO ₄ HCl	1/1 agua 1/50 agua	80 mA/cm ²	10 min	Ambiente
[53]	C ₂ HCl ₃ O ₂ HCl	15 a 50 % 0.2 a 0.3 %	43 a 65mA/cm ²	3 a 10 min	50 a 60
[55]	H ₂ SO ₄ HCl	5 a 7 M 0.25 a 0.4 M	30 a 90mA/cm ²	3 a 10 min	25 a 50
[52]	NiCl ₂ *6H ₂ O HNO ₃	4.8 N 2.5 M	Não utiliza	50 a 60 seg	42
[54]	SnCl ₂ *2H ₂ O HNO ₃	25% 8%	Não utiliza	1.5 min	87
[64]	Apenas remoção de óxido com HNO ₃				

O problema encontrado com os procedimentos de ativação que antecedem a eletrodeposição, e a possibilidade de causar uma perda excessiva em massa de urânio o que leva a diminuir sua espessura, deixando a folha com uma espessura menor que os 112 μm especificados como apresentado na Figura 17 A. Porém, sem nenhum tratamento, a camada de níquel falha completamente em se aderir ao urânio (Figura 17 B) [56]. Para resolver este problema são confeccionadas folhas finas com 150 μm de espessura [7] de modo que a perda de urânio não exceda os limites mínimos de dimensões do alvo.

Figura 17- (A) Deposição de níquel sobre folha com tratamento excessivo; (B) folha sem tratamento



(A)

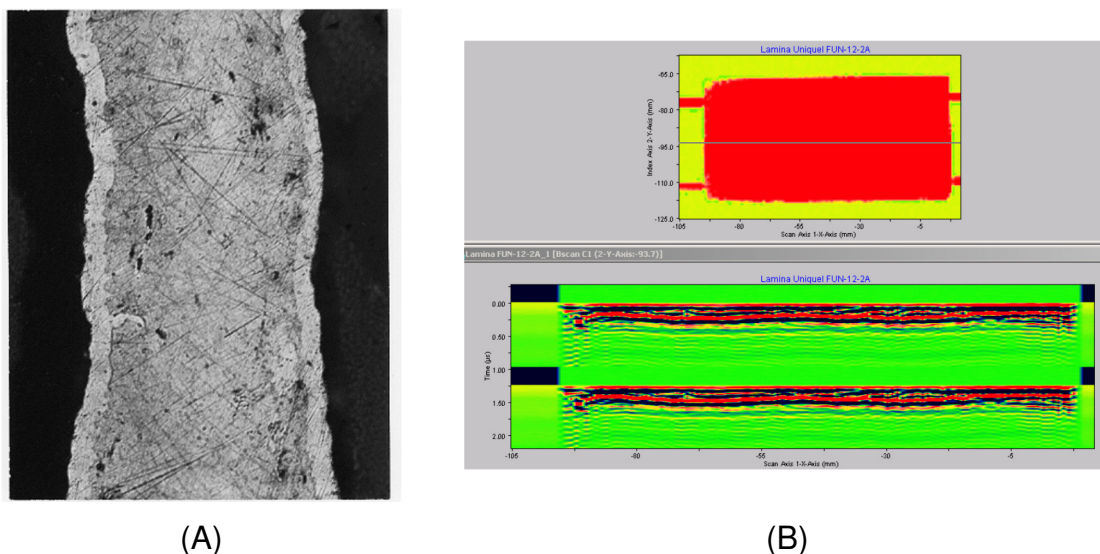


(B)

Fonte: SMAGA, J. A. (1997) [56]

Mas com a preparação correta, foi possível obter, no laboratório do ARGONE, uma deposição contínua e uniforme com espessura de 15 μm utilizando uma densidade de corrente de 32mA / cm^2 durante 25 minutos (Figura 18 A) [56]. Enquanto que, na Comisión Chilena de Energia Nuclear (CCHEN) uma espessura média de 32,3 μm foi obtida após 30 minutos de deposição e densidade de corrente de 60 mA/ cm^2 (Figura 18 B) [64].

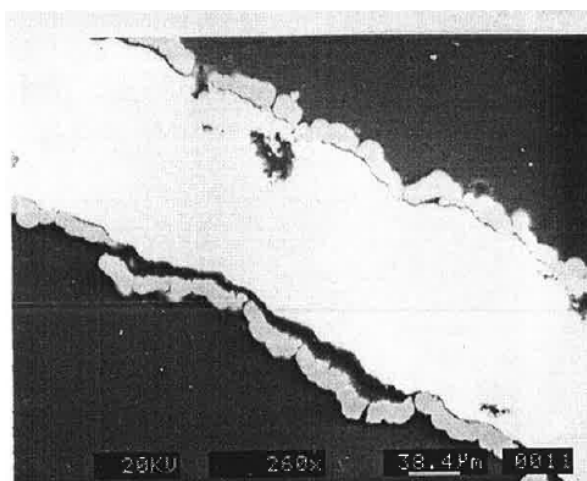
Figura 18- Resultado de deposição (A) ARGONE; (B) CCHEN



Fonte (A): SMAGA, J. A. (1997) [56]; (B): OLIVARES, L (2015) [64]

Outro problema relacionado a eletrodeposição é a sua possível separação do urânio ao ser moldada no formato do alvo durante sua montagem. Foi mostrado na pesquisa da ARGONE, que em testes utilizando eletrodeposição de Zinco ocorreu descamação da camada principalmente no lado interno da curvatura como mostrado na Figura 19. Foi afirmado por essa pesquisa que, apesar de que aderência da camada ser um fator importante, alguma separação da camada depositada da folha fina de urânio é aceitável, desde que a camada não caia da folha durante a sua moldagem sobre o alvo [7].

Figura 19-Descamação da camada de Zn na folha moldada



Fonte: VANDEGRIFT, G.F. (1997) [7]

Alvos tubulares de urânio com níquel e zinco eletrodepositados foram testados no reator da Indonésia Reaktor Serba Guna – Gerrit Augustinus Siwabessy (RSG-GAS). Estes alvos foram então irradiados a uma potência de 15 MW por aproximadamente 120 horas. O resultado deste teste mostrou que o desempenho geral dos alvos durante sua irradiação foi considerado bom, pois não houve evidência de problemas de transferência de calor durante o processo e todos os alvos puderam ser facilmente removidos, não indicando distorções mecânicas significativas durante a irradiação [36].

Após a irradiação, os alvos foram transportados para uma célula quente para desmontagem. A desmontagem foi realizada cortando as extremidades do alvo e depois fazendo um corte longitudinal no tubo externo para a extração do tubo interno e recuperação da folha de urânio [36]. Como resultado foi reportado que os alvos montados utilizando eletrodeposição de níquel tiveram uma melhor performance pois foram retirados sem mostrar nenhuma união com o invólucro enquanto os alvos contendo camadas de zinco demonstraram alguns pontos de união. Os alvos utilizando zinco como barreira de fissão, porém, obtiveram êxito em ser desmontada quando utilizados alvos anodizados [36].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Equipamentos desenvolvidos

Levando em consideração os problemas relacionados a montagem de alvos e a eletrodeposição de barreiras de níquel que foram relatados na literatura, foi planejado o desenvolvimento de dois protótipos de equipamento.

Como já citado anteriormente, é possível observar dois problemas práticos durante a montagem dos alvos anulares:

1. **Alvos de urânio com folha fina de níquel envolvida.** No momento da montagem desse alvo ocorre a introdução do conjunto do tubo interno, com a folha fina já montada, para dentro do tubo externo. Antes de proceder essa operação, a folha precisa ser conformada manualmente para não se deslocar ou sair de dentro do rebaixo. Caso contrário, a folha de níquel pode acabar sendo rasgada entre os tubos. Isso pode levar a danos que poderão não ser observadas com o alvo já fechado e que podem gerar problemas de interdifusão U-Al durante o processo de irradiação.
2. **Alvos com eletrodeposição de níquel.** Nesse processo, caso a niquelação ocorra antes da conformação, o problema surge com relação à potencial descamação da camada de níquel.

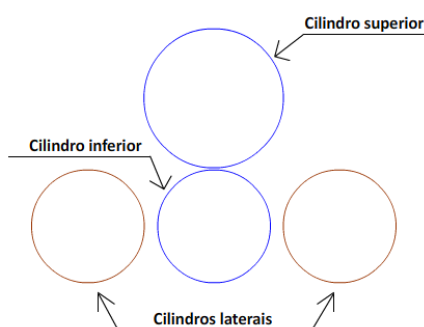
Para se evitarem esses problemas, propôs-se que não haveria mais o processo de envelopamento da folha de urânio com a folha fina de níquel, mas fazer a conformação da folha fina de urânio metálico em formato de semicírculo com um diâmetro ligeiramente menor que o diâmetro do rebaixo de acomodação no tubo interno antes de se executar o processo de eletrodeposição. Deste modo, a operação de montagem dos alvos precisaria apenas encaixar a folha no tubo interno para abraçar o alvo e permanecer fixada apenas pela sua força elástica. Ao mesmo tempo, por já estar no formato necessário, não seria preciso aplicar grandes esforços sobre a folha de níquel no momento da montagem, evitando assim, que a camada de níquel se solte do substrato.

4.1.1 Calandra

Para solucionar os problemas descritos acima foi projetado e desenvolvido uma calandra, que é um equipamento próprio para conformação de metais em formatos cilíndricos.

O sistema de calandragem funcionou utilizando quatro cilindros divididos em dois conjuntos, um conjunto vertical contendo os cilindros superior e inferior e outro horizontal sendo os cilindros laterais como mostrado na Figura 20, que também ilustra sua posição inicial no processo.

Figura 20- Cilindros da calandra

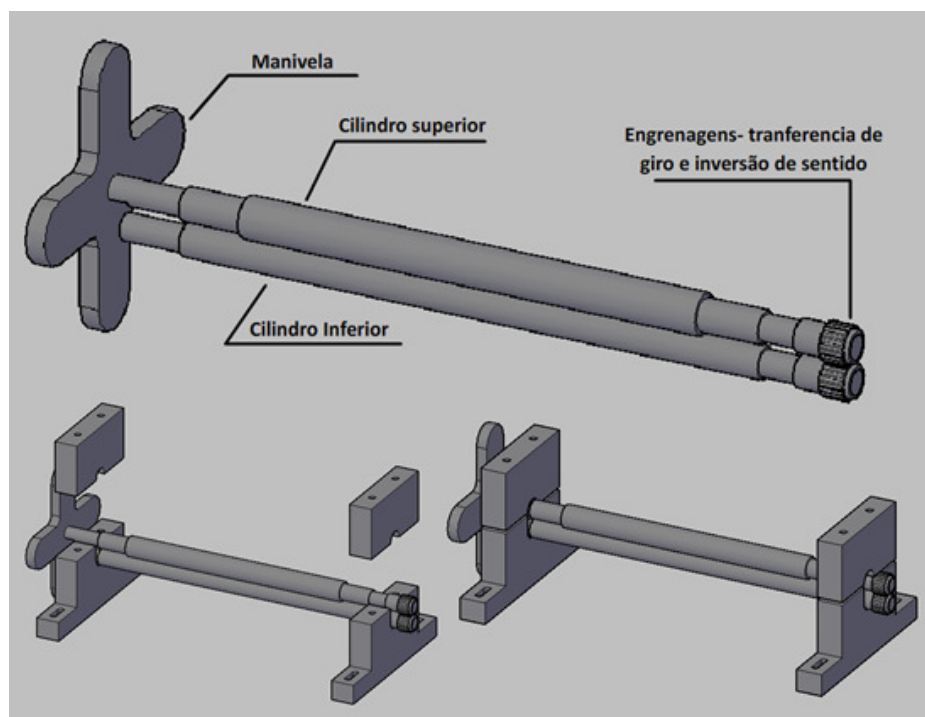


Fonte: Autor da dissertação

O projeto da calandra desenvolvida é capaz de executar os movimentos do processo de calandragem descrito anteriormente, isto é, deve possuir um mecanismo para girar os cilindros verticais e promover a movimentação dos cilindros laterais. Para isto os sistemas que movimentam os conjuntos foram projetados separadamente e depois unidos em um único equipamento.

Para o conjunto vertical, foi projetado um sistema manual que, ao girar uma manivela acoplada ao cilindro superior, esse movimento faz com que seja transferido para o cilindro inferior por meio de um conjunto de engrenagens que também inverte seu sentido de rotação assim como mostra a Figura 21, este mecanismo é fixado em dois apoios que mantêm os cilindros próximos e livres para girar.

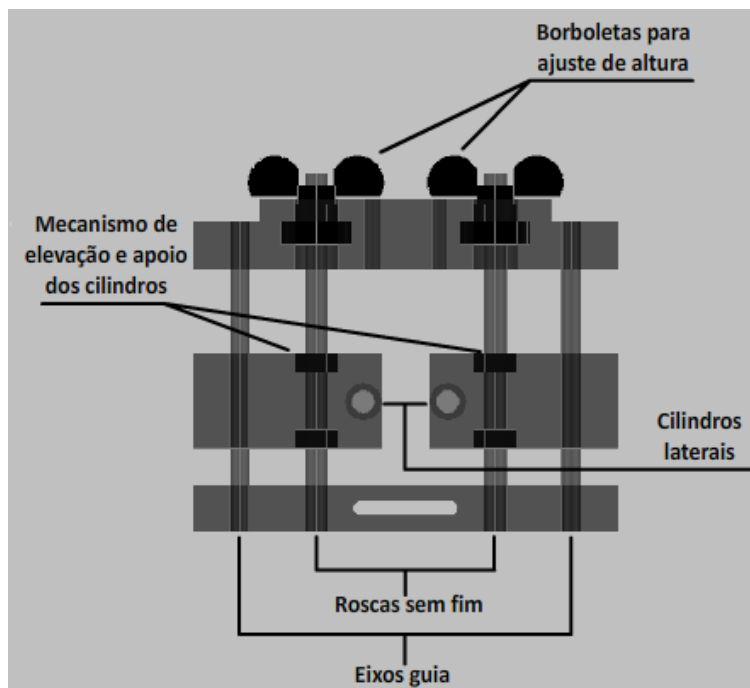
Figura 21- Mecanismo de funcionamento dos cilindros verticais



Fonte: Autor da dissertação

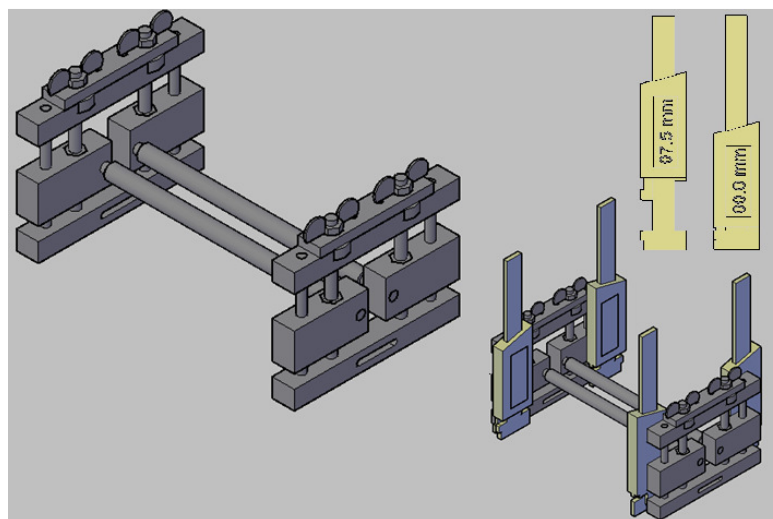
O conjunto vertical, por sua vez, faz a movimentação dos cilindros laterais por meio de roscas sem fim ligadas as borboletas de ajuste como ilustrado na Figura 22, cada eixo movimenta um dos cilindros. Quando giradas manualmente, o movimento rotacional da rosca é transformado em movimento linear nos apoios dos cilindros que são movimentados juntamente com este mecanismo. Este conjunto é replicado para os dois lados dos cilindros como mostra a Figura 23. Com esta configuração é possível que estes cilindros fiquem em desnível, já que seus lados se movimentam independentemente, o que pode causar diferenças de diâmetro no objeto a ser calandrado. Para evitar este problema, foram acoplados medidores de altura em todos os conjuntos de deslocamento garantindo que os cilindros estarão sempre no mesmo nível e que ambos os cilindros trabalhem na mesma altura (Figura 23).

Figura 22- Mecanismo de movimentação dos cilindros laterais



Fonte: Autor da dissertação

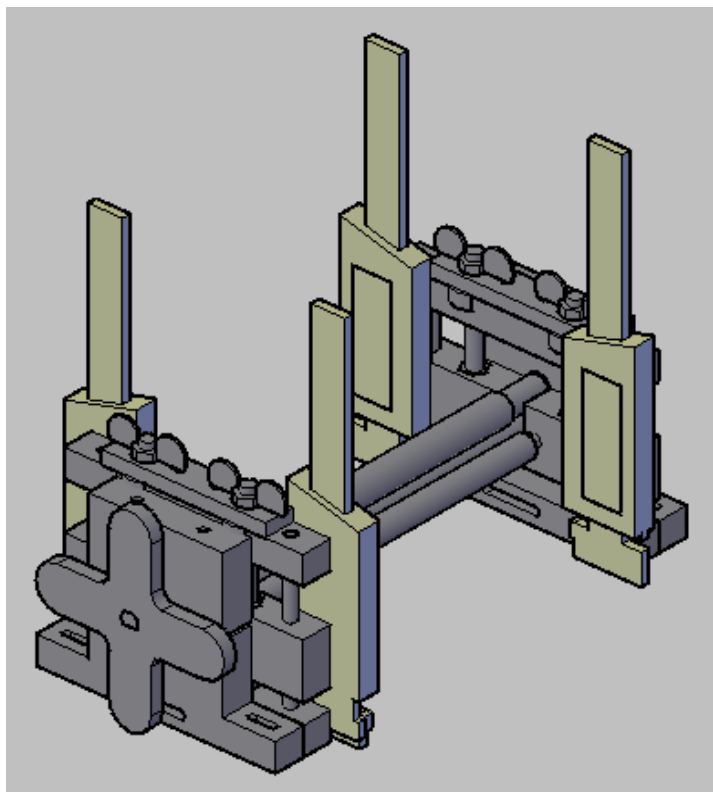
Figura 23- Conjunto de movimento dos cilindros laterais sem e com medidores de altura



Fonte: Autor da dissertação

A união dos dois mecanismos resultará no equipamento de calandragem de folhas finas de urânio metálico ilustrado na Figura 24. Os cilindros são compostos de aço inoxidável, enquanto as partes de apoio foram confeccionadas em acrílico

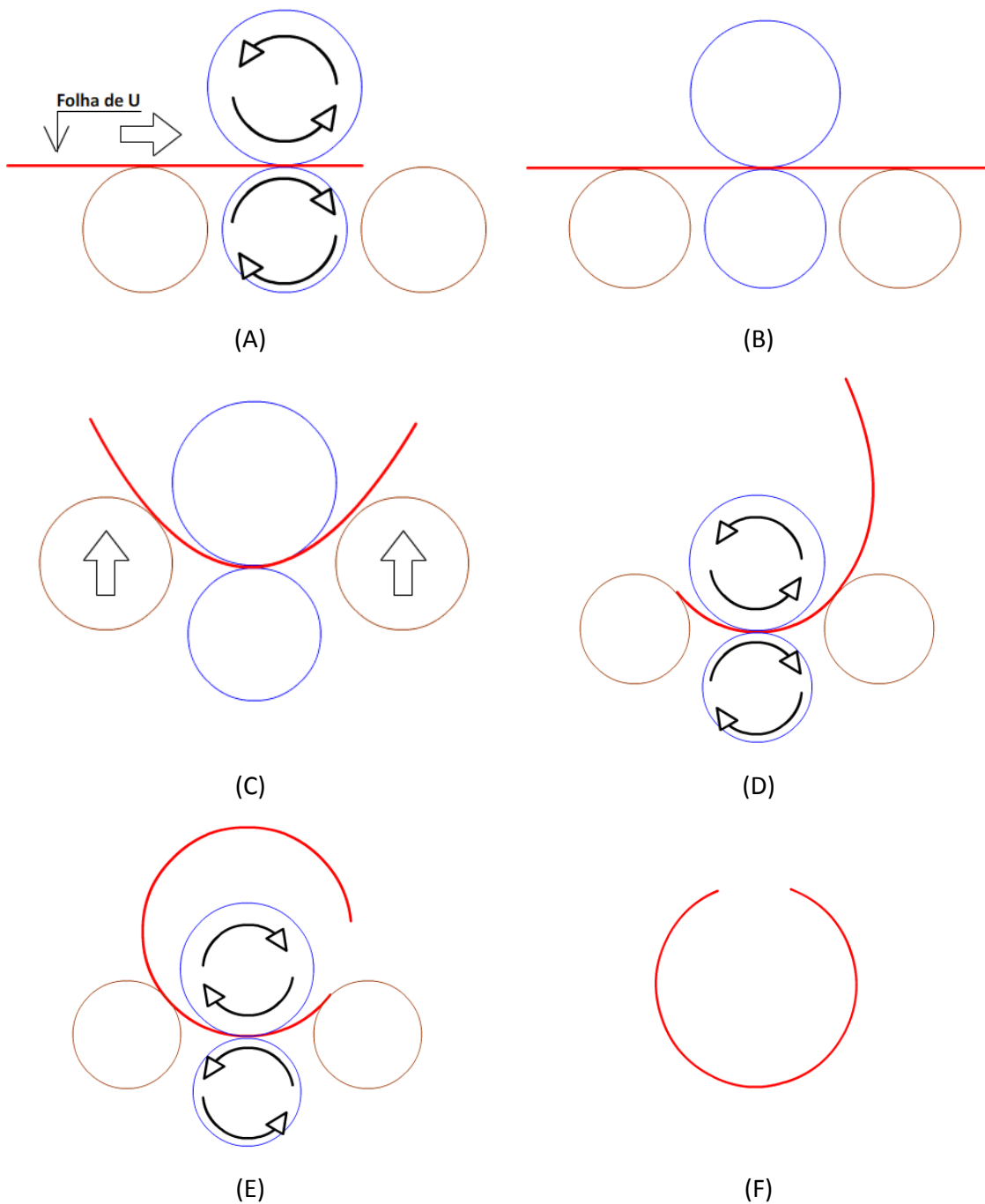
Figura 24- Calandra para folhas finas de urânio metálico



Fonte: Autor da dissertação

O processo para calandrar a folha fina de urânio é iniciado colocando-a entre os cilindros verticais que giram em sentidos opostos para tracionar a folha fina no processo, como mostrado na Figura 25. O processo de calandragem consiste em se colocar o centro da folha fina na posição central da calandra e forçar a passagem da folha pelos cilindros. Os cilindros laterais são elevados para condicionar a folha no diâmetro desejado para encaixe no alvo. Manualmente, faz-se a calandragem controlando os posicionamentos dos cilindros verticais e laterais, repetindo-se diversas vezes o “ir e vir” da folha de urânio até que atinja a sua forma desejada e, assim, destinada ao processo de eletrodeposição. Deve-se ressaltar que para evitar contaminação de urânio com a calandra, todas as folhas finas de urânio são cobertas com filme de PVC, que também serve para melhor aderência aos cilindros da calandra.

Figura 25- Procedimento de calandragem - (A) entrada da folha fina de urânio na calandra; (B) folha no centro da calandra; (C) cilindros laterais em posição; (D) e (E) calandragem de todo comprimento da folha fina; (F) Folha fina de urânio calandrada

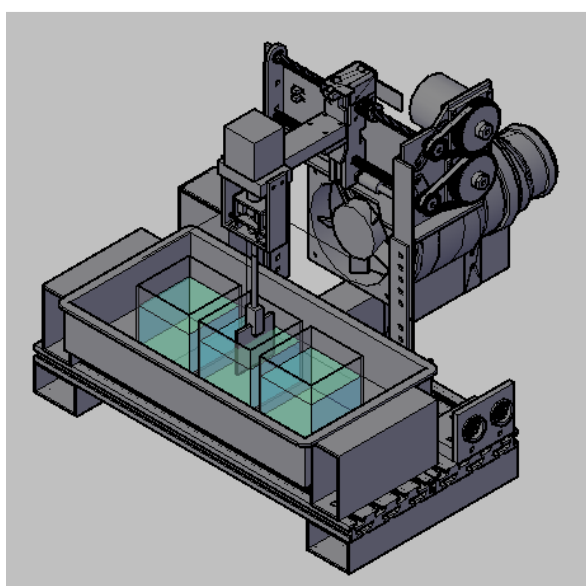


Fonte: Autor da dissertação

4.1.2 Protótipo para máquina de eletrodeposição

O segundo protótipo construído para este trabalho é um equipamento de eletrodeposição automatizado mostrado na Figura 26, onde as soluções do processo são colocadas separadamente dentro da cuba que pode ser preenchida com água podendo ser aquecida por banho maria no próprio equipamento através de uma resistência.

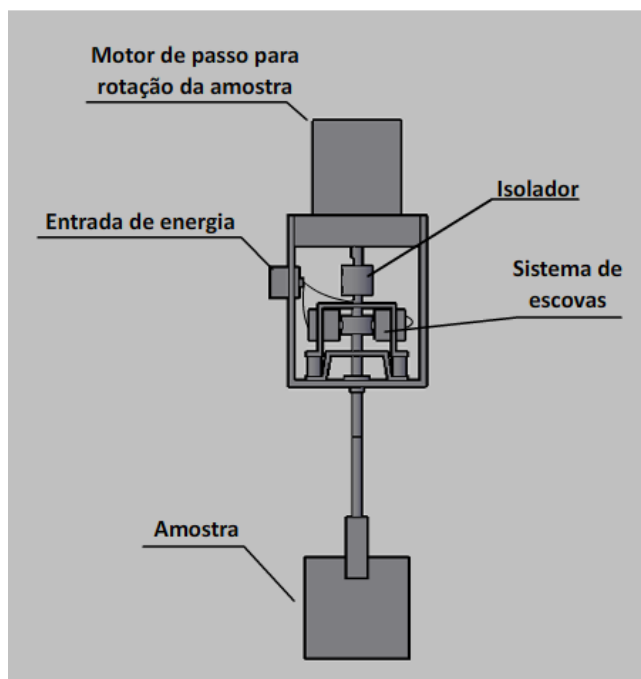
Figura 26- Equipamento de eletrodeposição de filhas finas de urânio



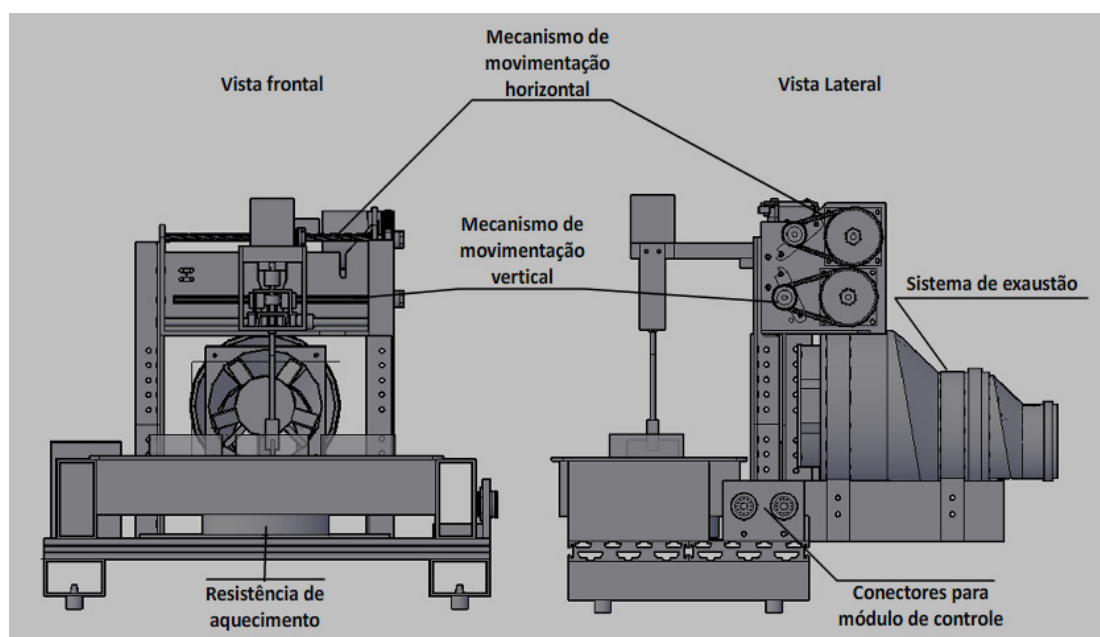
Fonte: Autor da dissertação

Este projeto foi planejado para facilitar o processo de eletrodeposição de níquel sobre as amostras, o qual permite, por meio de um sistema de escovas, a transferência da corrente elétrica necessária para a amostra, ao mesmo tempo, que um motor de passo promove sua agitação mecânica por meio de rotações. O equipamento também possui sistemas de movimentação vertical e horizontal possibilitando a transferência automática das amostras entre as soluções utilizadas nas etapas do processo assim como agitação lateral da amostra caso necessário. Esses sistemas estão ilustrados na Figura 27.

Figura 27- Sistemas de (A) Rotação e energização da amostra; (B) Movimentação horizontal e lateral e sistema de aquecimento.



(A)



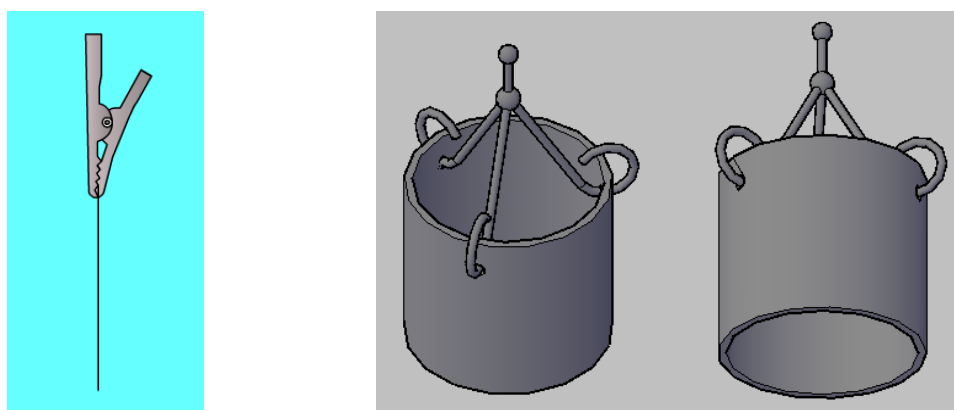
(B)

Fonte: Autor da dissertação

O controle deste equipamento foi feito através de um micro controlador 18F4550 da Microchip programado em linguagem C. Para facilitar a operação deste

sistema também foi desenvolvido, em formato de aplicativo executável para Windows, uma Interface Homem-Maquina (IHM), programado em C# e com a utilização do Software Visual Studio [65]. A fixação das amostras no sistema foi feita de duas maneiras diferentes. Uma por meio de uma garra, mostrada na Figura 28 (A), que foi utilizada para realizar os experimentos com amostras planas. A segunda foi feita por meio de um tubo com diâmetro interno de 25.3 mm mostrado na Figura 28 (B) de modo que as amostras calandradas se segurem por meio de sua elasticidade.

Figura 28- Fixação das amostras (A) planas, (B) calandradas



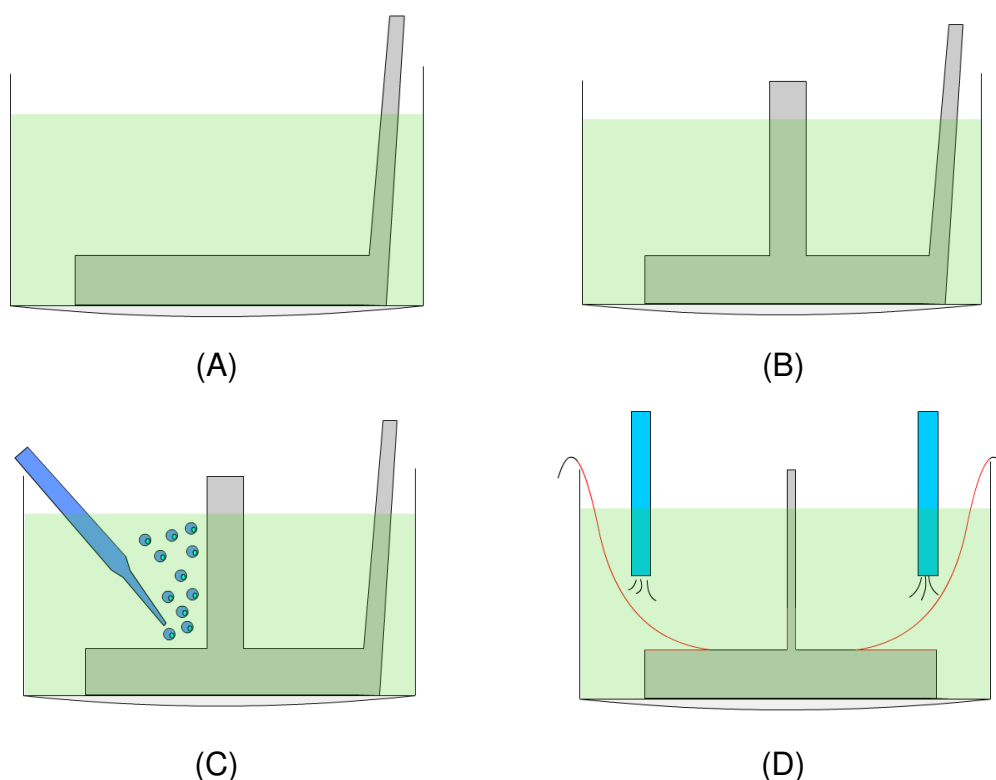
Fonte: Autor da dissertação

A disposição do eletrodo de níquel (ânodo) e as condições de agitação do banho também foram estudados com a finalidade de promover camadas eletrodepositadas de espessura semelhante em ambos os lados da amostra calandrada. Para amostras planas foi utilizado um ânodo de níquel acoplado na lateral do béquer com movimento rotacional e lateral da folha fina. Mas para amostras calandradas uma série de disposições foram testadas:

- 1- Ânodo de níquel no fundo do béquer e movimentos rotacional e lateral da folha fina de urânio;
- 2- Ânodo de níquel no fundo do béquer com pino central;
- 3- Ânodo de níquel no fundo do béquer com pino central e injeção de ar para agitação da solução;
- 4- Ânodo de níquel no fundo do béquer com pino central com menor espessura do que o anterior; agitação da solução por bombeamento da solução e melhor distribuição de carga do eletrodo.

Estas distribuições estão ilustradas na Figura 29

Figura 29- Disposição do eletrodo de níquel no banho de Watts (A) 1;(B) 2; (C) 3; (D) 4



Fonte: Autor da dissertação

Todos os experimentos de eletrodeposição das amostras calandradas foram feitos utilizando a soluções de Watts com composição de 240g/L de sulfato de níquel ($\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$), 40g/L de cloreto de níquel (NiCl_2), e 30 g/L de ácido bórico (H_3BO_3). E utilizaram a densidade de corrente utilizada pela ARGONE de 32 mA/cm^2 e um tempo de 10 minutos. O sistema de polarização e controle de corrente utilizado nos processos foi o retificador pulsante GI21P da General Inverter.

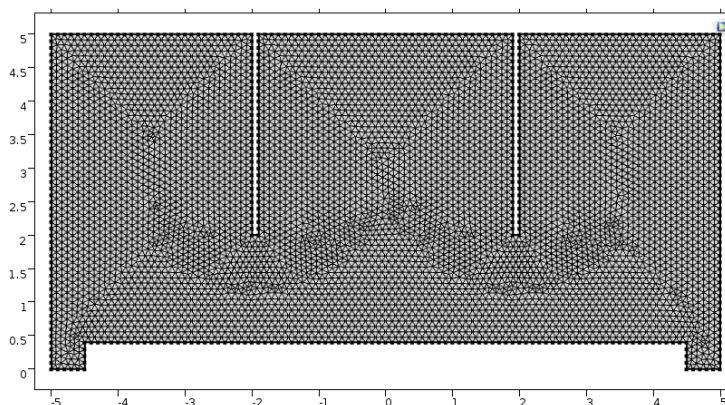
Os modelos de montagem com base de níquel e com pino central foram simulados no COMSOL Multiphysics com a finalidade de compreender o comportamento dos fluxos de corrente que influenciam no crescimento da camada eletrodepositada de níquel.

Foi utilizado o modelo eletroquímico de com interface utilizando as equações de Nernst-Plank, que admitem variação de concentrações do soluto na solução. Os parâmetros utilizados neste modelo estão descritos na Tabela 2. As malhas geradas pelo CONSOL a partir das geometrias dos eletrodos simulados estão dispostas na Figura 30.

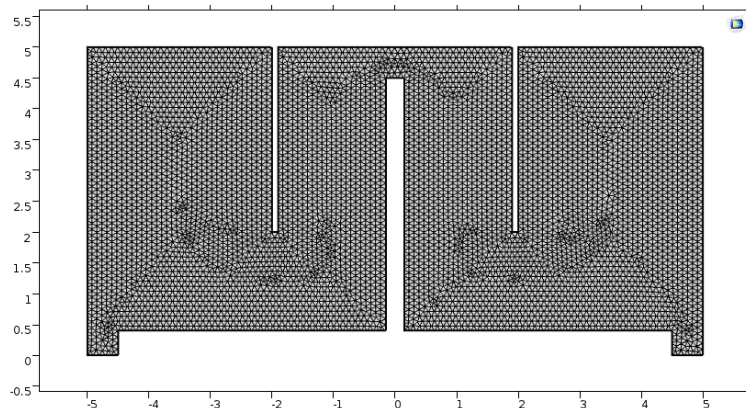
Tabela 2- Parâmetros utilizados configurados na simulação do COMSOL

Concentração inicial da solução	240 g/l
Temperatura do sistema	298 K
Potencial de equilíbrio do níquel	-0,26 V
Potencial do ânodo	1 V
Potencial do cátodo	0 V
Fator de simetria cátodo	0,5
Fator de simetria ânodo	1,5
Carga do níquel	+2
Carga do sulfato	-2
Difusividade dos íons	$2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

Figura 30- Disposições de eletrodos simuladas com COMSOL (A) apenas com o urânio sobre um eletrodo de níquel no inferior do béquer; (B) Acréscimo de um pino de níquel a base com o alvo de urânio em volta.



(A)



(B)

Fonte: Autor da dissertação

4.2 Preparação da folha de urânio para deposição

Quanto ao processo de ativação da amostra para receber a eletrodeposição foi preciso verificar entre os meios possíveis o quanto cada um promove de perda de massa de urânio no alvo e sua efetividade para a formação de uma camada eletrodepositada bem aderida. Para isso, foram testados alguns dos procedimentos mais comuns selecionados na literatura (dispostos na Tabela 1). Além destes, três outros procedimentos foram inclusos para os testes, dois incluindo a utilização de uma solução de polimento eletroquímico visando uma menor perda de urânio, porém um utilizando corrente anódica e outro corrente catódica e a terceira com a utilização de lixamento simples como meio de ativação. Os métodos testados estão descritos na Tabela 3.

O processo de preparação da folha de urânio metálico segue o procedimento apresentado no Item 3.3. Para o desengraxe das amostras, foi utilizado acetona. A limpeza da camada de óxido da folha e dos produtos de corrosão após ativação utilizaram HNO_3 65% no primeiro por 5 minutos e no segundo por 1 minuto. As amostras ativadas foram eletrodepositadas em seguida. Foram utilizadas amostras de 30x10 mm e todos os experimentos foram executados a uma temperatura ambiente de 25 °C.

Para determinar a perda de massa causada por cada processo, a massa das amostras foi medida pela primeira vez após o processo inicial de retirada da camada de óxido e, pela segunda vez, no momento que antecede a deposição, quando a amostra já havia passado pelos processos de ativação e pela segunda imersão em ácido nítrico.

Tabela 3- Parâmetros para testes de soluções de ativação

Amostra	Solução	Concentração	Corrente	Tempo
1	HNO ₃	65%	N/A	5min
2	NiCl ₂ *6H ₂ O HNO ₃	600g/L 30%	N/A	1 min
3	H ₃ PO ₄ H ₂ SO ₄	25% 50%	3A catódico	4 min
4	H ₃ PO ₄ H ₂ SO ₄	25% 50%	80mA/cm ²	1 min
5	C ₂ HCl ₃ O ₂ HCl	125g/L 2,10%	80mA/cm ²	1 min
6	H ₃ PO ₄ HCl	40% 2,50%	80mA/cm ²	1 min
7	H ₂ SO ₄ HCl	30% 2,50%	80mA/cm ²	1 min
8	Lixamento	Lixa: #400		

4.3 Caracterização microestrutural

As amostras eletrodepositadas foram analisadas por meio de microscopia óptica. Para a análise metalográfica, as amostras foram embutidas em resina epóxi e lixadas com lixas de gramatura 320, 600, 800 e 1200. Em seguida, as amostras foram polidas com pasta de diamante com gramatura de 1 µm, seguido de polimento em sílica coloidal de 0,06 µm. Em seguida as amostras foram observadas, em microscópio óptico marca Zeiss, modelo Axio Imager M2m acoplado a um analisador de imagens.

As morfologias das superfícies das amostras ativadas foram caracterizadas com auxílio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplado a espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) da Thermo Fisher Scientific, modelo Quattro ESEM, as amostras foram observadas, em modo de elétrons secundários utilizando uma tensão de 5 KV, Spot size de 3.0 e distância de trabalho 10 mm.

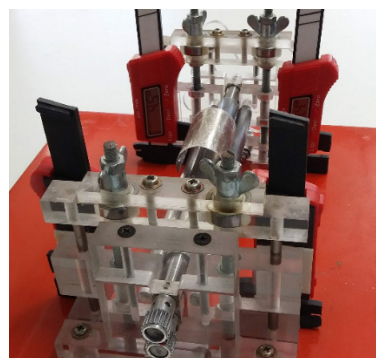
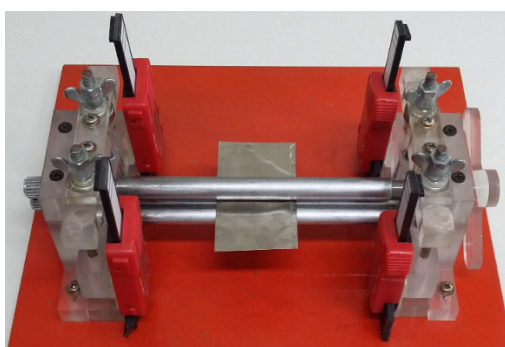
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Calandra

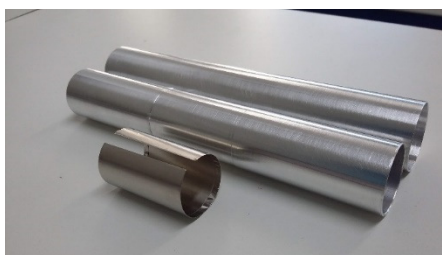
As partes da calandra foram usinadas a partir do desenho projetado e foram montadas sobre uma base de aço.

A Figura 31 (A) mostra a folha de urânio embrulhada em níquel no processo de calandragem. A Figura 31 (B) mostra a folha calandrada. Verificou-se que o processo de calandragem foi satisfatório e eficiente, podendo substituir o processo manual. Este equipamento gerou a patente BR 10 2018 005860-6

Figura 31- (A) Processo de calandragem; (B) Folha fina de urânio calandrada



(A)



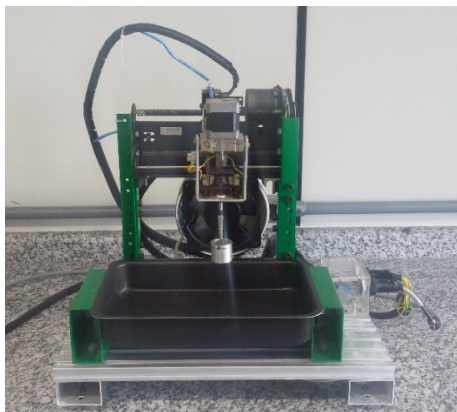
(B)

Fonte: Autor da dissertação

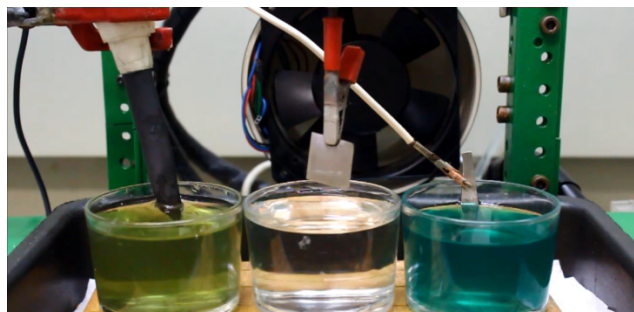
5.2 Equipamento de eletrodeposição

O equipamento de eletrodeposição também foi construído a partir do modelo projetado e é mostrado na Figura 32.

Figura 32- (A) Equipamento de eletrodeposição; (B) Primeiro processo de eletrodeposição



(A)

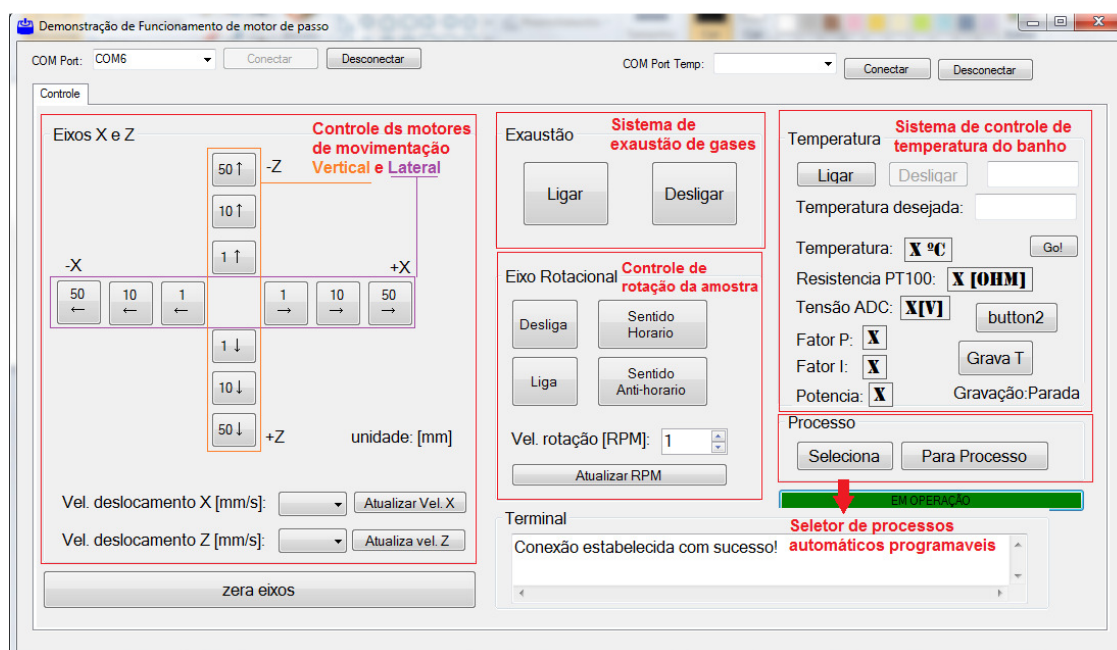


(B)

Fonte: Autor da dissertação

O aplicativo desenvolvido para o controle do equipamento, possibilita a movimentação de seus eixos independentemente, assim como permite criar uma série de comandos de movimentos predeterminados para executar um processo automático. A interface deste aplicativo e suas funcionalidades estão descritas na Figura 33.

Figura 33- Interface de controle do equipamento de eletrodeposição



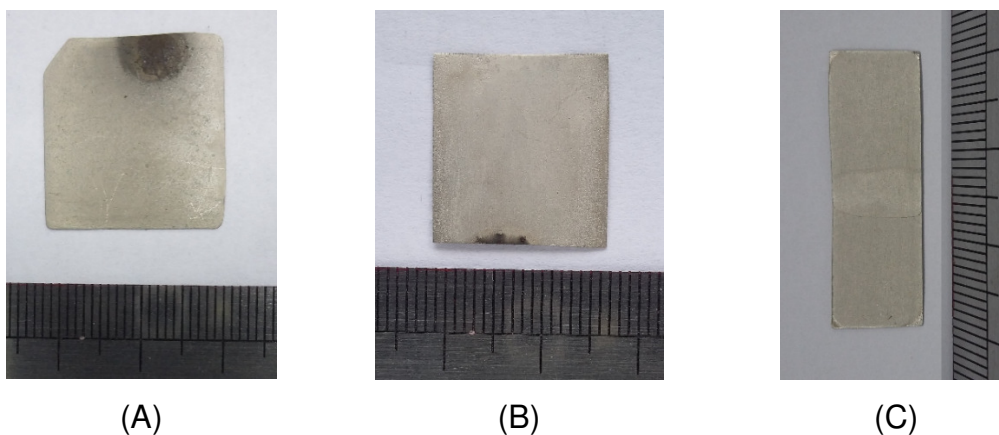
Fonte: Autor da dissertação

Os primeiros testes do equipamento foram realizados utilizando amostras de folhas finas planas fixadas por garras (Figura 28 A). Porém, observou-se que o ponto de contato da garra com a amostra de urânio impede sua deposição pois a garra impede que os íons de níquel presentes na solução se desloquem até o substrato. Também foi possível observar a formação de uma região mais escura em volta do local em que a garra estava localizada como mostra a Figura 34 (A). Isto ocorre principalmente porque a região da amostra que está tampada pela garra tem menos acesso a solução de eletrodeposição, o que impede que o níquel seja eletrodepositado corretamente.

Utilizar garras menores e mais próximas a lateral diminui este problema, mas não o resolve, em alguns casos, fixações muito pequenas falharam em segurar a amostra e estas caíram da garra durante o processo.

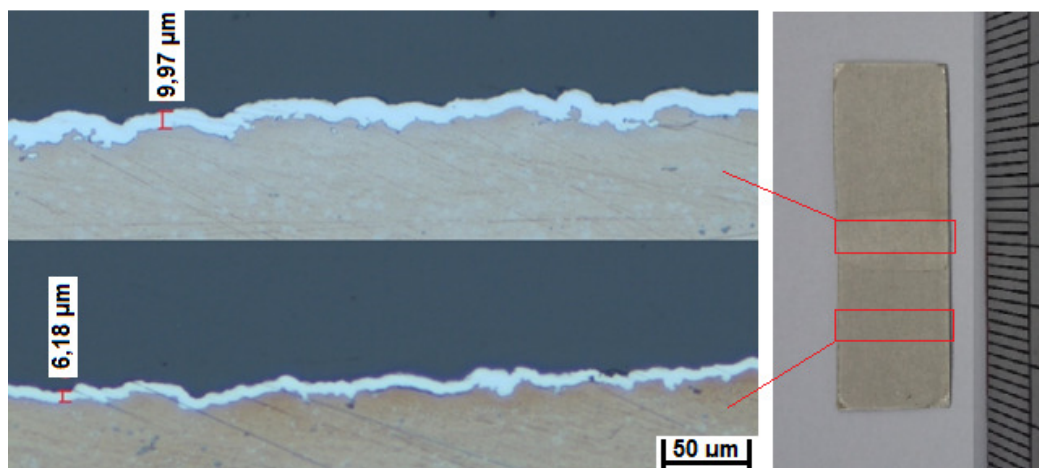
A solução encontrada para promover a deposição completa nas amostras foi executar o processo em duas etapas. Depositar metade da amostra com a garra fora da solução e depois virar a amostra depositando o restante em um segundo processo. A desvantagem encontrada neste procedimento é o aparecimento de uma faixa na região central da amostra que sofreu dois processos de deposição e consequentemente fica com uma camada de níquel mais espessa como mostra a Figura 35. Contudo era esperado que esta faixa com espessura maior não interferisse na montagem final do alvo pois sua espessura ainda é menor do que a máxima espessura da folha de níquel dobrada.

Figura 34- Deposição com (A) Ponto de contato marcado na amostra; (B) Ponto de contato menor; (C) Utilização de dois processos



Fonte: Autor da dissertação

Figura 35- Diferença entre espessuras de áreas com dupla eletrodeposição (imagem superior) e uma única deposição (Imagem inferior)

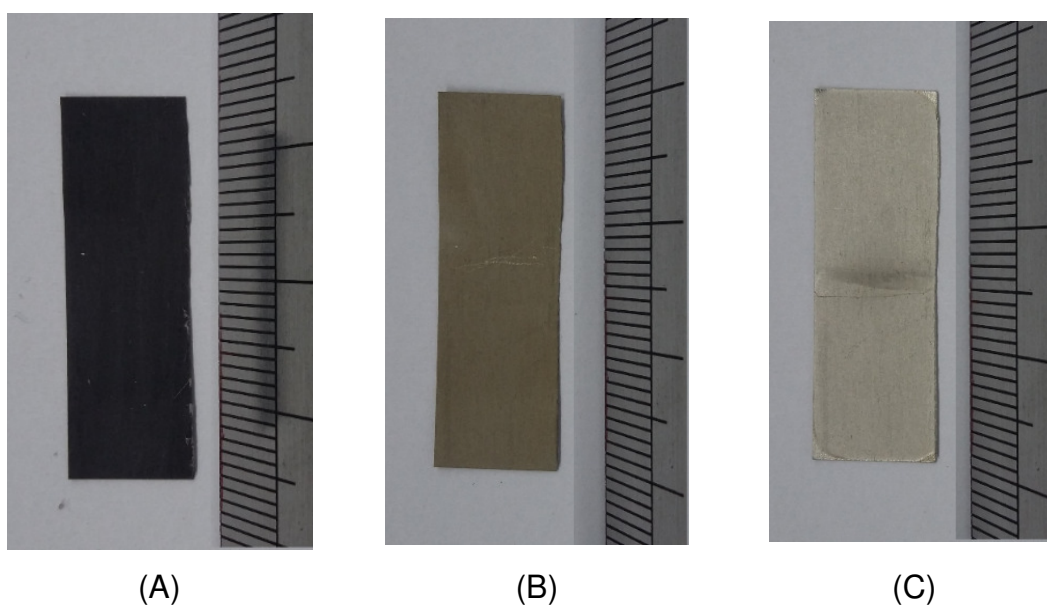


Fonte: Autor da dissertação

5.3 Processos de ativação

Após definir o processo de otimização da máquina e da deposição passamos para os testes de ativação da superfície para receber a eletrodeposição. As Figura 36 (A) e (B) mostram respectivamente a superfície da amostra antes e depois do processo ativação e a Figura 36 (C) a amostra após o processo de eletrodeposição.

Figura 36- Amostra de ativação (A) com camada de oxido; (B) após ativação; (C) Eletrodepositadas



Fonte: Autor da dissertação

A Tabela 4 mostra as medidas de perda de massa obtida em cada tipo de ativação. A relação entre a perda de massa e os componentes da solução estarão descritas ao decorrer de texto.

Tabela 4- Perda de massa em cada ativação

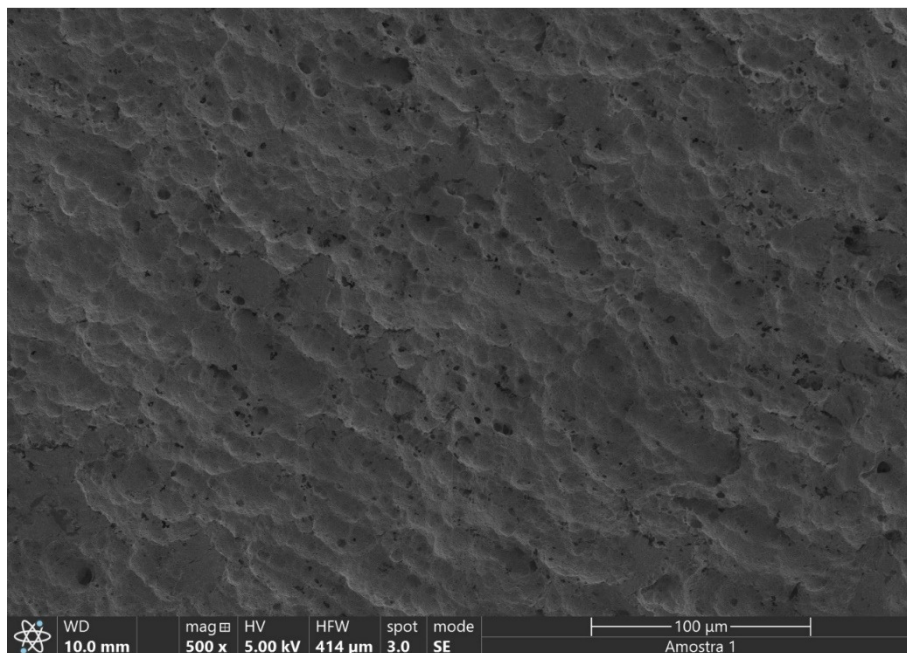
Amostra	Composição	Tipo	m antes (g)	m depois (g)	Diferença (g)	Perda (%)
1	-	-	0,6033	-	-	0,000%
2	NiCl ₂ *6H ₂ O HNO ₃	Química	0,6016	0,5899	0,0117	1,9448%
3	H ₃ PO ₄ H ₂ SO ₄	Catódica	0,6405	0,6403	0,0002	0,0312%
4	H ₃ PO ₄ H ₂ SO ₄	Anódica	0,6209	0,6118	0,0091	1,4656%
5	C ₂ HCl ₃ O ₂ HCl	Anódica	0,6660	0,6163	0,0497	7,4625%
6	H ₃ PO ₄ HCl	Anódica	0,5948	0,5563	0,0385	6,4728%
7	H ₂ SO ₄ HCl	Anódica	0,5595	0,5285	0,0310	5,5407%
8	Lixamento	Mecânica	0,6821	0,6810	0,0011	0,1613%

A amostra 1 teve apenas sua camada de óxido retirada com ácido nítrico e não foi submetida a um tratamento de ativação, e, portanto, não tem perda de massa relacionada a este tratamento.

Esta amostra apresentou uma superfície relativamente lisa, ou seja, apesar do HNO₃ conseguir dissolver o óxido de urânio sobre a superfície do material, o ataque químico causado ao material em sua forma metálica é uniforme em toda a superfície conforme mostra a Figura 37, sendo assim, a superfície do urânio mostra poucas a nenhuma reentrância nas quais o níquel possa penetrar e se aderir mecanicamente sendo assim mais difícil sua fixação sobre a superfície. Por este motivo, a camada de níquel eletrodepositada sobre esta amostra falhou em se aderir

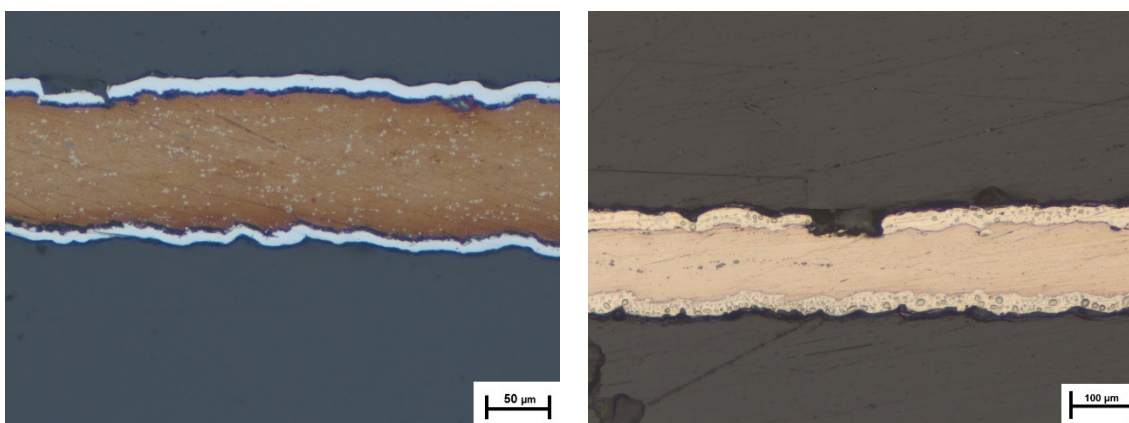
a superfície do urânio e, até mesmo, apresenta pontos de descamação da camada deixando a superfície do urânio deixando-o exposto como mostrado na Figura 38.

Figura 37- Superfície da amostra limpa com HNO_3 sem tratamento de ativação



Fonte: Autor da dissertação

Figura 38- (A) Camada não aderida ao urânio; (B) Descamação da camada



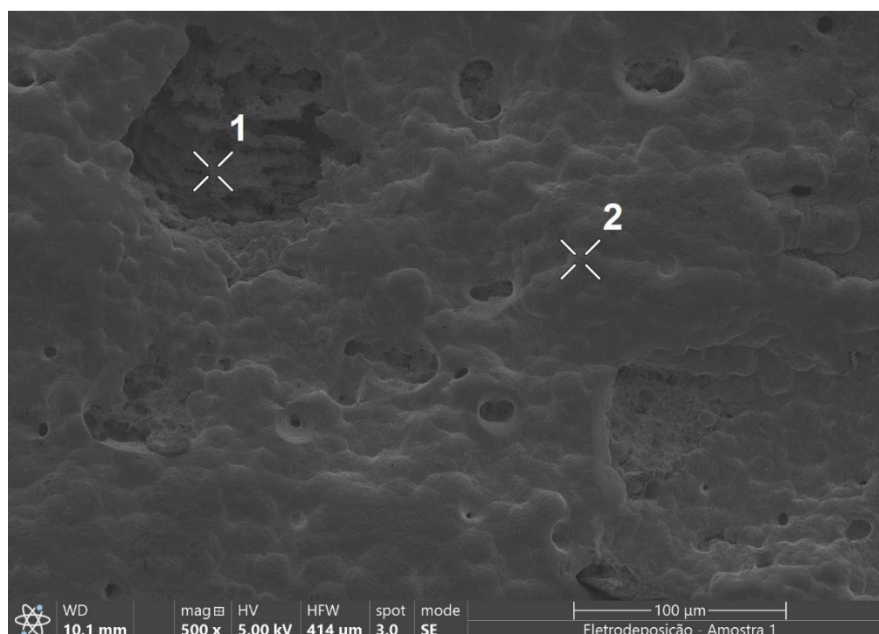
(A)

(B)

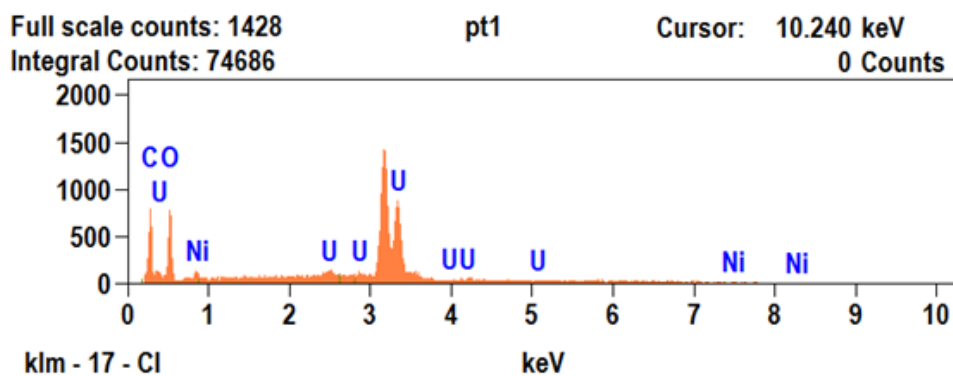
Fonte: Autor da dissertação

O espectro de EDS feito após a eletrodeposição sobre a região mostrada na Figura 39 confirma a existência desta descamação, discriminando as regiões nas quais é possível identificar urânio exposto na superfície da amostra.

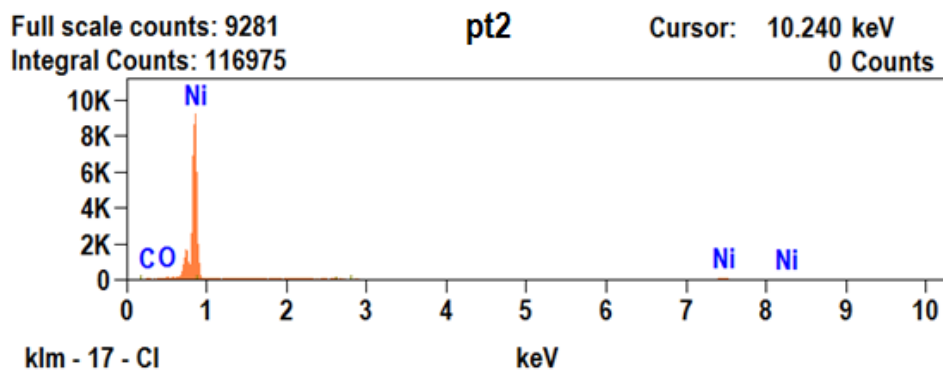
Figura 39- (A) Camada de níquel depositada sobre urânio na amostra 1; (B) espectro de EDS realizado sobre ponto 1 onde a camada de níquel descamou da superfície (C) Espectro de EDS sobre ponto 2 totalmente recoberto por níquel



(A)



(B)



(C)

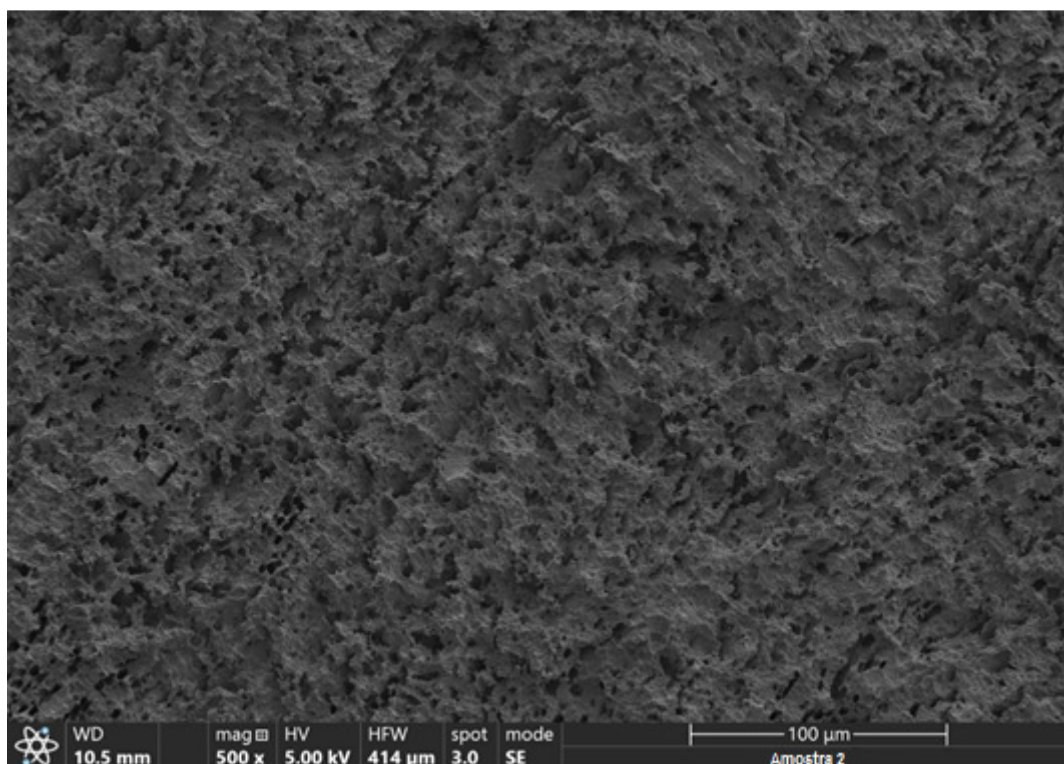
Fonte: Autor da dissertação

A falha obtida na aderência da eletrodeposição sobre amostra não ativada já era esperada, pois conforme a literatura [56], esta é uma alternativa pouco funcional uma vez que a superfície não adquiri uma rugosidade suficiente para promover uma boa aderência ao substrato, o que é inaceitável para o alvo, pois resultaria no contato físico entre o núcleo físsil com seu invólucro de alumínio gerando, dificuldades termo-hidráulicas durante sua irradiação, na desmontagem do alvo após a irradiação e na remoção do material irradiado para dar continuidade ao processo de produção de ^{99}Mo [30].

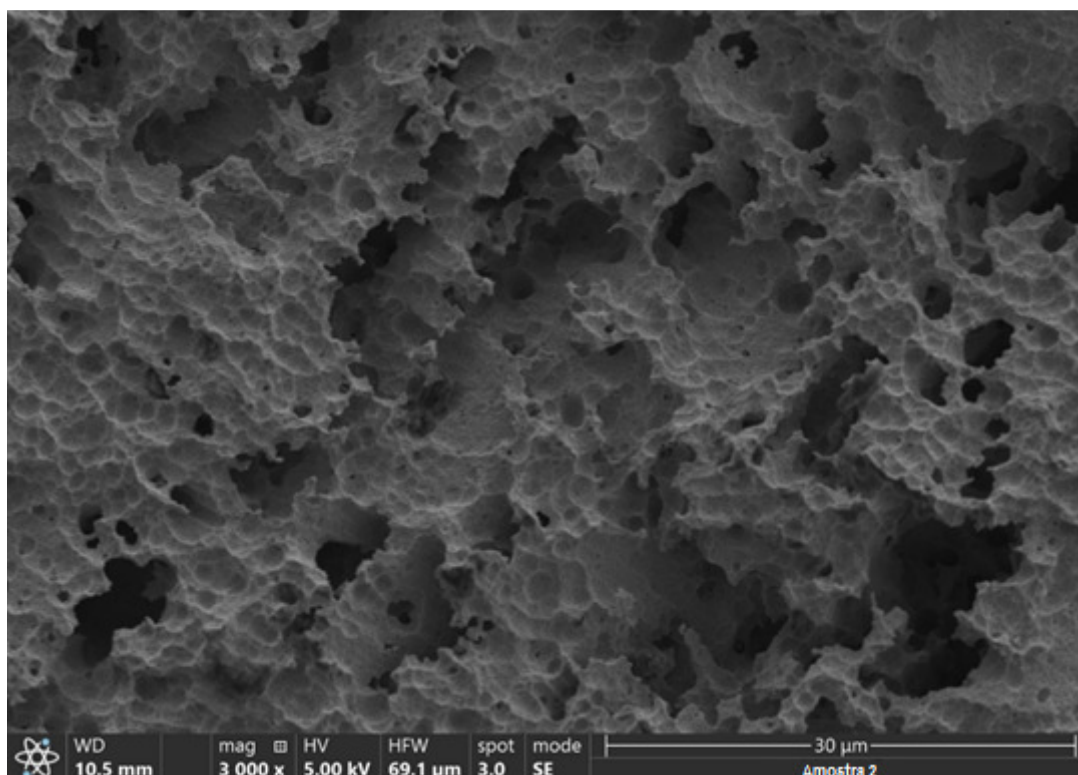
A amostra 2 tem como única diferença da amostra 1 a adição de cloreto de níquel na solução de ácido nítrico, contudo, a presença dos íons de cloro que, como já visto, é responsável por ataques profundos na superfície dos metais e pela corrosão por pites. Isso ocorre simultaneamente com a dissolução de óxidos de urânio promovido pelo HNO_3 , promovendo uma morfologia repleta de pequenas reentrâncias sobre toda a superfície do urânio como mostra a Figura 40 (A) é possível ver os detalhes desta morfologia na Figura 40 (B) mostrando as reentrâncias nas quais o níquel pode penetrar durante o processo de eletrodeposição e se aderir mecanicamente melhorando a adesão do níquel na superfície do urânio metálico.

Esta ativação promoveu uma camada de níquel com aderência aceitável, mas como mostra a Figura 41 formou regiões com pites visíveis em sua superfície, alguns grandes o suficiente para possivelmente ocasionar um aumento no gap de ar dentro do alvo durante sua montagem o que pode causar problemas de transferência térmica.

Figura 40- (A) Superfície preparada com $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e HNO_3 sob polarização anódica; (B) Detalhe da morfologia obtida



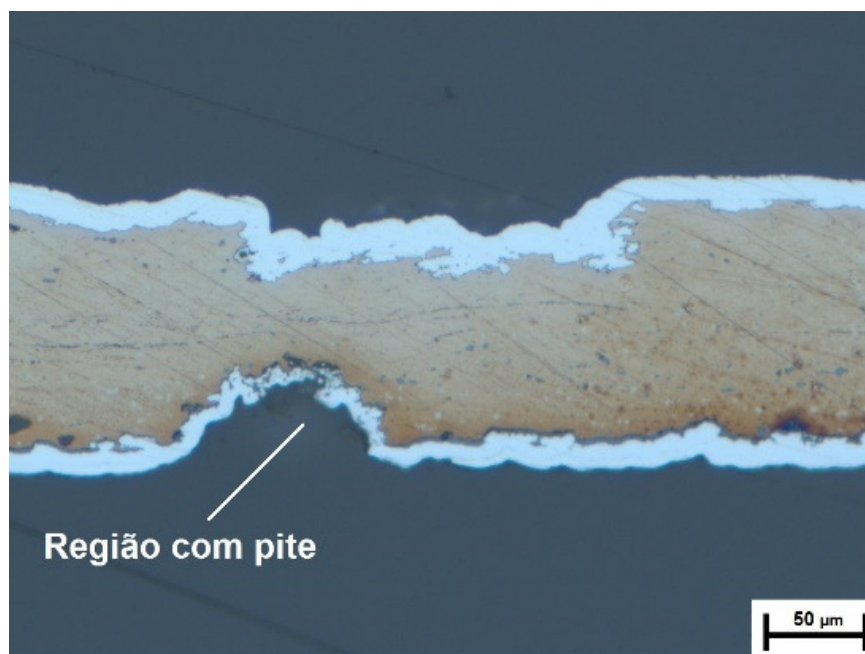
(A)



(B)

Fonte: Autor da dissertação

Figura 41- Secção transversal da amostra preparada com $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e HNO_3



Fonte: Autor da dissertação

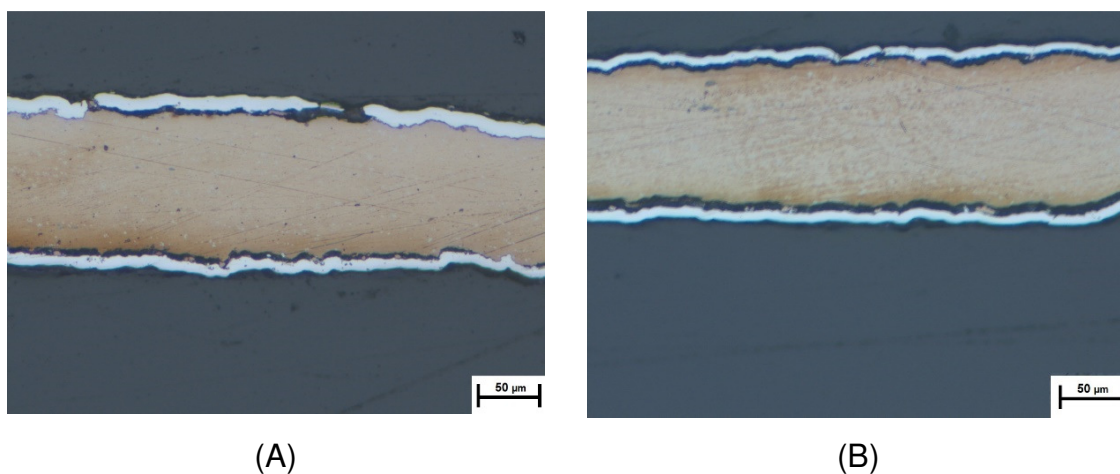
Na tentativa de impedir a formação de pites e manter uma baixa perda de massa de urânio, os processos 3 e 4 utilizaram uma solução de polimento eletroquímico com ácido sulfúrico e ácido fosfórico para o procedimento de ativação, ou seja, diferente dos outros métodos de ativação utilizados de forma geral, estes não possuíam íons de cloro em sua composição.

No entanto, a amostra 3 foi submetida a polarização catódica, que, ao invés de retirar elétrons da superfície metálica para que ela sofresse oxidação e tivesse sua superfície dissolvida, este processo insere elétrons no cátodo, causando uma reação eletroquímica de redução de íons de hidrogênio na superfície do metal. Nesse caso, ocorre evolução de bolhas de hidrogênio que limpam a superfície da amostra mecanicamente. Isso acontece, pois, a formação de bolhas surge abaixo das camadas de óxido fazendo com que elas se soltem da superfície. Apesar deste meio de limpeza eletroquímica evitar a perda de massa do material, este método tem a desvantagem de possibilitar o depósito de outros elementos, como fosfatos, sobre a superfície do material que podem acabar impedindo a aderência deposição [66].

Por sua vez, amostra 4 utilizou polarização anódica que é normalmente o método utilizado em todos os outros processos de ativação eletroquímica.

Apesar desses experimentos terem sido os que menos perderam massa entre os processos eletroquímicos, o fato da solução usar apenas ácidos utilizados para polimento eletroquímico sem a presença de íons de cloro, fez com que a morfologia de suas respectivas superfícies ficassem muito semelhantes a da amostra 1 sem ativação (Figura 37), e portanto, ambos falharam em promover uma camada de níquel aderida sobre a amostra de urânio como mostra a secção transversal da amostra eletrodepositada na Figura 42.

Figura 42- Eletrodeposição de níquel sobre amostra preparada com H_3PO_4 e H_2SO_4 sob polarização (A) catódica; (B) anódica



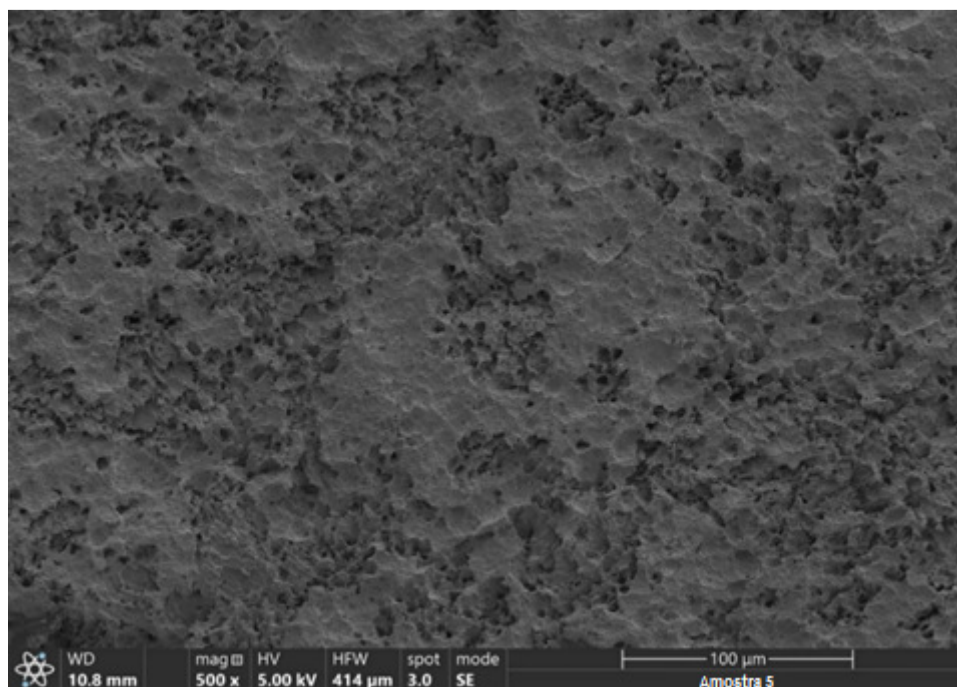
Fonte: Autor da dissertação

Como a presença de cloro se mostrou necessária para uma ativação adequada da superfície do urânio metálico, as amostras seguintes foram ativadas eletroquimicamente com soluções contendo ácido clorídrico (HCl) juntamente com outro ácido fraco.

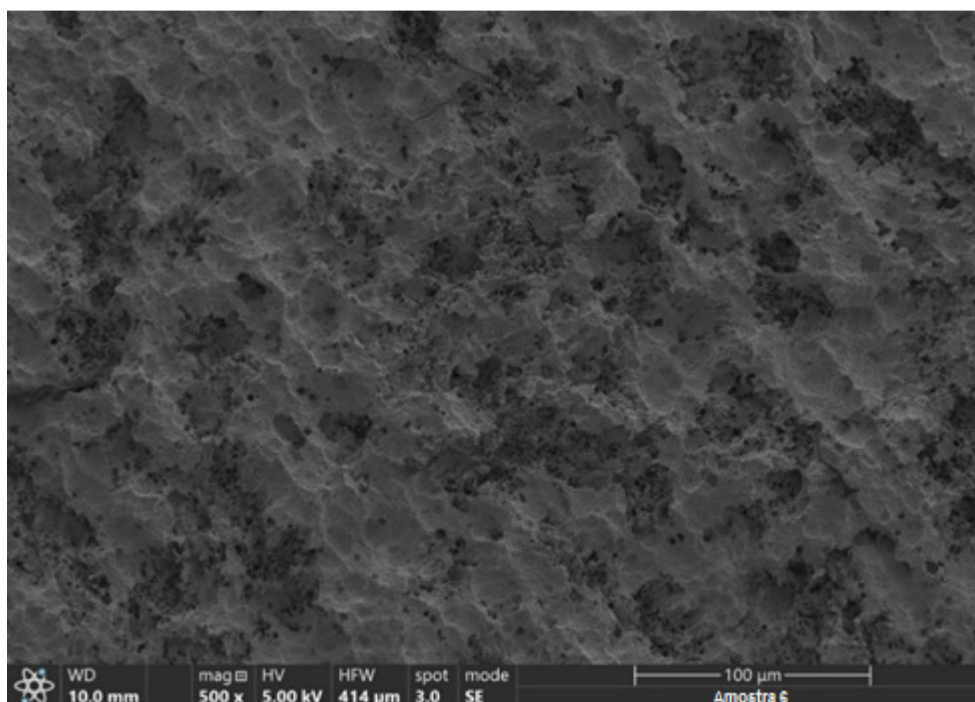
As soluções de ativação das amostras 5 e 6 continham HCl e, respectivamente, ácido tricloroacético ($\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}_2$), ácido fosfórico (H_3PO_4). Estes resultaram em uma superfície ativada muito semelhantes entre si como mostra a Figura 43, e com uma morfologia que é descrita pela literatura como uma “ativação ótima” [49] na qual é possível observar regiões ativadas com muitas reentrâncias, devido a atividade do ácido clorídrico (semelhante à ativação da amostra 2, Figura 40) em meio a regiões onde a superfície parece inalterada, oriundas da ação dos ácidos utilizados para polimento (semelhante a amostra 1 sem ativação, Figura 37). Ambos proporcionaram uma camada bem aderida sobre suas respectivas amostras como

mostra a Figura 44. Entretanto estas foram as duas preparações com maior perda de massa entre as amostras com 7,4 e 6,7 % de perda respectivamente.

Figura 43- Superfície ativada pelo método da (A) amostra 5 preparada com HCl e ácido tricloroacético; (B) Amostra 6 preparada com HCl e H_3PO_4 .



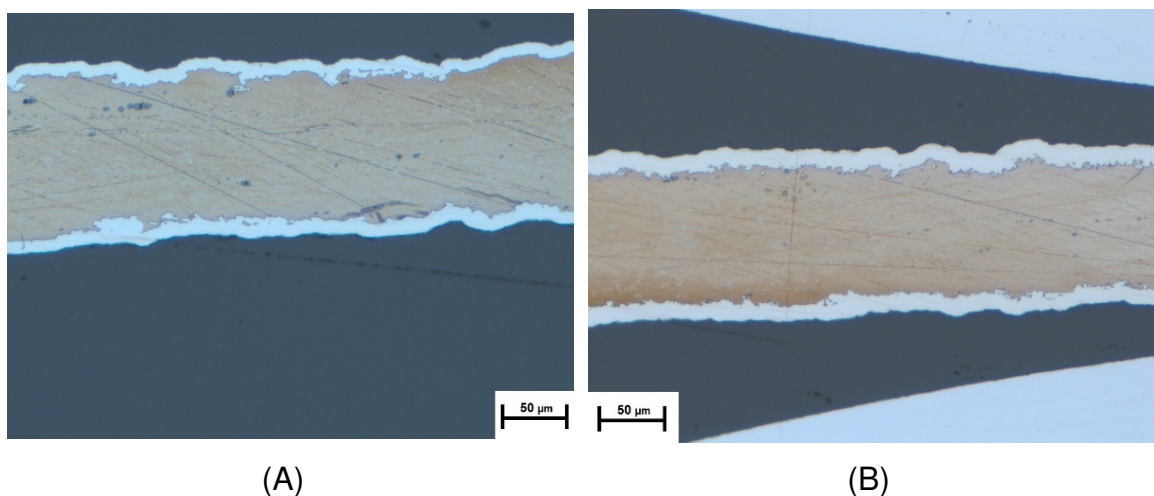
(A)



(B)

Fonte: Autor da dissertação

Figura 44- Secção transversal da (A) amostra 5 preparada com HCl e $C_2HCl_3O_2$; (B) Amostra 6 preparada com HCl e H_3PO_4 .

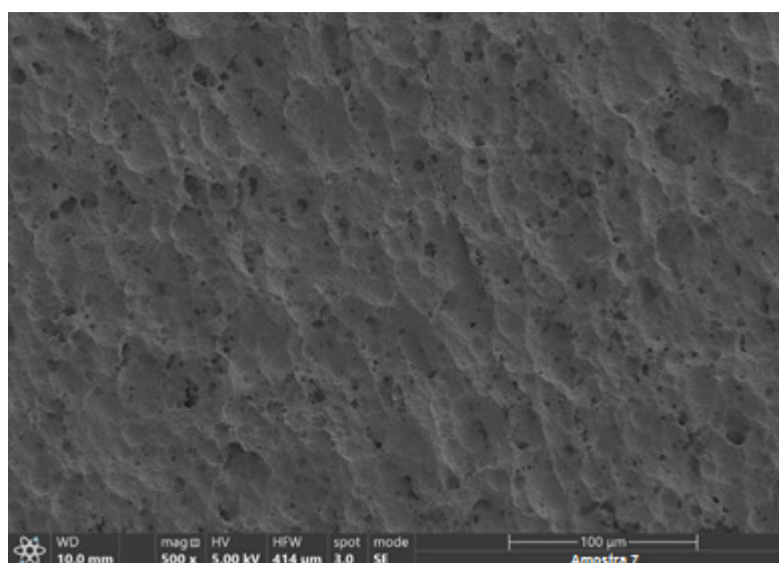


Fonte: Autor da dissertação

A amostra 7, por sua vez foi ativada em uma solução contendo HCl e ácido sulfúrico (H_2SO_4).

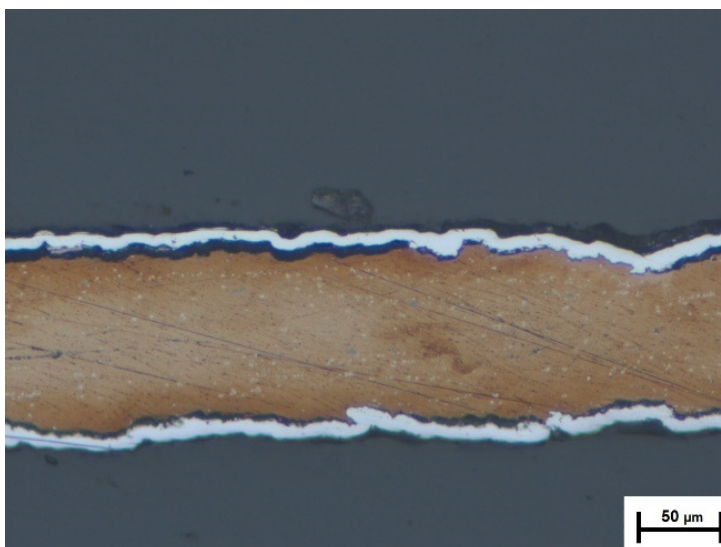
O H_2SO_4 contido nesta solução se sobrepôs à ação do ácido clorídrico deixando uma superfície mais polida, com a presença de poucas reentrâncias, como mostra a Figura 45, conseqüentemente a camada de níquel sobre esta amostra falhou em se aderir na superfície do metal como mostra sua secção transversal na Figura 46.

Figura 45-Superfície ativada pelo método da amostra 7 preparada com HCl e H_2SO_4 .



Fonte: Autor da dissertação

Figura 46-Secção transversal da amostra 7 preparada com HCl e H₂SO₄.



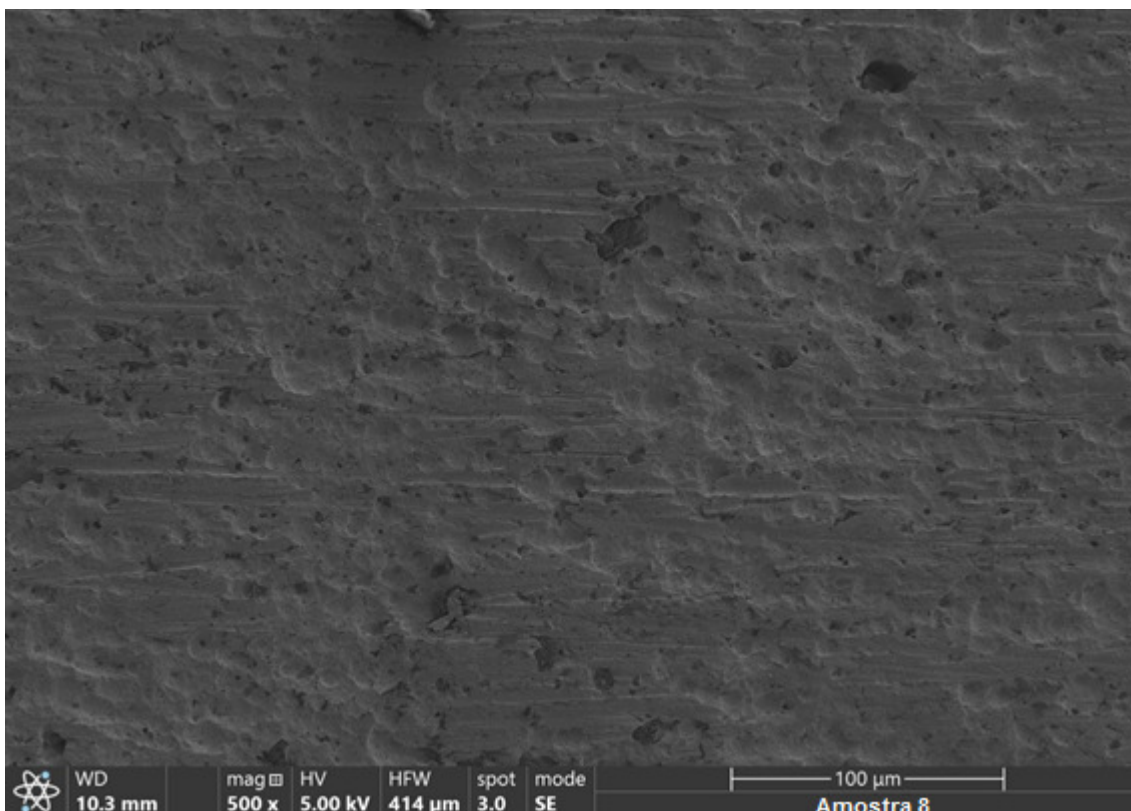
Fonte: Autor da dissertação

Como a intenção do processo de ativação da superfície de urânio tem a única finalidade de criar estruturas para a fixação mecânica de níquel, foi testada a possibilidade de se executar a ativação da amostra 8 através do processo mecânico de lixamento. Este processo resultou em uma superfície de urânio com ranhuras sobre toda sua superfície que podem ser observadas na Figura 47. Como mostra a secção transversal desta amostra (Figura 48) estas ranhuras foram suficientes para que o níquel conseguisse se manter aderido sobre a superfície da amostra.

Este processo apresentou algumas vantagens sobre os descritos anteriormente. Dentre os processos de ativação que mostraram uma aderência satisfatória da camada de níquel sobre o urânio, este foi o que apresentou menor perda de massa. Este processo também se mostrou mais simples de se implementar, pois não requer manipulação de ácidos ou conexões eletroquímicas e com isso evita a geração de rejeitos ácidos contaminados.

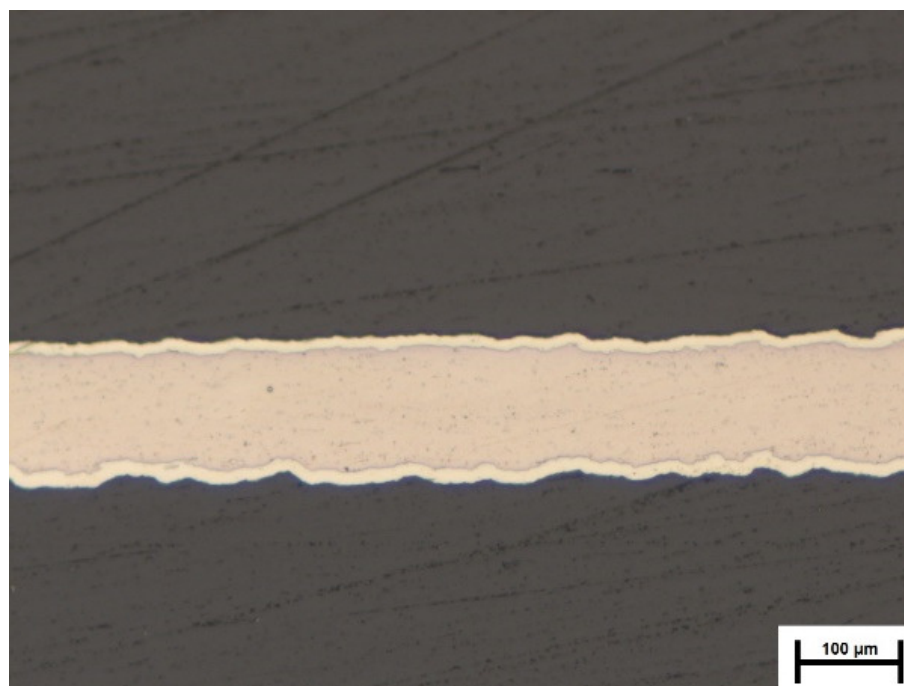
As vantagens e conveniências desse processo permitiram que este fosse o escolhido para dar continuidade aos estudos de eletrodeposição em alvos calandrados.

Figura 47- Ranhuras na superfície do níquel causadas lixamento superficial



Fonte: Autor da dissertação

Figura 48- Camada eletrodepositada sobre amostra tratada com lixamento



Fonte: Autor da dissertação

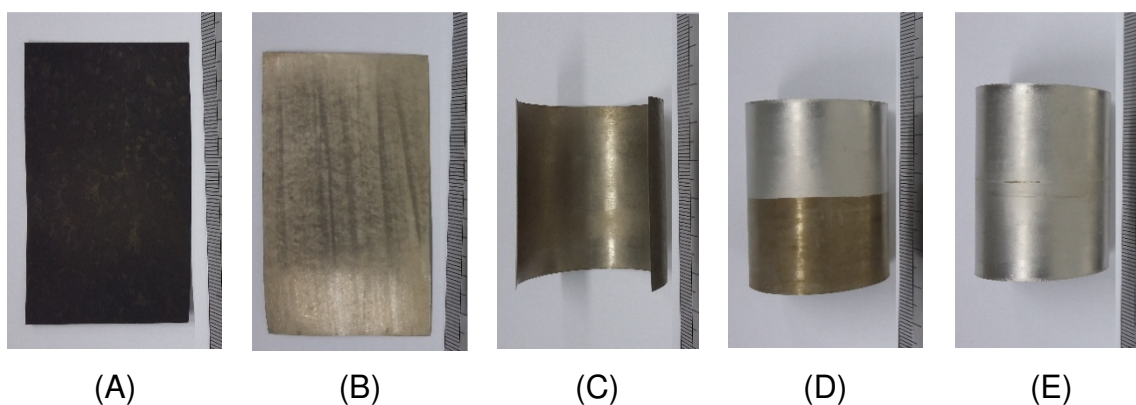
5.4 Eletrodeposição

Após a escolha de processo de lixamento para ativação e calandragem das folhas finas de urânio, procedeu-se a eletrodeposição em duas fases. Recobrendo-se a primeira metade do semi-tubo conformado de urânio com eletrodeposição de níquel e, em seguida, após inverter o tubo, realizou-se a segunda metade. Houve uma pequena faixa eletrodepositada que ficou sobreposta na região central.

As folhas finas de urânio metálico foram produzidas com o tamanho especificado dos alvos de 8g, conforme publicado pela ARGONE [30].

Estes testes seguiram quase o mesmo procedimento de eletrodeposição utilizado para as amostras de ativação descrito na Figura 16. A única diferença foi a adição do processo de calandragem da folha fina após sua ativação. As etapas do processo completo são mostradas na Figura 49.

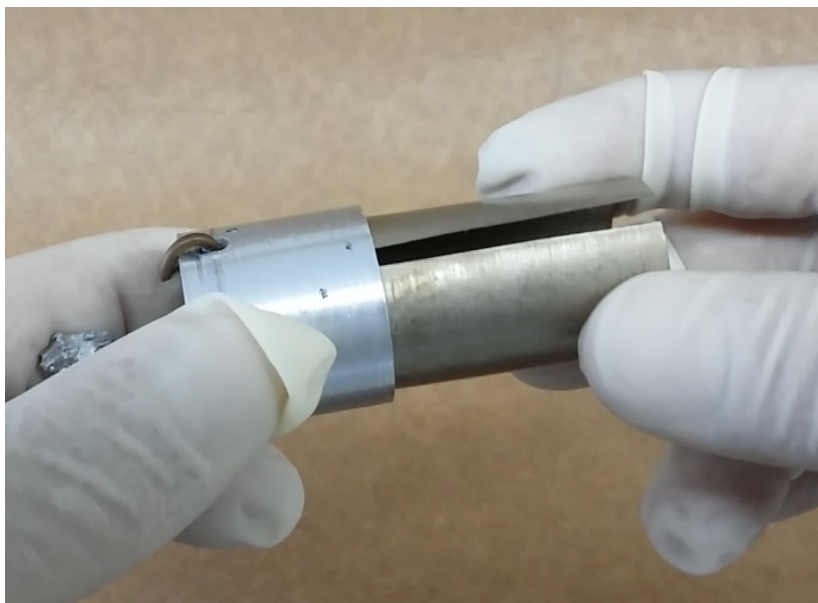
Figura 49- Processo de eletrodeposição de níquel sobre urânio metálico: (A) Início do processo com folha oxidada; (B) folha após processos de limpeza, decapagem e ativação; (C) folha calandrada; (D) metade da folha recoberta por níquel após primeira etapa de eletrodeposição; (E) Folha pronta após segunda etapa de eletrodeposição



Fonte: Autor da dissertação

Neste processo a garra de fixação que foi utilizada até o momento para amostras planas foi substituída pelo fixador circular mostrado na Figura 50 feito com a finalidade de permitir que a amostra gire concentricamente com o equipamento sobre o eletrodo de níquel.

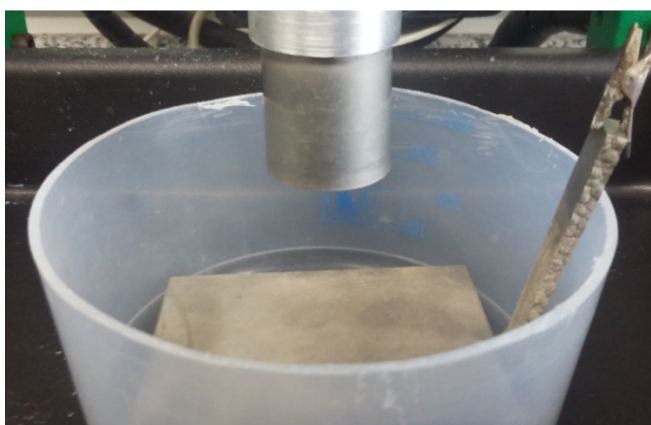
Figura 50- Fixador circular para amostras calandradas



Fonte: Autor da dissertação

O teste da primeira disposição dos eletrodos (Figura 29 A) com apenas uma base de níquel no fundo do béquer como mostra a Figura 51, este foi feito com uma folha substituta de cobre para reduzir gastos de folhas finas de urânio.

Figura 51- Ânodo constituído de uma base de níquel ao fundo do béquer



Fonte: Autor da dissertação

Com esta disposição do ânodo de níquel apenas como uma placa na base do cátodo, notou-se que houve falha de eletrodeposição na região central do lado interior da folha fina de urânio. Isso pode ser constatado visivelmente na folha fina depositada como pode ser visto na Figura 52. Isso seria é inaceitável na confecção

do alvo. Antes de projetar uma nova disposição do ânodo para minorar esse problema, decidiu-se modelar todo o sistema de eletrodeposição de níquel antes de projetar uma nova montagem do sistema de eletrodeposição. Desta forma, foi realizada uma simulação no COMSOL conforme previsto no capítulo de materiais e métodos.

Durante o processo de simulação, foram realizadas diversas tentativas de alteração da geometria do pino central para mostrar a variação de concentração do eletrólito, do fluxo iônico e do potencial elétrico na região central do tubo de folha fina. Essa simulação de eletrodeposição (Figura 53 A) explicou a falha no interior do alvo, mostrando que o fluxo de material tende a convergir percorrendo sempre o menor caminho em direção ao eletrodo a ser eletrodepositado. A região interior do alvo é a que apresenta a maior distância em relação ao ânodo de níquel somente na base e, conseqüentemente, se tornou uma região com menor atividade iônica, conseqüentemente com menor eletrodeposição.

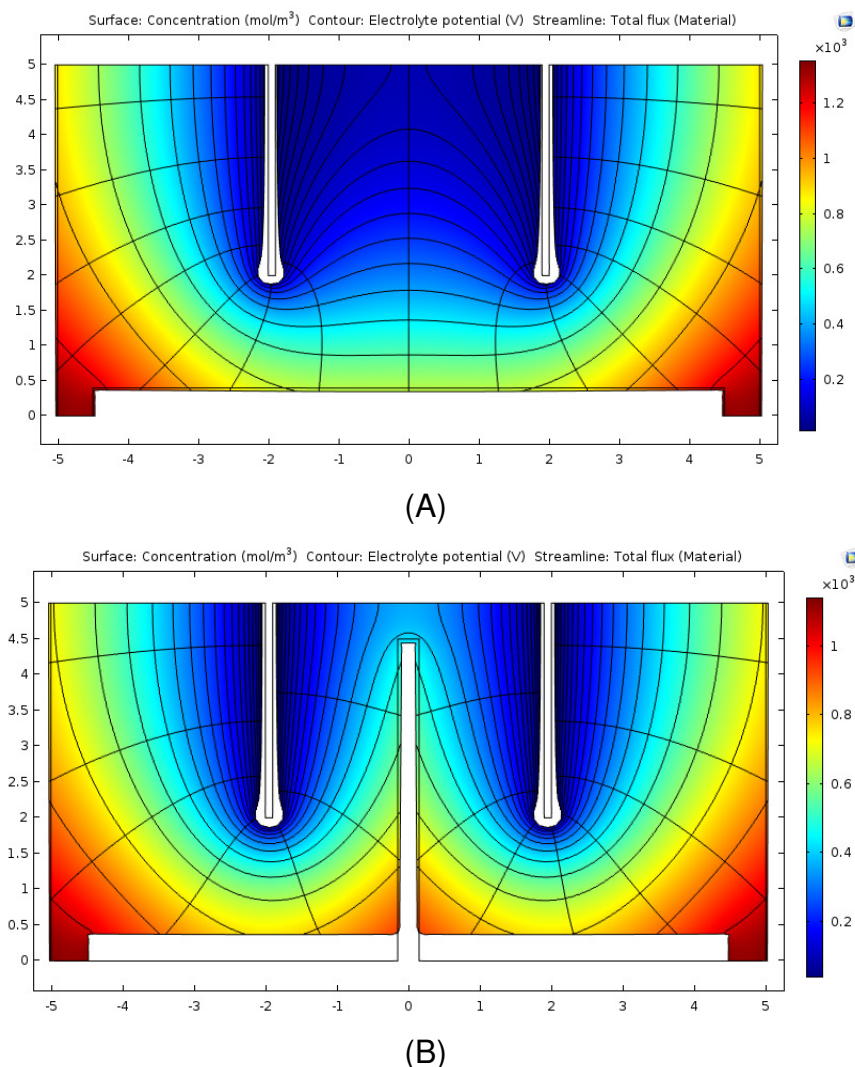
A solução imaginada para este problema foi o acréscimo de um pino no centro da base de níquel, como mostra a Figura 29 (B). A simulação desta geometria (Figura 53 B) indicou que, com isto, as linhas de fluxo de material também são encaminhadas ao interior da amostra solucionando assim o problema obtido com a montagem anterior.

Figura 52- Falha na deposição no interior da folha fina



Fonte: Autor da dissertação

Figura 53- Simulação de eletrodeposição (A) com eletrodo de níquel apenas em volta do alvo; (B) acréscimo de um pino de níquel no centro do eletrodo.



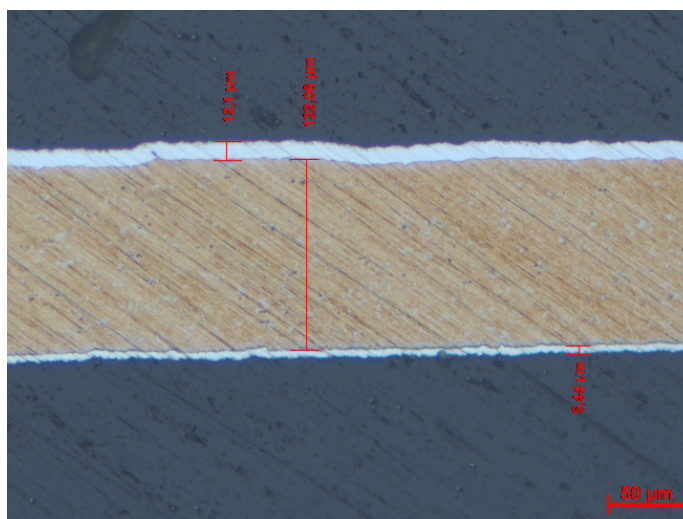
Fonte: Autor da dissertação

Essa disposição do ânodo, nessa nova configuração com pino central, dentro do processo de simulação eliminou o problema de falta de níquel no interior da amostra. Constatou-se na prática experimental, que, visualmente, essa cobertura plena de níquel ocorreu de forma devida na região interna do tubo do alvo. A imagem de microscópio da camada obtida neste processo já equacionado (Figura 54) revelou que, apesar de a amostra estar totalmente recoberta, o lado externo ainda ficou com uma camada de espessura maior que o lado interno, que por sua vez ficou menor que o mínimo necessário recomendado pela literatura (7 μm).

Isto possivelmente ocorre porque, apesar de ter um eletrodo mais perto, este mesmo eletrodo ocupa muito espaço no lado interior do alvo deixando pouco volume de solução para deposição do lado interno que em conjunto com a geometria do alvo que dificulta a troca da solução em seu interior com o exterior. Isso acaba fazendo com que esta solução fique insaturada de íons de níquel em relação a área externa do banho impedindo seu crescimento igual em ambos os lados.

Jaime R. Lisboa [34], enquanto estudava a eletrodeposição de níquel sobre urânio metálico, citou a utilização de recirculação da solução de Watts durante o banho eletroquímico com a finalidade de manter a homogeneidade da solução durante o processo. Com a finalidade de corrigir a diferença de espessura entre os dois lados da folha fina de urânio, esta ideia foi implementada nos experimentos seguintes.

Figura 54- Amostra com deposição desigual no exterior (acima do urânio) e no interior (abaixo do urânio)



Fonte: Autor da dissertação

A injeção de gás nitrogênio direcionado para o interior do alvo (Figura 29 C) para forçar a troca de solução entre os dois lados do banho, foi a primeira tentativa para agitar a solução de forma a manter sua homogeneidade. Entretanto, este método deixou defeitos com formato arredondado na camada depositada, indicando que as bolhas de gás injetadas na solução impediram a devida deposição de níquel na amostra como mostra a Figura 55.

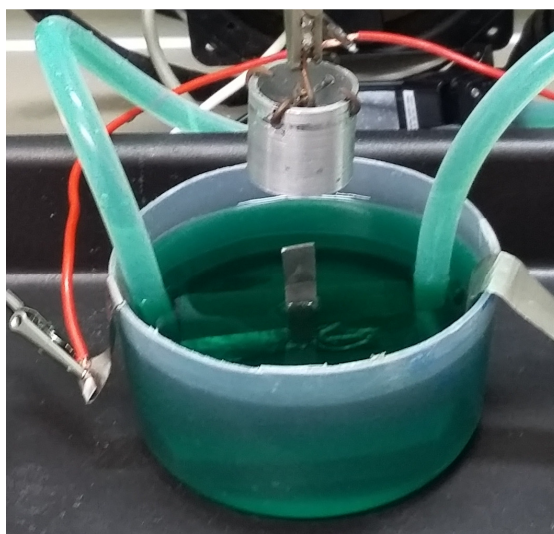
Figura 55- Defeitos na camada de níquel oriundas das bolhas de ar injetadas



Fonte: Autor da dissertação

A solução então encontrada, como apresentado na Figura 29 (D), mostra a geometria onde foi utilizado um pino central menor que permitisse um volume maior de solução no lado interno do banho. O ânodo de níquel teve algumas partes recobertas para melhor distribuir a corrente dentro do banho, e foi utilizada uma bomba para circular a solução de Watts durante o processo. Esta montagem pode ser observada na Figura 56.

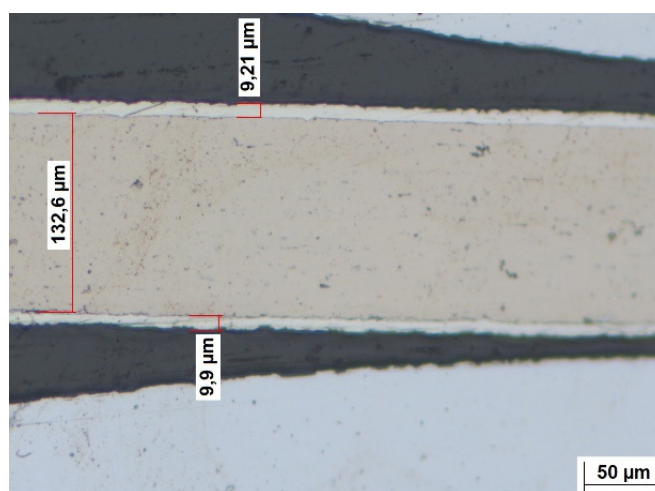
Figura 56- Geometria de eletrodo de níquel com pino central fino e área ativa reduzida por resina juntamente com adição de uma bomba para agitação da solução



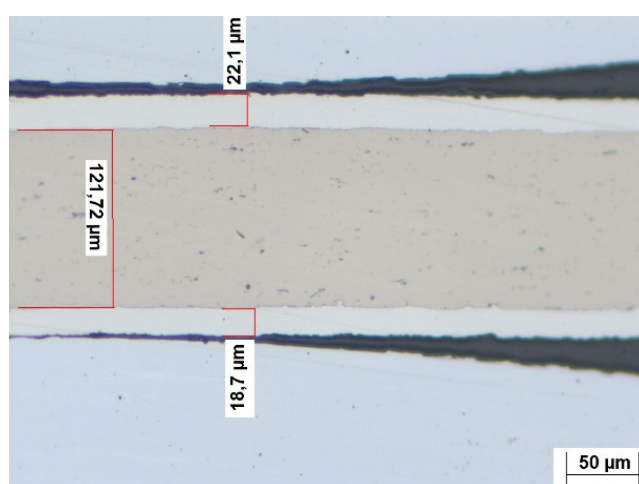
Fonte: Autor da dissertação

Com isto, a Figura 57 mostra que ambos os lados do alvo mostraram uma deposição de espessuras semelhantes. A diferença de espessura, agora se dá entre a parte central (Figura 57 A) do alvo e sua área mais periférica, como pode ser visto na Figura 57 (B), por causa de suas proximidades com o ânodo de níquel. Entretanto, a menor espessura encontrada nesta eletrodeposição foi de cerca de 9 μm o que já é maior que o mínimo de 7 μm , conforme estabelecido anteriormente na revisão bibliográfica. Portanto, esta configuração do processo produziu uma camada satisfatória para a devida cobertura plena do alvo com níquel.

Figura 57- Espessura da camada de níquel na (A) região central do alvo; (B) região periférica do alvo



(A)



(B)

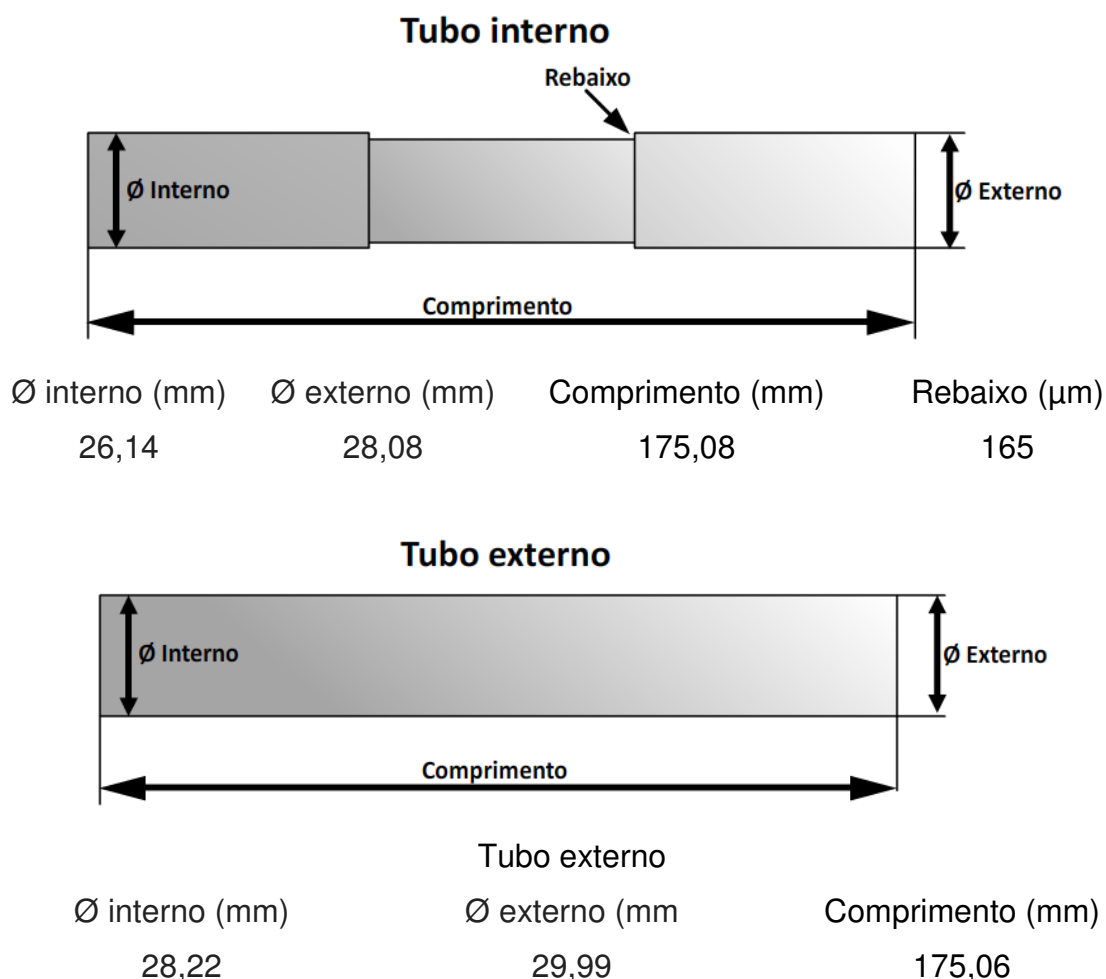
Fonte: Autor da dissertação

5.5 Montagem de um alvo

Utilizando o processo construído ao longo deste estudo, foi montado um alvo tubular de folha fina de urânio metálico com eletrodeposição de níquel como barreira de fissão.

Para isso foram utilizados um conjunto de tubos e uma folha fina de urânio metálico com dimensões dentro das especificações para a montagem de alvos obtidas na literatura [18,30,35]. As dimensões dos tubos interno e externo estão dispostas nas Figura 58.

Figura 58- Dimensões dos tubos interno e externo

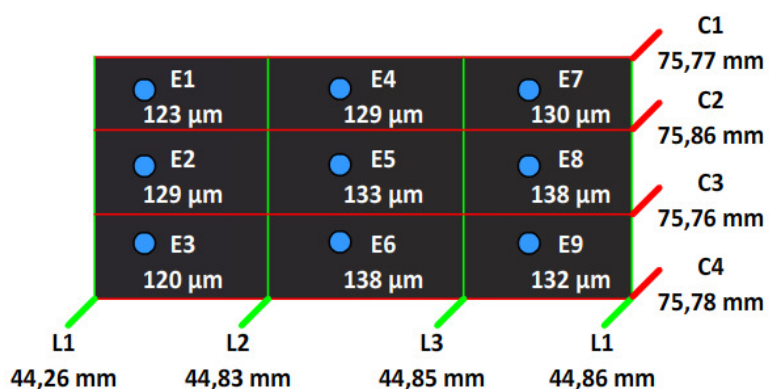


Fonte: Autor da dissertação

A obtenção das dimensões da folha fina de urânio, por sua vez, segue o mesmo procedimento utilizado pela ARGONE [30] demonstrado na Figura 59, no qual são obtidos nove valores de espessura nos pontos demonstrados por E1 até

E9, quatro valores de comprimento (C1 até C9) e quatro valores de largura (L1 até L9). A folha fina escolhida, para este processo estava com suas dimensões dentro dos limites de tolerância para alvos de 8 g ($125 \pm 13 \mu\text{m}$ em todas as espessuras e $76 \pm 2 \times 88 \pm 2 \text{ mm}$ para comprimentos e larguras) e portanto pôde ser utilizada para a montagem do alvo

Figura 59- Dimensões da folha fina de urânio metálico: comprimento (C), Largura (L), e espessura (E) da folha fina de urânio



Fonte: Autor da dissertação

A folha fina passou pelo processo completo de limpeza, ativação por lixamento, calandragem e eletrodeposição de níquel estando, no final, pronta para sua montagem no tubo como mostra a Figura 60.

Figura 60- União dos processos estudados para a fabricação de um alvo tubular



Fonte: Autor da dissertação

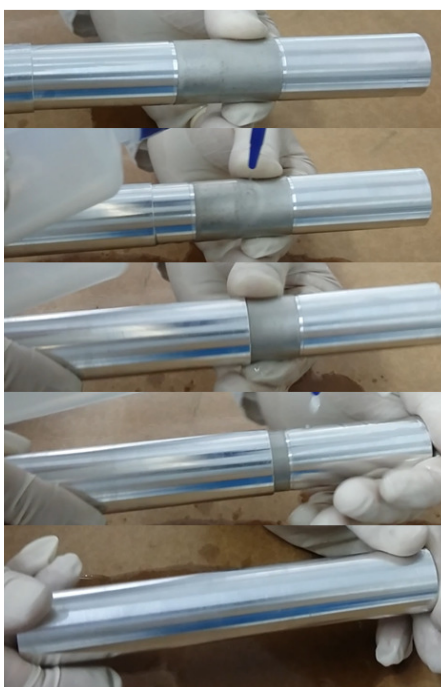
A folha fina calandrada e eletrodepositada com níquel pôde ser encaixada no tubo interno de alumínio se mantendo fixa por sua própria elasticidade como é mostrada pela Figura 61. Na sequência de montagem, o encaixamento do tubo externo sobre o conjunto não causou quaisquer danos sobre a folha do alvo, como mostrado na sequência da Figura 62.

Figura 61- Encaixe da folha fina de urânio com eletrodeposição de níquel sobre o tubo interno do invólucro de alumínio



Fonte: Autor da dissertação

Figura 62- Montagem do tubo externo sobre o conjunto de tubo interno com a folha fina de urânio



Fonte: Autor da dissertação

O alvo montado foi, então, expandido mecanicamente pelo método de “draw plug” (Figura 11 A). Após a expansão, a integridade do alvo e da eletrodeposição foi verificada através de uma imagem de raios x (Figura 63) que mostrou que a folha fina estava devidamente encaixada no rebaixo e sem danos aparentes à camada de níquel.

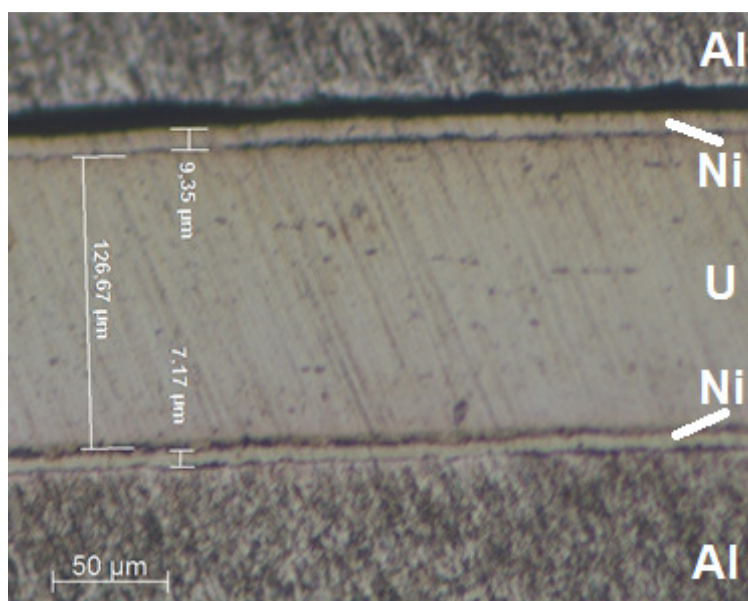
Figura 63- Raios x do alvo montado após expansão



Fonte: Autor da dissertação

Para observar o estado final da camada de níquel após a expansão o alvo foi cortado e sua seção transversal foi observada. É possível observar pela Figura 64 que a camada de níquel se manteve aderida após todo o processo de montagem e expansão mecânica do tubo.

Figura 64- Secção transversal do alvo montado



Fonte: Autor da dissertação

6 CONCLUSÕES

Por meio dos resultados obtidos, concluímos que:

1. A calandra foi efetiva para conformar os alvos antes do processo de eletrodeposição. Essa etapa evita uma potencial descamação da camada de níquel após a eletrodeposição.
2. A ativação da superfície de urânio por lixamento foi a técnica encontrada e mais efetiva que as demais, pois consumiu minimamente o urânio, além de conferir uma ancoragem satisfatória para a eletrodeposição.
3. Os métodos químicos e eletroquímicos de ativação do alvo para eletrodeposição não se mostraram adequados, pois consumiam maior quantidade de urânio por corrosão, além de gerarem uma superfície mais irregular alterando a espessura do alvo de forma não controlada. Esses métodos potencialmente geram mais resíduos contaminantes do que o simples lixamento da superfície.
4. O equipamento de eletrodeposição automatizado foi eficaz para promover um processo de eletrodeposição de níquel sobre a folha fina pré-conformada. Essa metodologia poderá ser prontamente aplicada a uma maior escala produtiva, com pequenos ajustes, na linha de produção de alvos de folha fina para o RMB.
5. Simulações baseadas na metodologia de elementos finitos permitiram compreender o comportamento do processo de eletrodeposição da camada de níquel. Isso possibilitou uma melhor adequação e posicionamento dos eletrodos de forma a otimizar o fluxo de cátions de níquel na eletrodeposição.
6. Durante o processo experimental verificou-se a necessidade de manter uma recirculação hidráulica da solução de niquelação, com a finalidade de promover uma homogeneidade de espessura na camada eletrodepositada.
7. Com a configuração do processo eletroquímico de niquelação que foi desenvolvido, tornou-se possível eletrodepositar uma camada de níquel, com espessura controlada, em ambos os lados da folha fina pré-calandrada.

7 TRABALHOS FUTUROS

- Aprimorar o protótipo do equipamento de eletrodeposição para que este possa ser aplicado em escala industrial em um futuro processo de produção.
- Tornar o processo de calandragem automático para que este não precise de operação manual.
- Estudar técnicas não destrutivas para qualificar a eletrodeposição de níquel sobre folhas finas de urânio metálico calandradas.
- Realizar testes de irradiação dos alvos montados com eletrodeposição de níquel para avaliar a efetividade do método estudado na produção de moliibdênio 99 no reator RMB;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LEE, S. K.; BEYER, G. J.; and LEE, J. S. Development of Industrial-Scale Fission ⁹⁹Mo Production Process Using Low Enriched Uranium Target, **Nucl. Eng. Technol.**, vol. 48, no. 3, pp. 613–623, Jun. 2016.
- [2] PONSARD, B. Mo-99 supply issues: status report and lessons learned. In: INTERNATIONAL TOPICAL MEETING ON RESEARCH REACTOR FUEL MANAGEMENT, 14TH, March 21-25, 2010, Marrakech, Morocco. Disponível em: <<http://www.euronuclear.org/meetings/rrfm2010/transactions/RRFM2010-transactions-s3.pdf>> Acesso em: 18 fev 2017
- [3] **Medical Isotope Production Without Highly Enriched Uranium.** Washington, DC: The National Academies Press, ISBN:978-0-309-38728-6/DOI:10.17226/12569 2009.
- [4] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Non-HEU production technologies for Molybdenum-99 and Technetium-99m.** IAEA NUCLEAR ENERGY SERIES N°. NF-T-5.4, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, VIENNA, 2013. Disponível em: <http://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1589_web.pdf> Acesso em: 20 mai 2017
- [5] MARQUES, F. L. N.; OKAMOTO, M. R. Y. and BUCHPIGUEL, C. A. Alguns aspectos sobre geradores e radiofármacos de tecnécio-99m e seus controles de qualidade, **Radiol. Bras.**, vol. 34, no. 4, pp. 233–239, Aug. 2001
- [6] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Feasibility of Producing Molybdenum-99 on a Small Scale Using Fission of Low Enriched Uranium or Neutron Activation of Natural Molybdenum,** Technical Reports Series n° 478, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, VIENNA, 2015. Disponível em: <<http://www.iaea.org/Publications/10599>> Acesso em: 20 mai 2018
- [7] VANDEGRIFT, G. F; et al. Converting Targets and Processes for Fission-Product ⁹⁹Mo from High to Low-Enriched Uranium, **Chapter for Techdoc of International Atomic Energy Agency, (to be published)**, 1997.
- [8] WU, D.; LANDSBERGER, S.; VANDEGRIFT, G. F. Progress in chemical treatment of LEU targets by the modified CINTICHEM process. International RERTR Meeting. Seoul, Korea, October 7-10, 1996. Disponível em: <<http://www.rertr.anl.gov/99MO96/WU96.PDF>> Acesso em: 23 abr 2018
- [9] LISBOA, J.; BARRERA, M.; and MARIN, J. Fabricación de blancos anulares para Mo-99 utilizando láminas de Uranio Natural, Uranio LEU, Niquel y Aluminio estructural AL-3003, **REMETALLICA**, vol. 19, no. 4, 2011.

- [10] WIENCEK, T. C.; HOFMAN, G. L.; WOOD, E. L.; WU, C. T.; SNELGROVE, AND J. L. LEU 99Mo target fabrication and testing: Overview, status and plans. International RERTR Meeting. Williamsburg, Virginia, USA, September 18-23, 1994. Argonne National Laboratory, August 1997, p. 78. ANL/RERTR/TM-20. Disponível em: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/Pubic/29/036/29036183.pdf>> Acesso em: 30 set 2017
- [11] SCHRADER, R.; KLEIN, J.; MEDEL, J.; MARÍN, J.; LISBOA, J.; BIRSTEIN, L.; AHUMADA, L.; CHANDÍA, M.; BECERRA, R.; ERRAZU, X.; ALBORNOZ, C.; SYLVESTER, G.; JIMÉNEZ, J.C. Status of the Chilean implementation of the modified Cintichem process for fission 99Mo production using LEU. International RERTR Meeting. Washington, DC, USA, October 5-9, 2008. Disponível em: <http://www.rertr.anl.gov/RERTR30/index.shtml>> Acesso em: 6 mar 2016
- [12] VERBEEK, P., Report on Molybdenum 99 production for nuclear medicine 2010-2020, **Association of Imaging Producers & Equipment Suppliers**, 2008.
- [13] European Nuclear Society, **The medical isotope crisis**, *ENS NEWS N° 26*, 2009. [Online]. Available: <http://www.euronuclear.org/e-news/e-news-26/hsc-statement.htm>. Acesso em: 12-Jul-2016
- [14] OSSO J. A.; *et al.*, **Production of 99Mo at IPEN/CNEN-SP-Brazil**, in *Topical meeting on molybdenum-99 technological development mo-99*, 2013, pp. 1–5.
- [15] GONÇALVES, O. D. O Programa Nuclear Brasileiro e a Física Médica no Brasil,” *Rev. Bras. Física Médica*, vol. 3, no. 1, pp. 151–156, 2009.
- [16] OSSO J. A.; *et al.*, **Brazilian Strategies to Overcome Molybdenum Crisis: Present and Future Perspectives of the Multipurpose Research Reactor**- Belgium, 2011.
- [17] CONTURBIA, G. L. C. R., **Tecnologia de fabricação de alvos de aluminetos de urânio para produção de Mo-99**. 2018. 106p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo
- [18] SOUZA, J. A. B. **Estudo do processo de fabricação de alvos de folhas finas de urânio metálico para produção de Mo-99**. 2018. 159p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

- [19] MARSHALL, S. L., REDEY, L., VISSERS, D. R., VANDEGRIFT, G. F., and MATOS, J. E., Continuing Investigations on Electrochemical Preparation of LEU Targets for ⁹⁹Mo Production, Proceedings of the 1988 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, San Diego, California, September 18-24, ANL/RERTR/TM-13, 1988.
- [20] WIENCEK, T. C., HOFMAN, G. L. Development of Uranium Metal Targets for ⁹⁹Mo Production, Proceedings of the 1993 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR) held in Oarai, Japan on October 4-7, 1993, JAERI –M 94-042, Japan Atomic Energy Research Institute, March 1994, p. 385, 1994
- [21] WIENCEK, T. C.; VANDEGRIFT, G. F.; BAKEL, A.; LEYVA, A. A.; HEBDEN, A. S. Status and progress of foil and target fabrication activities for the production of ⁹⁹Mo from LEU. International RERTR Meeting. Washington, DC, USA, October 5-9, 2008. Disponível em: <http://www.rertr.anl.gov/RERTR30/index.shtml>> Acesso em: 18 set 2017
- [22] CREASY, J. Update on the development, testing, and manufacture of high density LEU-foil targets and processing for the production of Mo-99, in **Proceedings of the Mo-99 Topical Meeting**, 2013.
- [23] BRIYATMOKO, B.; GUSWARDANI, B.; PURWANTA, S.; PERMANA, S.; BASIRAN, D.; KARTAMAN; M. Indonesia's current status for conversion of Mo-99 production to LEU fission. **International RERTR Meeting**. Prague, Czech Republic, September 23-27, 2007. Disponível em: [http://www.rertr.anl.gov/RERTR29/Abstracts/S6-1 Briyatmoko.html](http://www.rertr.anl.gov/RERTR29/Abstracts/S6-1_Briyatmoko.html)> Acesso em: 6 mar 2017
- [24] MUSHTAQ A.; IQBAL M.; BOKHARI, I. H. and MAHMOOD, T. Low enriched uranium foil plate target for the production of fission Molybdenum-99 in Pakistan Research Reactor-1, **Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms**, vol. 267, no. 7, pp. 1109–1114, Apr. 2009.
- [25] KIM, K. H.; OH, S. J.; LEE, D. B.; LEE, B. C.; KIM, C. K.; SOHN, D. S. An investigation of the fabrication technology for uranium foils by cooling-roll casting. International RERTR Meeting, Chicago, USA, 5-10 October, 2003. Disponível em: <http://www.rertr.anl.gov/RERTR25/HTML/KHKim.html>> Acesso em: 11 jun 2017
- [26] KIM, K. H.; SON, M.K.; OH, S. J.; LEE, D. B.; LEE, B. C.; KIM, C. K.; SOHN, D. S. Development of the fabrication technology of wide uranium foils for Mo-99 irradiation target by cooling-roll casting method. International RERTR Meeting, Vienna, Austria, November 7-12, 2004. Disponível em: <http://www.rertr.anl.gov/RERTR26/Abstracts/58-Kim.html>> Acesso em: 11 jun 2017.

- [27] UHM, Y.R.; RYU, H.J.; LEE, J. S.; CHOI, S.J. Process Development of Fission Mo in Korea, In: 2013 TOPICAL MEETING ON MOLYBDENUM-99 TECHNOLOGICAL DEVELOPMENT, Chicago, Illinois, April 1-4, 2013. KAERI Disponível em: http://mo99.ne.anl.gov/2013/pdfs/Mo99%202013%20Web%20Presentations/S6-P1_Uhm.pdf> Acesso em: 17 out 2018
- [28] SALIBA-SILVA, A. M, *et al.* Metallic Uranium Production for Irradiation Target Alloys, Belgium, 2011.
- [29] DURAZZO, M.; SALIBA-SILVA, A. M.; MARTINS, I. C.; CARVALHO, E. F. U. de, and RIELLA, H. G., Manufacturing low enriched uranium metal by magnesiothermic reduction of UF₄, **Ann. Nucl. Energy**, vol. 110, pp. 874–885, 2017.
- [30] VANDEGRIFT, G., BROWN, M. A., JERDEN, J. L., GELIS, A. V., STEPINSKI, D. C., WIEDMEYER, S., YOUKER, A., HEBDEN, A., SOLBREKKEN, G., ALLEN, C., ROBERTSON, D., EL-GIZAWY, S., GOVINDARAJAN, S., HOYER, A., MAKAREWICS, P., HARRIS, J., GRAYBILL, B., GUNN, A., BERLIN, J., BRYAN, C., SHERMAN, S., HOBBS, R., GRIFFIN, F., CARBAJO, J., FREELS, J., CHANDIER, D, HURT, C. J., WILLIAMS. P. Low-Enriched Uranium High-Density Target Project: Compendium Report, ANL/NE-16/15, Argonne National Laboratory, September, 2016.
- [31] CONNER, C., LIBERATORE, M. W., MUTALIB, A., SEDLET, J., WALKER, D., VANDEGRIFT, G. F. Progress in Developing Processes for Converting 99Mo Production from High to Low-Enriched Uranium. Proceedings of the 1998 International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors (RERTR) held in Sao Paulo, Brazil on October 18–23, 1998, Disponível em:><http://www.rertr.anl.gov/Mo99-98/CConner.pdf>.> Acesso em: 10 dezembro 2016
- [32] SCHRADER, R.; KLEIN, J.; MEDEL, J.; MARÍN, J.; LISBOA, J.; BIRSTEIN, L.; AHUMADA, L.; CHANDÍA, M.; BECERRA, R.; ERRAZU, X.; ALBORNOZ, C.; SYLVESTER, G.; JIMÉNEZ, J.C. Status of the Chilean implementation of the modified Cintichem process for fission 99Mo production using LEU. International RERTR Meeting. Washington, DC, USA, October 5-9, 2008. Disponível em: <http://www.rertr.anl.gov/RERTR30/index.shtml>> Acesso em: 6 mar 2016
- [33] HOFMAN, G. L., WIENCEK, T. C., WOOD, E. L., SNELGROVE, J. L., SURIPTO, A., NASUTION, H., LUFTI-AMIN, D., GOGO, A. "Irradiation Tests of 99Mo Isotope Production Targets Employing Uranium Metal Foils," 19th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, October 7-10, 1996, Seoul, Korea, 1996.
- [34] LISBOA, J. R.; MARIN, J.; BARRERA, M. E. and CIFUENTES, G. Manufacturing of Annular Targets Made of LEU Foil Coated with Electrodeposited Nickel, **Procedia Mater. Sci.**, vol. 8, pp. 434–441, 2015.

- [35] HOYER, A. ***An Investigative approach to explore optimum assembly process design for annular targets carrying LEU foil.*** Master of Science thesis presented to the Faculty of the Graduate School at the University of Missouri – Columbia. December 2013.
- [36] CONNER, C. *et al.* Development Of Annular Targets For 99Mo Production, **International Atomic Energy Agency (IAEA)**, 1999
- [37] DENNIS, J. K. and SUCH, T. E., ***Nickel and Chromium Plating.*** Woodhead Publishing, 1993.
- [38] DI BARI, G. A. Electrodeposition of Nickel, **in *Modern Electroplating,*** Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., pp. 79–114, 2011.
- [39] DIBARI, G. A. Nickel plating, ***Met. Finish.***, vol. 97, no. 1, pp. 289–290, 1999.
- [40] COTELL, C. M.; COMMITTEE, A. S. M. I. H.; SPRAGUE, J. A. and SMIDT, F. A. ***ASM Handbook***, no. v. 5. ASM International, 1994.
- [41] COMSOL AB, “COMSOL Multiphysics® v. 5.4.” Stockholm, Sweden.
- [42] ZIENKIEWICZ, O.; TAYLOR, R. and ZHU, J. Z. ***The Finite Element Method: Its Basis and Fundamentals***, 6th ed. 2005.
- [43] TEIXEIRA-DIAS, F.; PINHO DA CRUZ, J.; VALENTE, F. R. J. and Alves de Sousa, R. J. ***Método Dos Elementos Finitos. Técnicas De Simulação Numérica Em Engenharia***, 1st ed. 2010.
- [44] CUTRESS, I. J.; DICKINSON, E. J. F. and COMPTON, R. G. Analysis of commercial general engineering finite element software in electrochemical simulations ***J. Electroanal. Chem.***, vol. 638, no. 1, pp. 76–83, Jan. 2010.
- [45] AZEVEDO, Á. F. M., ***MÉTODO DOS ELEMENTOS FINITOS.*** 2003.
- [46] COMSOL AB, “Copper Deposition in a Trench.” [Online]. Available: <https://br.comsol.com/model/copper-deposition-in-a-trench-2112>. Acesso em: 22 SET 2018.
- [47] DICKINSON, E. J. F.; EKSTRÖM, H. and FONTES, E. COMSOL Multiphysics®: Finite element software for electrochemical analysis. A mini-review ***Electrochem. commun.***, vol. 40, pp. 71–74, Mar. 2014.
- [48] LIMA, F.; MESCHEDER, U. and REINECKE, H. ***Simulation of Current Density for Electroplating on Silicon Using a Hull Cell.*** 2012.

- [49] GORE, J. K.; SEEGMILLER, R.; TAUB, J. M.; PINKERTON, A. and QUINTANA, L. Chemical Surface Treatments For Uranium And Their Application To Uranium Technology, Los Alamos Scientific Lab., N. Mex., Los Alamos, NM (United States), 1957.
- [50] BEACH, J. G. and FAUST, C. L. Electroclad Aluminum on Uranium, **J. Electrochem. Soc.**, vol. 106, no. 8, p. 654, 1959.
- [51] OWEN, L. W. and ALDERTON, J. R. Electrodeposited Nickel As A Protective Coating For Uranium In Unsaturated Air Near Ambient Temperature, **Br. Corros. J.**, vol. 5, no. 5, pp. 217–226, 1970.
- [52] PETIT, G. S., WRIGHT, R. R., KIENBERGER, C. A. and WEBER, C. W. Electroless Nickel Plating For Corrosion Protection Of Uranium., Oak Ridge, TN (United States), 1969.
- [53] REBOL, E. **Method Of Electroplating On Uranum**, US2884364A, 1959.
- [54] ANDERSON, P. D. **Method Of Preparing A Uranium Article For A Protective Coating**, US3341350A, 1967.
- [55] LUNDQUIST, J. R. and STROMATT, R. W. **Method Of Preparing Uranium For Nickel Plating**, US3275535A, 1966.
- [56] SMAGA, J. A. *et al.* Electroplating fission-recoil barriers onto LEU-metal foils for 99Mo-production targets, **International Atomic Energy Agency (IAEA)**, 1997.
- [57] KARPAS, Z. **Analytical chemistry of uranium: environmental, forensic, nuclear, and toxicological applications**. CRC press, 2014.
- [58] LARSEN, R. P. Dissolution of uranium metal and its alloys, **Anal. Chem.**, vol. 31, no. 4, pp. 545–549, 1959.
- [59] LUNDQUIST, J. R. and STROMATT, R. W., Nickel Electroplating On Uranium: Surface Preparation And Plating Solution Studies, **Technical Report BNWL-124**, DOI: 10.2172/4563456, Richland, WA (United States), 1965.
- [60] **ASM Handbook, Volume 13B, Corrosion: Materials**, vol. 63, no. 10. NACE International, 2007.
- [61] VANDER VOORT, G. F. **Metallography, principles and practice**. ASM International, 1999.
- [62] KOČIK, J.; MANCE, A. and MIHAJLOVIČ A. The use of the potentiostat in the microstructural examination of uranium, **J. Nucl. Mater.**, vol. 37, no. 2, pp. 243–247, Nov. 1970.

- [63] MARC, P.; MAGNALDO, A.; VAUDANO, A.; DELAHAYE, T., and SCHAER É., Dissolution of uranium dioxide in nitric acid media: what do we know?, *EPJ Nucl. Sci. Technol.*, vol. 3, p. 13, May 2017.
- [64] OLIVARES, L., LISBOA, J.; MARIN, J. and BARRERA, M. Coating Of Leu Foil With Electrodeposited Nickel For 99 Mo P Roduction, 2015.
- [65] Software: **Microsoft Visual Studio** disponível em <<https://visualstudio.microsoft.com/pt-br/>> acesso em 13-dez-2017
- [66] ZAKI, N., Electrocleaning, *Met. Finish.*, vol. 93, no. 1, pp. 125–130, Jan. 1995.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento,
associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente
pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.
