



**MEDIDAS DE PERCENTAGEM ATÔMICA DE FISSÃO DO U-235 POR  
ESPECTROMETRIA DE MASSA TERMOIÔNICA**

**José Fernando de A. C. Taddei**

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 128  
IEA - DT - 128**

**MAIO/1979**

**CONSELHO DELIBERATIVO**

**MEMBROS**

Klaus Reinach -- Presidente  
Roberto D'Utra Vaz  
Helcio Modesto da Costa  
Ivano Humbert Marchesi  
Admar Cervellini

**PARTICIPANTES**

Regina Elisabete Azevedo Baretta  
Flávio Gori

**SUPERINTENDENTE**

*Rômulo Ribeiro Pieroni*

**MEDIDAS DE PERCENTAGEM ATÔMICA DE FISSÃO DO U-235 POR  
ESPECTROMETRIA DE MASSA TERMOIÔNICA**

**José Fernando de A. C. Taddei**

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em  
Ciências" – Orientador Dr. Claudio Rodrigues. Apre-  
sentada e defendida em 26 de setembro de 1978, na  
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA  
SÃO PAULO – BRASIL**

**Série DISSERTAÇÃO S. TESE IEA**

**INIS Categories and Descriptors**

**B11**

**Uranium 235**

**Burnup**

**Mass spectroscopy**

**Uranium**

**Isotope ratio**

**Ion exchange**

---

**NOTA: A redacção, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade dos autores.**

## SUMÁRIO

	Página
<b>CAPÍTULO I</b>	
INTRODUÇÃO .....	1
<b>CAPÍTULO II</b>	
CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS-EXPRESSÕES PARA O CÁLCULO DA PERCENTAGEM ATÔMICA DE FISSÃO DO U-235 .....	2
<b>CAPÍTULO III</b>	
PROCEDIMENTOS .....	8
INTRODUÇÃO .....	8
III.1 – Procedimento de Irradiação .....	9
III.2 – Procedimento de Dissolução .....	11
III.3 – Procedimento para Purificação .....	11
III.3.1 – Preparação da Solução de Trabalho .....	11
III.3.2 – Separação do Urânio dos Produtos de Fissão e do Plutônio .....	11
III.3.3 – Purificação do Urânio .....	12
III.4 – Procedimento de Deposição .....	12
III.5 – Procedimento de Análise .....	13
III.5.1 – Desgaseificação .....	13
III.5.2 – Resfriamento .....	13
III.5.3 – Análise .....	13
III.5.4 – Esquema .....	14
<b>CAPÍTULO IV</b>	
RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	16
CONCLUSÃO .....	19
<b>APÊNDICE 1</b>	
PREPARO DE SOLUÇÕES E PUREZA DOS REAGENTES .....	21
A – Preparo das Soluções .....	21
B – Reagentes .....	21
C – Vidraria .....	21

	Página
D – Preparo das Colunas de Troca Iônica .....	21
 <b>APÊNDICE 2</b>	
CONTROLE DOS PROCESSOS QUÍMICOS POR MEDIDAS DE DESINTEGRAÇÃO GAMA DOS PRODUTOS DE FISSÃO .....	23
 <b>APÊNDICE 3</b>	
DETERMINAÇÃO DA PERCENTAGEM ATÔMICA DE FISSÃO POR MEDIDAS DA DESINTEGRAÇÃO GAMA DO PRODUTO DE FISSÃO C-137 .....	26
PROCEDIMENTOS .....	26
CÁLCULOS .....	27
 <b>APÊNDICE 4</b>	
ASPECTOS INSTRUMENTAIS E OPERACIONAIS RELACIONADOS COM A ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE MASSA DE FONTE SÓLIDA .....	32
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	 34

## LISTA DE FIGURAS

	Página
2.1 – (a) e (b) Representação Esquemática das Principais Reações que Ocorrem Quando da Irradiação de um Combustível Nuclear de Urânio .....	3
3.1 – Montagem de Aço Inox Utilizada na Irradiação das Pastilhas de Urânio .....	10
A.2.1 – Representação Esquemática dos Processos Químicos por Troca Iônica .....	25

## LISTA DE TABELAS

	Página
III.1 – Massa das Pastilhas de Urânio e o Correspondente Tempo de Irradiação Programado . . .	10
IV.1 – Resultado das Análises de Amostras de Urânio, Desvio Relativo das Medidas das Razões Isotópicas de U-235 e U-238 . . . . .	16
IV.2 – Valores Médios das Razões Atômicas U-235/U-238 Antes e Depois de Irradiação, e de Percentagem de U-238, seus Desvios Padrões e Percentuais . . . . .	16
IV.3 – Atividades Medidas do Cs-137, Atividades Corrigidas para Decaimento, Atividades por Grama de Urânio . . . . .	17
A.2.1 – Medidas Efetuadas no Detetor Gama Ge-Li para Controle dos Processos Químicos de Separação e Purificação do Urânio . . . . .	24
A.2.2 – Medidas de Atividade Gama Total com Detetor de NaI(Tl) . . . . .	24
A.3.1 – Massas de Nitrato de Urânio Depositadas para Contagem Gama . . . . .	26
A.3.2 – Atividades Gama das Três Amostras, e os Respostivos Erros Estatísticos de Contagem . .	27
A.3.3 – Massas de Urânio Depositados em Cada uma das Amostras, Atividades Corrigidas para Decaimento, Atividades por Grama de Urânio . . . . .	29

## NOMENCLATURA

- $A$  = ampères.
- $Am-241$  = isótopo do amerício com número de massa 241 ( ${}_{95}Am^{241}$ )
- $At$  = atividade gama, em dps.
- $At^j$  = atividade, em desintegrações por segundo, de cada uma das 3 fontes medidas.
- $At_{corr}^i$  = atividade gama do Cs-137 corrigida para decaimento durante o período de resfriamento, para cada uma das 3 amostras medidas.
- $At_{/g}$  = atividade gama média por grama de urânio irradiado.
- $Cs-137$  = isótopo do céσιο com número de massa 137 ( ${}_{55}Cs^{137}$ )
- $E$  = eficiência de contagem.
- $F$  = número de fissões por grama de urânio
- $\% F$  = percentagem atômica total de fissão.
- $F_g$  = número de fissões de núcleos U-235 ocorridas em um grama de urânio durante a irradiação.
- $\% F_g$  = número de fissões de átomos de U-235 ocorridas durante a irradiação por 100 átomos de urânio inicialmente presentes.
- $I_\gamma$  = intensidade gama
- $KeV$  = kilo elétron volt.
- $M$  = molaridade
- $M_U$  = mol de urânio
- $M_{UN}$  = mol de nitrato de urânio
- $m_{UN}$  = massa de nitrato de urânio depositado para contagem gama.
- $N_{Cs-137}$  = número de átomos de Cs-137 por grama de urânio
- $N_g^o$  = número de átomos de U-235 presentes na amostra não irradiada (por grama de urânio)

$N_5$  = número de átomos de U-235 presentes na amostra irradiada por grama de urânio

$N_8^0$  = número de átomos de U-238 presentes em um grama de urânio da amostra não irradiada.

$N_8$  = número de átomos de U-238 presentes em um grama de urânio da amostra irradiada.

$N_8^0$  = número de átomos de U-238 presentes em um grama de urânio da amostra não irradiada.

$\% N_8^0$  = percentagem atômica média de U-238 nas amostras não irradiadas.

$Np-239$  = isótopo de neptúnio com número de massa 239 ( ${}_{93}Np^{239}$ )

$Np-240$  = isótopo de neptúnio com número de massa 240 ( ${}_{93}Np^{240}$ )

$Pu-239$  = nuclídeo de plutônio com número de massa 239 ( ${}_{94}Pu^{239}$ )

$Pu-240$  = nuclídeo de plutônio com número de massa 240 ( ${}_{94}Pu^{240}$ )

$Pu-241$  = nuclídeo de plutônio com número de massa 241 ( ${}_{94}Pu^{241}$ )

$Pu-242$  = nuclídeo de plutônio com número de massa 242 ( ${}_{94}Pu^{242}$ )

$Re-187$  = isótopo de rênio com número de massa 187 ( ${}_{75}Re^{187}$ )

$R_{5/8}^0$  = razão isotópica entre o número de átomos de U-235 e de U-238 na amostra de urânio não irradiada.

$R_{5/8}$  = razão isotópica entre o número de átomos de U-235 e de U-238 na amostra de urânio irradiada.

$R_{8/8}^0$  = razão isotópica entre o número de átomos de U-236 e de U-238 na amostra de urânio não irradiada.

$R_{8/8}$  = razão isotópica entre o número de átomos de U-236 e de U-238 presentes na amostra de urânio irradiada.

$R_{8/5}^0$  = razão entre o número de átomos de U-236 e de U-235 presentes na amostra de urânio não irradiada.

$R_{8/5}$  = razão entre o número de átomos de U-236 e de U-235 e de U-238 presentes na amostra de urânio irradiada.

$S$  = área sob o pico gama de  $Cs-137$ .

$t$  = tempo de irradiação da amostra.

$t'$  = tempo decorrido entre o final da irradiação e as medidas de desintegração gama de  $Cs-137$ .

$t''$  = tempo que a amostra permaneceu no reator

$t_c$  = tempo de contagem

U-235 = nuclídeo de urânio com número de massa 235 ( ${}_{92}\text{U}^{235}$ )

U-238 = nuclídeo de urânio com número de massa 238 ( ${}_{92}\text{U}^{238}$ )

$\alpha_6$  = razão entre as seções de choque efetivas de captura e de fissão de U-235.

$\phi$  = fluxo de nêutrons térmicos nas posições de irradiação do reator I.E.A. - R.1., expresso em número de nêutrons por segundo por centímetro quadrado.

$\lambda$  = constante de decaimento do Cs-137

$\mu\text{l}$  = microlitro

$\sigma_c^s$  = seção de choque efetiva de captura de nêutrons térmicos pelo U-235.

$\sigma_{est}$  = desvio padrão estatístico das contagens gama.

$\sigma_{ex}$  = desvio padrão devido ao fato de a fonte não ser pontual.

$\sigma_{E\gamma}$  = desvio padrão da eficiência de detecção gama à energia de 661,6 KeV.

$\sigma_c^f$  = seção de choque efetiva de fissão por nêutrons térmicos para U-235.

$\sigma_{I\gamma}$  = desvio padrão da intensidade gama de desintegração do Cs-137.

$\sigma_p$  = desvio padrão devido ao posicionamento vertical da fonte.

$\sigma_{tot}$  = erro total cometido nas determinações das atividades das amostras.

# MEDIDAS DA PERCENTAGEM ATÔMICA DE FISSÃO DO U-235 POR ESPECTROMETRIA DE MASSA TERMOIÔNICA

José Fernando de A. C. Taddei

## RESUMO

Os métodos mais empregados na medida precisa de abundâncias isotópicas em urânio, e da percentagem atômica de fissão do U-235 para determinação da queima de combustível nuclear, baseiam-se em medidas espectrométricas de massa de termoionização.

Empregando um espectrômetro de massa de fonte sólida, modelo TH5, da VARIAN MAT, acoplado a um sistema de processamento de dados, modelo SS-108-TR, da VARIAN ASSOCIATE, foram tomadas medidas de razões isotópicas de urânio, a partir de soluções diluídas de pastilhas sinterizadas de óxido de urânio irradiadas e não irradiadas, a partir das quais foi calculada a percentagem atômica de fissão devida aos átomos de U-235.

A separação dos produtos de fissão e a purificação química do urânio foram efetuadas por troca aniónica.

É fornecida uma descrição detalhada dos procedimentos de irradiação, dissolução, separação e purificação químicas, deposição, coleta e processamento de dados.

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

Na tecnologia nuclear, a percentagem total de átomos fissionados, (burn-up), ocorrida num combustível nuclear durante seu período de irradiação no reator, é um parâmetro particularmente importante, seja considerando um aspecto puramente econômico, tal como o estabelecimento dos custos do ciclo do combustível nuclear, seja considerando aspectos essencialmente operacionais, tais como a operação de reatores nucleares, contabilidade de materiais fissionáveis, aplicação de normas de segurança e de salvaguardas para combustíveis irradiados, ou seja ainda considerando um aspecto mais fundamental, de interesse direto para os estudos, pesquisas e desenvolvimento de novos tipos de combustíveis nucleares<sup>(1,8,22)</sup>.

Os problemas envolvidos na determinação precisa da percentagem total de fissão em combustíveis nucleares irradiados, são particularmente complexos, se considerarmos que, durante a irradiação de um combustível, diferentes reações nucleares, além da fissão propriamente dita, estão ocorrendo simultaneamente no combustível, podendo resultar numa "produção" e num "consumo" adicional de núcleos fissionáveis e férteis.

Os métodos mais precisos para a determinação da percentagem atômica de fissão envolvem a determinação de parâmetros que só podem ser medidos após a dissolução de parte ou de todo o

Aprovada para publicação em Setembro/1978.

elemento combustível. Dentre os métodos destrutivos mais utilizados, quer pela precisão final dos resultados, quer pela sua aplicabilidade a vários tipos de combustíveis nucleares, destacam-se aqueles que envolvem a utilização da espectrometria de massa de fonte sólida: Método do Neodímio-148<sup>(2,30)</sup>, que se baseia na medida desse produto de fissão em combustíveis irradiados; Método das Variações Isotópicas<sup>(1)</sup>, que se baseia na medida do número de átomos de determinados núcleos de urânio, em amostras equivalentes e representativas de combustível, antes e depois da irradiação.

O presente trabalho visa a determinação da percentagem atômica de fissão devida somente aos átomos de U-235 presentes numa amostra de combustível nuclear-pastilha de óxido de urânio (urânio natural) irradiado no reator I.E.A.-R.1. Para isso baseou-se no método das variações isotópicas, que neste caso se restringe à determinação da diferença entre o número de átomos de U-235 presentes em amostras de combustível pré e pós-irradiado.

A percentagem atômica de fissão devida ao U-235, além de se constituir numa importante etapa na determinação da percentagem total de fissão de núcleos fissíveis em combustíveis nucleares, para a qual, no caso de combustíveis tipo PWR, contribui preponderantemente, tem importância significativa no estudo de danos metalúrgicos em amostras de combustível e no material de encamizamento, nos cálculos de reatores e na determinação de parâmetros nucleares de irradiação e do reator.

São apresentadas e discutidas as expressões para o cálculo da percentagem atômica de fissão, devida aos átomos de U-235, a partir de medidas de razões isotópicas no urânio antes e depois de irradiado, considerando principalmente e especialmente as condições de irradiação: amostras de urânio natural, período de irradiação relativamente reduzido, baixo fluxo de nêutrons.

Foram desenvolvidos e estabelecidos procedimentos químicos específicos para a dissolução das pastilhas de óxido de urânio, deposição de quantidades adequadas de urânio sobre filamentos metálicos de rênio, e a obtenção da forma química requerida, (UO<sub>3</sub>), para a produção de feixes iônicos estáveis e com intensidade adequadas.

Foram igualmente estabelecidos e padronizados procedimentos operacionais no espectrômetro de massa e sistema de processamento de dados, para a produção, análise, e medida das correntes iônicas.

## CAPÍTULO II

### CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS-EXPRESSÕES PARA O CÁLCULO DA PERCENTAGEM ATÔMICA DE FISSÃO DO U-235

O método utilizado neste trabalho para o cálculo da percentagem atômica de fissão do U-235, envolve a determinação da quantidade de material fissionável presente na amostra de combustível, antes e depois da irradiação. Essa diferença está diretamente relacionada com o número de fissões que ocorreram na amostra, permitindo então o cálculo de percentagem atômica de fissão.

O seguinte esquema simplificado pode ser proposto para descrever as reações nucleares principais, que ocorrem durante a irradiação com nêutrons térmicos, de uma amostra de urânio natural, num reator nuclear<sup>(28)</sup>.

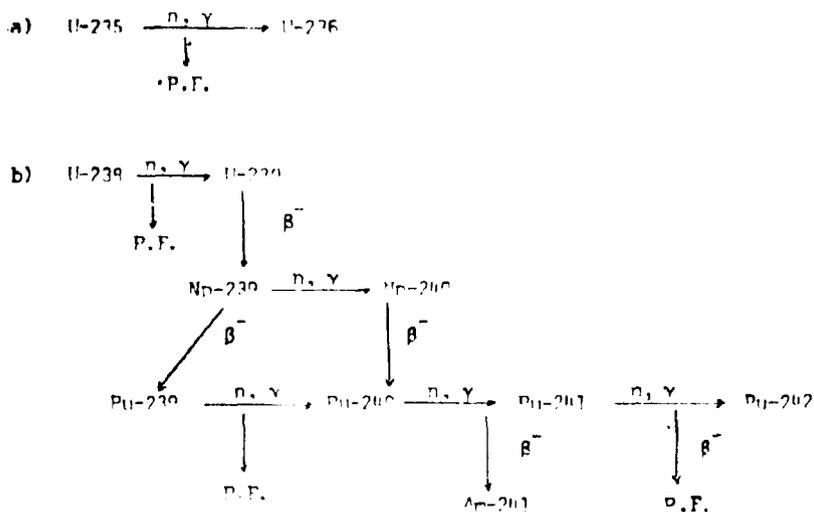


Figura 2.1 — Representação Esquemática das Principais Reações que Ocorrem Quando da Irradiação de um Combustível de Urânio

Do esquema acima apresentado, pode-se propor três possibilidades para o cálculo do número de átomos de U-235 fissionados:

- 1) A partir do consumo de U-235 e produção de U-236.
- 2) A partir do consumo de U-235 e do conhecimento da razão entre as seções de choque efetivas de captura e de fissão do U-235.
- 3) A partir da produção de U-236, e conhecimento da razão entre as seções de choque efetivas de captura e de fissão do U-235.

No primeiro caso, o número de fissões é expresso por:

$$F_5 = (N_5^0 - N_5) - (N_6 - N_6^0) \quad (II.1)$$

onde:

$N_5^0$  = número de átomos de U-235 antes da irradiação

$N_5$  = número de átomos de U-235 após a irradiação

$N_6^0$  = número de átomos de U-236 antes da irradiação

$N_6$  = número de átomos de U-236 após a irradiação

$F_5$  = número de fissões ocorridas no U-235 durante a irradiação.

As expressões  $(N_5^0 - N_5)$  e  $(N_6 - N_6^0)$ , representam respectivamente o número de átomos de U-235 consumidos, e o número de átomos de U-236 produzidos na irradiação.

Reescrevendo a expressão (II.1), temos:

$$F_5 = (N_5^0 + N_6^0) - (N_5 + N_6) \quad (II.2)$$

Como o número de átomos de uma espécie isotópica pode ser expresso por:

$$N_A = N_B R_{A/B} \quad (II.3)$$

onde:

$N_A$  = número de átomos do nuclídeo A

$N_B$  = número de átomos do nuclídeo B

$R_{A/B}$  = razão isotópica entre A e B

Podemos escrever a equação (II.2) na seguinte forma:

$$F_5 = N_8^0 [(R_{5/8}^0 + R_{6/8}^0) - (R_{6/8} + R_{5/8})] \quad (II.4)$$

onde:

$R_{5/8}^0$  = razão isotópica U-235/U-238 na amostra de urânio não irradiado.

$R_{6/8}^0$  = razão isotópica U-236/U-238 na amostra de urânio não irradiado.

$R_{5/8}$  = razão isotópica U-235/U-238 na amostra de urânio irradiado.

$R_{6/8}$  = razão isotópica U-236/U-238 na amostra de urânio irradiado.

$N_8^0$  = número de átomos de U-238 na amostra não irradiada.

A segunda possibilidade para a medida do número de fissões devido aos átomos de U-235 na amostra irradiada, envolve o conhecimento do parâmetro nuclear  $\alpha_5$ , definido como:

$$\alpha_5 = \frac{\sigma_c^5}{\sigma_f^5} \quad (II.5)$$

onde:

$\sigma_c^5$  = a secção de choque efetiva de captura de nêutrons para U-235.

$\sigma_f^5$  = a secção de choque efetiva de fissão do U-235 para nêutrons térmicos.

Como o consumo total de U-235, representado por  $(N_5^0 - N_5)$ , é proporcional a  $(\sigma_c + \sigma_f)$ , e o consumo de U-235 por fissão, é proporcional a  $\sigma_f$ , podemos escrever a seguinte relação:

$$F_5 = \frac{(N_5^0 - N_5) (\sigma_f + \sigma_c)}{\sigma_f}$$

e temos, então:

$$F_5 = (N_5^0 - N_5) \frac{\sigma_f}{\sigma_f + \sigma_c} \quad (11.6)$$

ou, lembrando-se que:

$$(N_5^0 - N_5) = N_8^0 (R_{5/8}^0 - R_{5/8}) \quad (11.7)$$

temos:

$$F_5 = N_8^0 (R_{5/8}^0 - R_{5/8}) \frac{\sigma_f}{\sigma_f + \sigma_c} \quad (11.8)$$

De (11.5) e (11.8), vem:

$$F_5 = \frac{N_8^0 (R_{5/8}^0 - R_{5/8})}{1 + \alpha_5} \quad (11.9)$$

Utilizando a quantidade de U-236 produzido durante a irradiação, e razão entre as secções de choque efetivas de captura e de fissão ( $\alpha_5$ ), outra expressão para  $F_5$  pode ser desenvolvida em função, agora, do número de átomos de U-235 presentes no combustível antes da irradiação.

Considerando uma irradiação com um fluxo  $\phi$  (n/cm<sup>2</sup>seg.), durante um tempo  $t$  (segundos), temos que o número total de átomos de U-235 após a irradiação pode ser expresso por:

$$N_5 = N_5^0 e^{-(\sigma_f + \sigma_c) \phi t} \quad (11.10)$$

a quantidade de U-235 consumido será:

$$N_5^0 - N_5 = N_5^0 - N_5^0 e^{-(\sigma_f + \sigma_c) \phi t} \quad (11.11)$$

ou

$$N_5^0 - N_5 = N_5^0 (1 - e^{-(\sigma_f + \sigma_c) \phi t}) \quad (11.12)$$

Por sua vez, a quantidade de U-236 após a irradiação, pode ser expressa por:

$$N_6 = N_6^0 + \frac{\sigma_c}{\sigma_c + \sigma_f} N_5^0 (1 - e^{-(\sigma_f + \sigma_c) \phi t}) \quad (11.13)$$

Dividindo (11.13) por (11.10), vem:

$$\frac{N_6}{N_5} = \frac{N_6^0}{N_5^0} e^{(\sigma_f + \sigma_c) \phi t} + \frac{\sigma_c}{\sigma_f + \sigma_c} (e^{(\sigma_f + \sigma_c) \phi t} - 1)$$

$$\frac{N_6}{N_5} = \frac{N_6^0}{N_5^0} e^{(\sigma_f + \sigma_c) \phi t} + \frac{\sigma_c}{\sigma_f + \sigma_c} e^{(\sigma_f + \sigma_c) \phi t} - \frac{\sigma_c}{\sigma_f + \sigma_c}$$

$$\frac{N_6}{N_5} = e^{(\sigma_f + \sigma_c) \phi t} \left[ \frac{N_6^0}{N_5^0} + \frac{\sigma_c}{\sigma_f + \sigma_c} \right] - \frac{\sigma_c}{\sigma_f + \sigma_c} \quad (11.14)$$

Expressando em termos de razão isotópica e resolvendo para  $e^{(\sigma_f + \sigma_c) \phi t}$ , temos:

$$e^{(\sigma_f + \sigma_c) \phi t} = \frac{R_{6/5} + \frac{\sigma_c}{\sigma_f + \sigma_c}}{R_{6/5}^0 + \frac{\sigma_c}{\sigma_f + \sigma_c}} \quad (11.15)$$

Substituindo (11.15) em (11.12), temos:

$$N_5^0 - N_5 = N_5^0 \left[ 1 - \frac{R_{6/5} + \frac{\sigma_c}{\sigma_f + \sigma_c}}{R_{6/5}^0 + \frac{\sigma_c}{\sigma_f + \sigma_c}} \right] \quad (11.16)$$

$$N_5^0 - N_5 = N_5^0 \frac{R_{6/5} - R_{6/5}^0}{R_{6/5}^0 + \frac{\sigma_c}{\sigma_f + \sigma_c}} \quad (11.17)$$

Como o número de fissões pode ser expresso por:

$$F_5 = (N_5^0 - N_5) \frac{\sigma_f}{\sigma_f + \sigma_c} \quad (11.18)$$

Vem, substituindo (11.17):

$$F_5 = N_5^0 \frac{R_{6/5} - R_{6/5}^0}{R_{6/5} + \frac{\sigma_c}{\sigma_c + \sigma_f}} \frac{\sigma_f}{\sigma_f + \sigma_c} \quad (11.19)$$

Como:

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_c + \sigma_f} = \frac{\alpha_5}{1 + \alpha_5} \quad \text{e} \quad \frac{\sigma_f}{\sigma_f + \sigma_c} = \frac{1}{1 + \alpha_5}$$

temos, então:

$$F_5 = N_5^0 \left[ \frac{R_{6/5} - R_{6/5}^0}{R_{6/5} + \frac{\alpha_5}{1 + \alpha_5}} \right] \frac{1}{1 + \alpha_5} \quad (11.20)$$

ou,

$$F_5 = N_5^0 \frac{R_{6/5} - R_{6/5}^0}{R_{6/5} + \alpha_5 (R_{6/5} + 1)} \quad (11.21)$$

Algumas observações com relação às expressões desenvolvidas para o cálculo do número de fissões ocorridas, se faz necessário:

- 1) No desenvolvimento das expressões foi considerado que nem U-238 nem U-236 são perdidos por captura ou fissão durante a irradiação.
- 2) A determinação da percentagem de fissão através das equações (11.4) e (11.9), é muito sensível à contaminação com urânio natural, especialmente quando amostras de material muito enriquecido são utilizadas. Para evitar possíveis contaminações com urânio natural, deve-se tomar cuidados especiais durante o processamento químico das amostras.
- 3) A expressão (11.21) é recomendada para a medida da percentagem de átomos de U-235 fissionados, em combustíveis submetidos a baixas exposições. Como a variação entre as razões  $R_{6/5}$  antes e depois da irradiação, utilizada nessa expressão para o cálculo do número de fissões, é muito maior do que a variação entre as razões  $R_{6/5}$  utilizadas nas expressões (11.4) e (11.9), a expressão (11.21) é muito mais sensível para medidas em combustíveis pouco irradiados. Além do mais, esta equação é muito menos sensível à contaminação com urânio natural (138 vezes, por ser independente do U-238<sup>(1)</sup>). A desvantagem maior na utilização dessa expressão, é a necessidade de se conhecer a razão

entre as seções de choque efetivas de captura e de fissão. Para combustíveis reciclados, onde a quantidade inicial de U-236 é alta e variável, não se recomenda a utilização dessa expressão:

- 4) A expressão (11.9) é utilizada para combustíveis reciclados ou para combustíveis onde o conteúdo de U-236 não é conhecido.
- 5) Apesar da utilização da expressão (11.9) para amostras com baixas exposições, taxa de queima por fissão inferiores a 10%, resultar em erros mais significativos do que a utilização da expressão (11.21), pois esta utiliza a diferença entre as razões  $R_{6/5}$  invés de  $R_{5/8}$ . É a expressão utilizada neste trabalho para a determinação da percentagem atômica de fissão, pois a sensibilidade atual do sistema de detecção do espectrômetro utilizado neste trabalho não permite a medida das quantidades extremamente reduzidas de U-236 nas amostras irradiadas.

Além dos erros inerentes à diferença ( $R_{5/8}^0 - R_{5/8}$ ), a utilização da expressão (11.9) sofre das limitações impostas pela necessidade do conhecimento de  $\alpha_G$ , que depende do espectro neutrônico do reator na posição de irradiação da amostra em questão.

### CAPÍTULO III

#### PROCEDIMENTOS

##### INTRODUÇÃO

O método adotado neste trabalho, para medida da percentagem de fissão dos núcleos de U-235 em pastilhas de  $UO_2$ , urânio natural, envolve atividades de estudo, desenvolvimento e implantação de vários procedimentos químico-analíticos, que se iniciam com a irradiação das pastilhas de óxido de urânio, seguidos da dissolução das mesmas após um período de resfriamento, separação e purificação química das soluções, determinação das razões isotópicas U-235/U-238 com os respectivos erros, e finalmente o cálculo da percentagem atômica de fissão.

Considerando que o método adotado requer medidas de razões atômicas em amostras pré e pós-irradiadas, o mesmo esquema deve ser exatamente seguido, tanto para as pastilhas de óxido de urânio ( $UO_2$ ) irradiadas, quanto para as não irradiadas.

A irradiação foi efetuada no reator de pesquisa I.E.A. - R.1, em posições onde o fluxo de nêutrons térmicos é de aproximadamente  $10^{12}$  nêutrons/cm<sup>2</sup> seg.<sup>(18,26)</sup>

As amostras foram irradiadas por períodos variáveis de 100, 200 e 500 horas, porém deve-se levar em consideração, que essa irradiação foi de forma descontínua, tendo sido as amostras diariamente submetidas aos gradientes de aumento de potência e de desligamento do reator, o que introduz variações no fluxo, e diminui a confiabilidade nos resultados dos cálculos teóricos da percentagem de queima do U-235.

Também causas de incerteza são o desconhecimento do espectro neutrônico nas posições de irradiação, e do fluxo médio através da pastilha, necessários para o cálculo exato da razão entre as seções de choque de captura e de fissão, e ainda as mudanças de configuração eventualmente efetuadas no caroço do reator.

O procedimento para separação química, baseado na troca iônica, empregando resina Dowex-anidônica forte em meios nítrico e clorídrico, é uma adaptação dos métodos estabelecidos pela ASTM para separação e purificação de frações de U, Pu e Nd, em combustíveis nucleares irradiados<sup>(2,3)</sup>.

Os procedimentos químicos de separação e purificação das amostras para medidas de razões isotópicas por espectrometria de massa termoiônica, cumprem o objetivo de eliminar espécies poliméricas de urânio, de reduzir todos seus núclídeos a uma mesma forma química, de eliminar as impurezas isobáricas e o excesso de íons, que podem interferir competitivamente na vaporização e ionização do urânio, quando da análise.

A análise espectrométrica de massa das amostras de urânio, é efetuada a partir de depósitos sólidos, sobre filamentos de rênio metálico de alta pureza. Os esquemas estabelecidos para o depósito de urânio nos filamentos, devem ser rigorosamente seguidos, a fim de se obter um alto grau de reprodutibilidade no produto final depositado.

Na análise isotópica de urânio por espectrometria de massa termoiônica, é recomendável medir as razões atômicas entre os íons metálicos do urânio,  $U^+$ , em vez de fazê-lo entre os íons óxidos, ( $UO^+$ ,  $UO_2^+$ ), pois com isso evita-se a necessária correção nas razões isotópicas do urânio, devido às quantidades isotópicas de oxigênio (O-17, O-18)<sup>(9,24)</sup>.

A análise das amostras de urânio irradiado e não irradiado, é levada a efeito através de procedimentos padronizados e otimizados, que permitem a obtenção de correntes iônicas com intensidades adequadas e reprodutíveis.

O espectrômetro de massa termoiônico utilizado, modelo TH-5 da Varian Mat, dispõe de um sistema de processamento de dados, modelo Spectrosystem 106 TH, da Varian Associate, que permite o controle automático da varredura magnética e o processamento dos resultados<sup>(12)</sup>, obtendo-se diretamente as porcentagens atômicas dos diferentes núclídeos de urânio presentes na amostra.

Esses resultados são avaliados para a obtenção da precisão final, e utilizados no cálculo da porcentagem atômica de fissão devida ao U-235, através das expressões deduzidas no Capítulo II.

### III.1 – Procedimentos de Irradiação

Foram preparados cilindros de irradiação de aço inoxidável conforme a Figura 3.1. Os pino internos servem para evitar o contato da pastilha com a serra, quando do corte do cilindro, após a irradiação. Em cada um desses cilindros foi acondicionada uma pastilha sinterizada de óxido de urânio natural, ( $UO_2$ ), fornecidas pelo Centro de Metalurgia Nuclear do I.E.A., pesando aproximadamente 10 gramas cada. Seguiu-se a soldagem dos cilindros, e o teste de vazamento, imersão em glicerina a 275°C, conforme as normas adotadas para irradiação no reator I.E.A. – R.1.

Os cilindros relacionados na Tabela III.1 foram selecionados para períodos de irradiação de 100, 200 e 500 horas.

O período de irradiação foi de 09.03.76 a 21.05.1976 nas posições Número 8 – EIRA – P.1. 11c, d, e, f, g, h, i, conforme denominação empregada no reator I.E.A. – R.1.

A irradiação foi descontínua, aproximadamente oito horas diárias, de segunda a sexta-feira, resultando num tempo de irradiação real de 408 horas.

Após a irradiação, os cilindros "esfriaram" de 21.05.1976 até 09.01.1978.

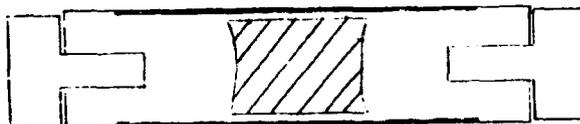


Figura 3.1 – Cilindro de Irradiação

Tabela III.1

Cilindro de Aço nº	Massa das Pastilhas (g)	Tempo programado de Irradiação (h)
2	$10,37810 \pm 5 \times 10^{-5}$	500
3	$10,36875 \pm 5 \times 10^{-5}$	500
5	$10,47317 \pm 5 \times 10^{-5}$	500
8	$10,38623 \pm 5 \times 10^{-5}$	500
10	$10,38780 \pm 5 \times 10^{-5}$	500
20	$10,49396 \pm 5 \times 10^{-5}$	500
21	$10,45210 \pm 5 \times 10^{-5}$	200
22	$10,45883 \pm 5 \times 10^{-5}$	500
23	$10,47130 \pm 5 \times 10^{-5}$	100

### III.2 – Procedimento de Dissolução

O cilindro nº. 3, contendo uma pastilha de  $UO_2$  com 10,36875 gramas, foi retirado da estocagem, serrado em local apropriado, e a pastilha dissolvida em ácido nítrico ( $HNO_3$ ) (1:1), borbulhando-se ar filtrado através do ácido para ajudar na dissolução.

A dissolução total da pastilha foi efetuada em 15 horas, e levada a efeito em capela com paredes de chumbo. A dose máxima nas mãos do operador durante a dissolução foi de 4 mR, e no corpo de 0,1 mR, condições estas aprovadas pelos técnicos do Centro de Proteção Radiológica e Dosimetria do I.E.A.

O dissolvido foi diluído até um volume de 200 ml com  $HNO_3$  (BN), obtendo-se assim uma solução de 0,05173 g/ml.

Essa solução, denominada S.U.I., foi passada para um frasco de polietileno e colocada num castelo de chumbo para estocagem, aguardando a retirada das alíquotas a serem quimicamente purificadas para análise por espectrometria de massa.

### III.3 – Procedimento para Purificação

Este item compreende a descrição das várias etapas de separação e purificação químicas, visando obter uma fração de urânio livre de produtos de fissão e de outros actínídeos, que podem causar interferência na medida por competitividade na ionização, ou por adição na região de massa de interesse.

#### III.3.1 – Preparação da Solução de Trabalho

Tomou-se uma alíquota de 100  $\mu$ l da solução S.U.I., (ver item III.1), e diluiu-se a 25 ml, de modo a se obter uma solução de aproximadamente  $10^{-4}$  gramas de urânio por mililitro de solução, ou seja:

$$0,20692 \times 10^{-3} \text{ g. } UO_2/\text{ml} \times \frac{238}{270} = 1,824 \times 10^{-4} \text{ g. U/ml}$$

onde:

270 = massa molecular do  $UO_2$

$0,20692 \times 10^{-3}$  = a massa de  $UO_2$  por ml de solução

Essa solução, de  $1,824 \times 10^{-4}$  gramas de urânio por ml, foi denominada S.T.

#### III.3.2 – Separação de Urânio dos Produtos de Fissão e do Plutônio

Essa separação emprega resins de troca aniônica em meio nítrico, absorvendo o urânio e plutônio e deixando passar, com o eluído, os produtos de fissão.

Toma-se 1 ml de solução de trabalho, cuja concentração é de aproximadamente  $10^{-4}$  gramas de urânio por ml, adiciona-se 100  $\mu$ l de solução ferrosa, (ver apêndice 1), a fim de reduzir o plutônio VI a plutônio III ou plutônio IV, o que acontece em aproximadamente cinco minutos.

A seguir, adiciona-se uma gota de solução de nitrito, (apêndice 1), para oxidar o plutônio ao estado tetravalente e evapora-se à secura para reduzir o volume. Dissolve-se o resíduo em 250  $\mu$ l de  $\text{HNO}_3$  (8M).

Prepara-se uma coluna de troca aniônica (ver apêndice 1) de 2 cm de comprimento, para operar à temperatura de 55°C (temperatura mantida por uma lâmpada de raios infravermelhos colocada aproximadamente a 10 cm da coluna), com vazão menor que 1 cm por minuto.

A coluna de troca aniônica é seguidamente levada com 10 cm (os volumes de eluição são medidos em cm de coluna, uma vez que o diâmetro interno pode variar de coluna para coluna) de  $\text{HNO}_3$  (0,05M) e com 10 cm de  $\text{HNO}_3$  (8M).

A amostra é transferida para a coluna, e lava-se as paredes da mesma com algumas gotas de  $\text{HNO}_3$  (8M), para assegurar a completa absorção da amostra na coluna.

Completa-se a eluição dos produtos de fissão não absorvidos com 5 cm de  $\text{HNO}_3$  (8M).

Segue-se a eluição do urânio com 20 cm de  $\text{HNO}_3$  (3M), fração esta que é recolhida para se proceder à purificação da mesma.

### III.3.3 – Purificação do Urânio

Evapora-se à secura a solução de urânio eluída da primeira coluna, adiciona-se algumas gotas de ácido clorídrico concentrado, e novamente evapora-se à secura.

Prepara-se uma segunda coluna de troca aniônica (ver apêndice 1), de 0,5 cm de comprimento, para operar a 55°C com vazão menor que 1 cm por minuto. A seguir, a coluna é levada seguidamente com 10 cm de  $\text{HCl}$  (1M) e 10 cm de  $\text{HCl}$  (8M).

Redissolve-se o urânio em 6,5 ml de  $\text{HCl}$  (8M) e carrega-se esta solução na coluna. Lava-se a coluna com 15 cm de  $\text{HCl}$  (8M) e descarta-se o eluído.

O urânio é eluído com 5 cm de  $\text{HCl}$  (0,5M) e recolhido em um tubo de centrífuga.

Procede-se à evaporação da solução de urânio em ácido clorídrico, e à sua redissolução em uma gota de  $\text{HNO}_3$  (0,05N). Esta é a solução de depósito.

### III.4 – Procedimento de Deposição

Esse procedimento compreende a deposição de uma gota de solução de urânio em ácido nítrico sobre um filamento de rênio, e a elevação da temperatura no filamento, por passagem da corrente elétrica, até a obtenção de um depósito sólido de cor alaranjada, que indica a formação do óxido de urânio ( $\text{UO}_2$ ).

É importante que esse procedimento forneça depósitos exatamente reproduzíveis, pois isso dependerá a precisão e a exatidão das medidas de razões isotópicas.

Para isso, emprega-se uma solução de acidez constante (0,05N em  $\text{HNO}_3$ ), procura-se depositar quantidades aproximadamente iguais de urânio, e seguir sempre o mesmo padrão de elevação da temperatura do filamento durante a deposição.

A elevação da temperatura por passagem da corrente, é controlada por um amperímetro ligado em série com a fonte da corrente e filamento. A passagem da corrente é mínima possível

até a secagem da solução (0,1 A), depois é aumentada em passos de 0,1 A até 1,4 A que é a corrente final, podendo variar com as dimensões do filamento de rênio.

O procedimento ideal foi determinado empiricamente, com depósitos em quantidades visíveis de urânio, controlando-se o processo até obtenção de um depósito de cor alaranjada, que indica a formação do  $UO_3$ .

Evitou-se sempre a formação do óxido preto,  $U_3O_8$ , que resulta em correntes iônicas instáveis, além de apresentar problemas de aderência ao filamento (floculação)<sup>(19)</sup>.

Os filamentos são pré-aquecidos para eliminação de gases intersticiais, e outras impurezas como sódio e potássio, que podem competir na ionização. No caso do potássio, há formação de polímeros nas regiões de massa 234 e 236, que interferem drasticamente na análise isotópica de urânio.

### III.5 – Procedimento de Análise

No procedimento de análise, como nos demais procedimentos, o objetivo principal é reduzir significativamente e controlar, todos os fatores que afetam diretamente a reprodutibilidade das medidas<sup>(28)</sup>. Nos esquemas para termoionização, utiliza-se procedimentos de elevação da temperatura, tanto para degaseificação do produto depositado, quanto para análise propriamente dita, que resultem em correntes iônicas livres de interferências, estáveis, e com intensidades adequadas à realização de uma análise isotópica de urânio.

Para isso, faz-se necessário seguir um cuidadoso esquema de elevação de corrente através dos filamentos de vaporização e ionização, de modo a se obter uma razão de vaporização constante, em equilíbrio com a ionização, durante todo o período da medida.

#### III.5.1 – Degaseificação dos Filamentos

A degaseificação do produto depositado no filamento, como já foi mencionado, se processa pelo aquecimento controlado dos filamentos, que permite a eliminação de contaminantes como sódio e potássio, eliminação do conteúdo de oxigênio intersticial no metal do filamento, com o consequente aumento na intensidade do íon metálico  $U^+$ , em detrimento dos íons  $UO^+$ <sup>(29)</sup>, e estabilização da camada de urânio depositado sobre o filamento de rênio. Essa etapa é efetuada em aproximadamente 6 (seis) horas, e durante as mesmas, faz-se uma verificação da adequação da montagem dos filamentos por meio da estabilidade do feixe iônico  $Re \pm 187$  proveniente do filamento de rênio.

#### III.5.2 – Resfriamento

Uma vez degaseificados, os filamentos são deixados esfriar pelo menos durante meia hora. Durante este tempo, a pressão no local da fonte de íons se reduz sensivelmente, até ao redor de  $10^{-8}$  torr.

#### III.5.3 – Análise

A análise propriamente dita, é iniciada após o período de resfriamento, elevando-se lentamente a temperatura de ambos os filamentos e intervalos de tempo julgados convenientes (determinados empiricamente), de acordo com a quantidade de amostra depositada, até a obtenção de um feixe iônico estável do nuclídeo U-238 com intensidade suficiente para análise.

O procedimento adotado foi estabelecido empiricamente, com a realização de uma série de análises isotópicas em urânio natural.

Com o esquema adotado neste trabalho para análise isotópica de urânio, leva-se aproximadamente 12 horas para realização de uma medida completa, sendo 6 horas na etapa de degaseificação. É um tempo relativamente grande, se compararmos aos tempos normalmente gastos em análises isotópicas de outros elementos, mas com a vantagem de se conseguir intensidades iônicas adequadas à análise dos isótopos de urânio, a temperaturas mais baixas que os procedimentos mais rápidos.

Através do procedimento adotado, foi possível a níveis extremamente baixos a contaminação devida a elementos alcalinos, principalmente sódio e potássio, obtendo-se correntes iônicas estáveis e reproduzíveis, em todas as análises realizadas.

#### III.5.4 – Esquema

- 1) Insere-se o cartucho, contendo os filamentos, na fonte de fons do espectrômetro, aguarda-se a pressão cair até aproximadamente  $5 \times 10^{-8}$  torr., iniciando-se então lentamente a elevação da corrente através do filamento de termoionização, de modo que a pressão na fonte de fons não se eleve acima de  $8 \times 10^{-8}$  torr. Quando a corrente através do filamento de ionização atingir aproximadamente 2,8 A, inicia-se também lentamente a elevação da corrente através do filamento de vaporização. Durante esse procedimento de elevação de temperatura, observa-se as intensidades dos fons de sódio e potássio.

Com uma corrente de aproximadamente 3,3 A no filamento de termoionização, verifica-se a estabilidade do feixe iônico através dos fons de rânio. Com aproximadamente 0,7 A de corrente no filamento de vaporização, inicia-se o registro dos fons de  $U^{238}$ .

A degaseificação é concluída ao se atingir ao redor de 3,6 A no filamento de ionização e 0,8 A no filamento de vaporização.

- 2) Desliga-se a corrente elétrica através dos filamentos e aguarda-se aproximadamente meia hora, durante a qual os filamentos retornam à temperatura ambiente.
- 3) Aumenta-se novamente a corrente através do filamento de termoionização até 2,8 A, inicia-se lentamente a passagem de corrente através do filamento de vaporização, e às correntes de 3,6 e 0,8 A, respectivamente nos filamentos de ionização e de vaporização, ajusta-se as fendas (ver apêndice 4) para uma resolução da ordem de 600 (definida como a razão da distância entre os picos de U-235 e U-238 dividida por 3, e a largura do pico de U-238 a 5% de altura)<sup>(23)</sup>.

A partir daí inicia-se um procedimento de elevação da temperatura através de cada um dos filamentos, até a obtenção de feixes estáveis e com intensidades adequadas para medidas dos fons de  $U^{235}$ . A estabilização do feixe iônico com intensidades adequadas geralmente se dá com correntes de aproximadamente 3,9 A e 0,85 A, respectivamente nos filamentos de ionização e vaporização.

Faz-se a otimização da focalização dos fons de urânio, e passa-se o comando ao sistema Spectroystem 106 TH, que automaticamente registra as intensidades iônicas de interesse, processa os dados e fornece as percentagens atômicas.

## CAPÍTULO IV

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos para a percentagem atômica de fissão devida aos átomos de U-235, pelo método, descrito neste trabalho, das variações isotópicas, em amostras de combustível nuclear, pastilhas de  $UG_2$  (urânio natural), pré e pós-irradiadas.

Os resultados são comparados com as determinações da percentagem total de fissão obtidas nessas amostras, pelo método do Cs-137 (ver apêndice 3). Ambos os resultados são comparados com o valor da percentagem atômica de fissão devida ao U-235, calculada teoricamente em função dos parâmetros de irradiação.

Apesar do método do Cs-137<sup>(4)</sup> fornecer a percentagem atômica total de fissão na amostra irradiada, a comparação é válida, tendo em vista a reduzida exposição a que foram submetidas essas amostras.

A percentagem atômica de fissão devida aos átomos de U-235, foi calculada a partir do valor médio da razão isotópica U-235/U-238, obtido de medidas em quatro alíquotas de solução de urânio, provenientes do mesmo dissolvido (cilindro nº 3), e quatro alíquotas de solução provenientes da dissolução de uma pastilha não irradiada. Para cada uma das alíquotas são realizados 14 ciclos de medidas, cada ciclo correspondendo a cinco integrações de 0,64 segundos e 0,32 segundos respectivamente para U-235 e U-238<sup>(12)</sup>.

Na Tabela IV.1 são apresentados os resultados experimentais obtidos:

- a) razões isotópicas médias medidas para cada uma das oito soluções de urânio segundo o esquema acima mencionado;
- b) desvio calculado para cada medida a partir do desvio padrão percentual relativo<sup>(16)</sup> fornecido pelo computador, pela expressão:

$$\sigma = \frac{\sigma_{comp.}}{100\sqrt{14}} R_{5/8} \quad (12.21)$$

onde:

- $\sigma$  = desvio padrão calculado para cada medida de razão isotópica.
  - $\sigma_{comp.}$  = desvio padrão percentual relativo fornecido pelo computador.
  - $R_{5/8}$  = razões isotópicas médias entre U-235 e U-238 fornecidas pelo computador, correspondentes aos desvios padrões relativos percentuais.
- c) razões isotópicas U-235/U-238 corrigidas para o efeito de discriminação de massa;
  - d) percentagem de átomos de U-238, e
  - e) percentagem de átomos de U-235 (no urânio)

Tabela IV.1

Amostra	U-235/U-238	Desvio Padrão	Razões Corrigidas	%U-238	%U-235
U-natural	$7,2734 \times 10^{-3}$	$1,8604 \times 10^{-5}$	$7,2647 \times 10^{-3}$	99,2779	0,7221
	$7,2737 \times 10^{-3}$	$2,0805 \times 10^{-5}$	$7,2650 \times 10^{-3}$	99,2779	0,7221
	$7,2676 \times 10^{-3}$	$2,5242 \times 10^{-5}$	$7,2590 \times 10^{-3}$	99,2785	0,7215
	$7,2492 \times 10^{-3}$	$2,0776 \times 10^{-5}$	$7,2333 \times 10^{-3}$	99,2830	0,7187
U-irradiado	$7,2584 \times 10^{-3}$	$0,7111 \times 10^{-5}$	$7,2497 \times 10^{-3}$	99,2794	0,7207
	$7,2629 \times 10^{-3}$	$0,9447 \times 10^{-5}$	$7,2542 \times 10^{-3}$	99,2789	0,7211
	$7,2678 \times 10^{-3}$	$0,7184 \times 10^{-5}$	$7,2591 \times 10^{-3}$	99,2785	0,7215
	$7,2389 \times 10^{-3}$	$1,1001 \times 10^{-5}$	$7,2302 \times 10^{-3}$	99,2813	0,7187

A partir dos resultados experimentais mostrados na Tabela IV.1 são calculados os valores médios e respectivos erros<sup>16,20</sup> para as razões isotópicas U-235/U-238 nas amostras não irradiadas e irradiadas, e a percentagem de átomos de U-238 nas amostras não irradiadas.

Temos então a seguinte tabela:

Tabela IV.2

Parâmetro	Valor Médio	Desvio Padrão	Desvio Percentual
$R_{5/8}^o$	$7,2555 \times 10^{-3}$	$1,8477 \times 10^{-5}$	0,2547 %
$R_{5/8}$	$7,2483 \times 10^{-3}$	$1,0919 \times 10^{-5}$	0,1506 %
(*)% $N_8^o$	99,2786	$1,7136 \times 10^{-3}$	$1,7261 \times 10^{-3}$ %

(\*)%  $N_8^o$  = percentagem atômica de U-238 em urânio não irradiado

Com esses resultados, conhecendo o valor da razão entre as seções de choque de fissão e captura do U-235,  $\alpha_5 = 0,18 \pm 0,036^{(23)}$ , calcula-se a percentagem atômica de fissão devida aos átomos de U-235 utilizando a expressão (II.9) modificada:

$$\%F_5 = \frac{(R_{5/8}^o - R_{5/8})}{1 + \alpha_5} \times \frac{N_8^o \times 100}{N_U}$$

Onde  $\%N_8^o = \frac{N_8^o \times 100}{N_U}$ , substituindo pelos valores da tabela, vem:

$$\%F_5 = 6,0577 \times 10^{-3} \%$$

O erro envolvido nessa determinação é calculado por propagação de erro<sup>(17)</sup> aplicado à expressão (IV.1). Obtém-se:

$$\sigma = 1,811 \times 10^{-3}$$

Esse resultado corresponde a um desvio percentual de 298,96% na determinação da percentagem atômica de fissão devida ao U-235.

Como já foi mencionado no capítulo II deste trabalho, a utilização da expressão (II.9) para o cálculo da percentagem atômica de fissão devida ao U-235, em casos de baixas exposições, deve resultar em erros consideravelmente grandes, da ordem do desvio percentual associados à diferença entre as razões isotópicas  $R_{5/B}^0$  e  $R_{5/B}$ . Realmente, isso foi verificado neste trabalho, obtendo-se um erro consideravelmente grande e da ordem do erro associado à diferença entre as razões isotópicas, que é de 298,96%.

Afim de se estabelecer uma comprovação de nossos resultados, foram realizadas medidas da desintegração gama do produto de fissão Cs-137 nas amostras irradiadas, conforme descrito no apêndice 3.

As medidas foram realizadas utilizando um detector de Ge-Li, tipo coaxial, Modelo Ortec 8001-10022 V, acoplado a um analisador multicanal com 4096 canais, Ortec, do LMN (I.E.A.).

Foram preparadas 3 amostras para contagem, obtendo-se os seguintes resultados:

Tabela IV.3

Amostra	Atividade medida (dps)	Atividade corrigida para decaimento (dps)	Atividade, $\mu$ U
1	504,57 $\pm$ 14,13	516,69 $\pm$ 40,13	3,88 $\times 10^5 \pm 1,03 \times 10^5$
2	678,23 $\pm$ 12,28	694,52 $\pm$ 53	3,92 $\times 10^5 \pm 5,02 \times 10^4$
3	1058,39 $\pm$ 20,11	1083,81 $\pm$ 81,17	3,89 $\times 10^5 \pm 4,24 \times 10^4$

Desses resultados, obtém-se a seguinte atividade média por grama de U.

$$At/gU = 3,90 \times 10^5 \pm 7,07 \times 10^4$$

Por meio da expressão:

$$N_{Cs-137} = \frac{At/gU}{\lambda} \quad (IV.5), \text{ considerando}$$

$$\lambda = 7,53 \times 10^{-10} \pm 3,76 \times 10^{-11}$$

o número de átomos de Cs-137 por grama de urânio é:

$$N_{\text{Cs-137}} = 5,18 \times 10^{14} \pm 9,96 \times 10^{13}$$

Considerando um rendimento de fissão para o Cs-137,  $Y_{\text{Cs-137}} = 6,32 \pm 0,11\%$ <sup>(4,16)</sup>, o número de fissões por grama de urânio é calculado através da seguinte expressão:

$$F = \frac{N_{\text{Cs-137}}}{\frac{Y_{\text{Cs-137}}}{100}} \quad (\text{IV.6})$$

Obtendo-se, substituindo pelos valores numéricos,

$$F = 0,82 \times 10^{16} \pm 1,59 \times 10^{15} \text{ fissões por grama de urânio.}$$

A percentagem atômica de fissão, %F, pode ser expressa por:

$$\% F = \frac{F}{N_U} \times 100$$

Onde  $N_U$  é o número de átomos de urânio por grama de urânio na amostra. Considerando  $N_U = 2,53067 \times 10^{21} \pm 2,52 \times 10^{17}$  (apêndice 3), a percentagem atômica total de fissão será:

$$\% F = 3,2 \times 10^{-6} \pm 6 \times 10^{-7} \%$$

A percentagem atômica de fissão devida ao U-235 pode ser avaliada teoricamente conhecidas as condições de irradiação, utilizando-se a expressão:

$$\% F_B = \frac{F_B \times 100 \%}{N_U} \quad (\text{IV.2})$$

$N_U$  = número de átomos de urânio por grama de urânio.

$F_B$  = número de átomos de U-235 fissionados por grama de urânio, que pode ser expresso por:

$$F_B = N_B^0 - N_B^0 e^{-\sigma_f^B \phi t}$$

$$F_B = N_B^0 (1 - e^{-\sigma_f^B \phi t}) \quad (\text{IV.3})$$

onde:

$N_5^0$  = número de átomos de U-235 presentes em um grama de urânio na amostra não irradiada.

$\phi$  = fluxo médio de nêutrons térmicos a que foi submetida a amostra de irradiação.

$\sigma_f^s$  = seção de choque efetiva de fissão do U-235 por nêutrons térmicos.

$t$  = tempo de irradiação.

Substituindo, na expressão IV.2, vêm:

$$\% F_5 = \frac{N_5^0 (1 - e^{-\sigma_f^s \phi t})}{N_U} \times 100 \quad (IV.4)$$

Considerando-se os seguintes valores:

$$\sigma_f^s = 580 \text{ b} \quad (11,28)$$

$$\phi = 10^{12} \text{ nêutrons/cm}^2 \text{ seg.}$$

$$t = 1,4688 \times 10^6 \text{ seg}$$

$$N_U = 2,53067 \times 10^{21} \text{ átomos de urânio por grama de urânio (A.3.9)}$$

$$N_5^0 = 1,8367 \times 10^{19} \text{ (calcula-se multiplicando-se o número de átomos de urânio por grama de urânio pela percentagem atômica de U-235 no urânio natural (ver Tabela IV.1) e dividindo-se o resultado por 100).}$$

tem-se que:

$$\% F_5 = 6,0575 \times 10^{-4} \%$$

A incerteza maior nesse valor é resultante da imprecisão no conhecimento correto do fluxo de nêutrons através da pastilha de  $UO_2$ . Um erro percentual de mais de 100% pode ser atribuído ao resultado teórico da percentagem atômica de fissão devida ao U-235.

## CONCLUSÃO

Dos resultados apresentados neste trabalho para a percentagem atômica de fissão, obtidas por espectrometria de massa termiônica, espectrometria gama, e por meio de cálculo teórico, conclui-se:

- a) A baixa exposição a que foram submetidas as amostras de óxido de urânio utilizadas no presente trabalho, o método das variações isotópicas não é recomendado, dado o erro significativamente grande associado ao resultado final para a percentagem atômica de fissão devida ao U-235 (28, pag. 146).

Como esse erro é devido quase que exclusivamente ao erro associado à diferença entre as razões U-235/U-238 nas amostras pré e pós irradiadas, o método das variações isotópicas seria recomendado para maiores diferenças entre essas razões. Isso diminuiria o erro associado à diferença entre as razões, e dessa maneira o erro na determinação da percentagem atômica de fissão devida ao U-235.

Pode-se ter uma diferença maior entre as duas razões de duas maneiras:

- 1) Empregando-se amostras enriquecidas em U-235, o que resultaria num maior número de fissões, e conseqüentemente numa diferença maior entre as razões U-235/U-238 antes e depois da irradiação, e ou
  - 2) Submetendo-se as amostras a exposições bem mais longas, o que, da mesma forma, resultaria num maior consumo do U-235.
- b) O método do Cs-137, às baixas exposições a que foram submetidas as amostras, e nas condições deste trabalho, especialmente, no que diz respeito à dissolução total da amostra, é aplicável para medida da percentagem total de fissão. O erro associado ao resultado final foi significativamente menor do que o obtido na determinação da percentagem atômica de fissão devida ao U-235 utilizando espectrometria de massa termoiônica.

Convém mencionar que a exatidão do resultado obtido neste trabalho pelo método do Cs-137 é dependente da retenção de água pelo nitrato de urânio, o que afeta diretamente o valor obtido para o número de fissões ocorridas por grama de urânio.

- c) O cálculo teórico é dependente do fluxo de nêutrons térmicos através da amostra nas posições de irradiação do reator I.E.A. - R.1, que no caso do presente trabalho, não é conhecido com a precisão necessária.

## APÊNDICE 1

## PRÉPARO DE SOLUÇÕES E PUREZA DOS REAGENTES

Neste apêndice são fornecidas informações referentes aos processos de separação e purificação químicas.

## A – Preparo das Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água bidestilada, reagentes de grau analítico, em vidraria descontaminada em ácido nítrico a quente.

## a) Solução Ferrosa

Adiciona-se 40 mg de sulfato ferroso de amônia  $\{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O\}$  grau analítico, e uma gota de ácido sulfúrico 18 M a 5 ml de água bidestilada. Dilui-se a 100 ml com água bidestilada, obtendo-se assim uma solução 0,001 M.

Essa solução é empregada logo após a sua preparação, pois não se mantém mais que um dia.

## b) Solução de Nitrito

Adiciona-se 0,69 g de nitrito de sódio ( $NaNO_2$ ) e 0,2 g de NaOH a 50 ml de água bidestilada e dilui-se a 100 ml.

## B – Reagentes

Todos os reagentes empregados são de grau analítico ou superior, só se empregou água bidestilada em destilador de quartzo.

## C – Vidraria

Toda a vidraria empregada foi previamente descontaminada em  $HNO_3$  (1:1) a quente por duas horas, seca e embrulhada em parafilme até o uso.

Empregou-se também bequers de teflon e garrafas de polietileno para estocagem de soluções, a fim de evitar a troca de íons com o vidro, o que provocaria um excesso de sódio nas soluções.

Quando da medida de volumes menores de 0,5 ml, empregou-se micropipetas lambda ( $\lambda$ ).

## D – Preparo das Colunas de Troca Iônica

Essas colunas foram preparadas estreitando-se no maçarico uma das pontas de tubos de pirex de 4 mm de diâmetro interno por 20 cm de comprimento. A seguir apertou-se uma pequena quantidade de lã de vidro (P.A., Merck) contra a parte estreita da coluna, de modo a conseguir uma vazão de menos de 1 cm por minuto.

A resina empregada, Dowex - 1 (AG 1 - X<sub>2</sub> ou AG 1 - X<sub>4</sub>, 200 a 400 mesh) é aniônica forte, recebida na forma clorídrica, foi passada para a forma nítrica antes do seu emprego: lavou-se uma porção da resina dentro de uma bureta com HNO<sub>3</sub> (1:1) até que no eluído não desse mais o teste de nitrate de prata.

A resina na forma nítrica é adicionada à coluna por meio de tubos capilares até as alturas de 2 e 0,5 cm acima da lâ de vidro.

A temperatura de 55°C melhora a eficiência de separação da coluna de troca iônica. Essa temperatura foi conseguida com uma lâmpada de I.V. colocada aproximadamente a 10 cm da coluna.

## APÊNDICE 2

CONTROLE DOS PROCESSOS QUÍMICOS POR MEDIDAS DE  
DESINTEGRAÇÃO GAMA DOS PRODUTOS DE FISSÃO

Medidas da desintegração gama dos produtos de fissão, foram utilizadas para verificar a efetividade da separação química, por colunas de troca aniônica, entre o urânio e os produtos de fissão contidos na amostra de urânio irradiado. Para isso, efetuou-se dois tipos de medidas, a saber:

- a) Empregando-se um detector semiconductor de Ge-Li, tipo coaxial, Modelo Ortec 8001-10022V, vol. = 49 cm<sup>3</sup> acoplado a um analisador multicanal com 4096 canais da Ortec da LMN (I.E.A.), efetuou-se contagens à energia de 662 KeV, que corresponde à energia de desintegração gama do Cs-137, cuja meia vida, de 30 anos, permite medidas gama precisas mesmo que haja um lapso de tempo de vários meses entre o final da irradiação e a medida. O objetivo não é determinar a atividade absoluta de Cs-137, mas apenas a relação entre as atividades de Cs-137 nos pontos A, C e F do esquema da Figura A.2.1, que representa o processo químico de purificação do urânio. Foram tomadas alíquotas de mesmo volume nos pontos acima mencionados, colocando-as em frascos iguais, a fim de obter a mesma geometria, e efetuando-se contagens de 400 segundos em cada uma das amostras. Como são medidas relativas e à mesma energia, não foram necessárias correções outras que para a radiação de fundo.
- b) Empregando-se um detector de cristal de NaI(Tl) tipo 3 x 3 polegadas da Harshaw do LMN (I.E.A.), efetuou-se contagens de radiação gama total nos pontos A, D e G do esquema representativo do processo químico de separação e purificação da fração de urânio, Figura A.2.1. O procedimento utilizado foi o mesmo que do item a, a saber: tomada de alíquotas de mesmo volumes das soluções dos pontos A, D e G, transferência para frascos tanto quanto possível iguais, e tomada de medidas de 400 segundos de duração das amostras das soluções e da radiação de fundo.

Como se pode ver a partir do esquema representativo do processo de separação química, Figura A.2.1, foram medidas as atividades gama do Cs-137, de alíquotas tomadas nos pontos C e F, que devem conter as impurezas, produtos de fissão, a serem eliminados. Tomou-se medidas de atividade gama total nos pontos A, D e G, pontos que correspondem à solução de urânio irradiado contendo todos produtos de fissão e suas cadeias de decaimento, e às frações de urânio sequencialmente purificadas por troca iônica. Das Tabelas A.2.1 e A.2.2, deduz-se que não há emissores gama na fração final de urânio, e que praticamente todos eles ficaram na solução de despejo da coluna 1, conforme o esquema representativo do processo químico de purificação do urânio.

Tabela A.2.1

Medidas Efetuadas no Ge-Li

Energia dos picos (KeV)	Nº de contagens em 400 segundos			Radiação de fundo Nº de contagens em 400 segundos
	A	C	F	
75	1084	1090	399	403
130	2907	2744	374	378
512	338	309	18	18
770	141	24	18	17

Tabela A.2.2

Medidas Efetuadas no NaI (TI)

Ponto de tomada da amostra	Nº de contagens em 400 segundos
A	100.234 ± 316
D	16.775 ± 129
G	17.014 ± 130
Radiação de fundo	17.327 ± 132

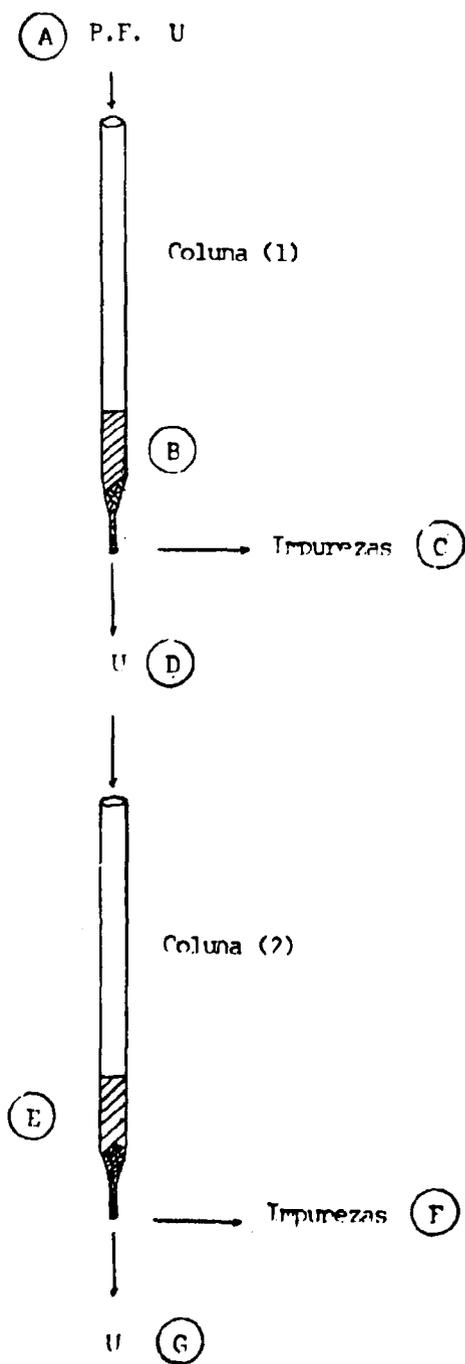


Figura A.2.1 – Representação Esquemática dos Processos Químicos

## APÊNDICE 3

**"DETERMINAÇÃO DA PERCENTAGEM ATÔMICA DE FISSÃO POR MEDIDAS DA  
DESINTEGRAÇÃO GAMA DO PRODUTO DE FISSÃO Cs-137"**

A finalidade da determinação da percentagem atômica de fissão devida ao U-235, por medidas da desintegração gama do produto de fissão Cs-137<sup>(15)</sup>, é testar a exatidão do resultado espectrométrico de massa por um método que, à baixa exposição utilizada neste trabalho, pode fornecer, por sua maior sensibilidade, dados mais exatos e precisos.

As contagens da desintegração gama do Cs-137 foram efetuadas empregando-se um detetor semi-condutor de Ge-Li tipo coaxial Modelo Ortec 8001-10022 V de 49 cm<sup>3</sup> de volume, acoplado a um analisador multicanal com 4096 canais da Ortec do LMN (I.E.A.), à energia de 661,6 KeV. Das velocidades de contagem determinadas foram descontados a radiação de fundo e Compton. Calculou-se os erros estatísticos das contagens, e determinou-se a precisão final.

Foi escolhido o Cs-137 como produto de fissão monitor do número de fissões ocorridas principalmente em U-235, por ter meia vida longa, assim não dependendo muito da história de irradiação. Quanto à sua migração no combustível, não causa problemas no presente trabalho, uma vez que a pastilha toda de óxido de urânio foi dissolvida. Despreza-se a contribuição de U-238 ao número de fissões, devido à pequena seção de choque de fissão desse nuclídeo, comparada com a seção de choque de fissão do U-235<sup>(11)</sup>.

**Procedimento**

De uma solução de óxido de urânio irradiado em ácido nítrico 8N, depositou-se uma gota sobre lâminas de Mayler aluminizado. Essas lâminas, em número de 3, foram levadas a um dessecador com sílica como agente secante e deixadas durante a noite. O peso final do composto de urânio obtido após a secagem (nitrato de urânio UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) é fornecido na Tabela A.3.1, foi obtido por pesagem das folhas de Mayler antes da deposição e após a secagem.

Essas lâminas de Mayler foram levadas ao espectrômetro gama, tendo sido efetuadas integrações no pico gama do Cs-137, à energia de 661,6 KeV. Determinou-se também a radiação de fundo e o efeito Compton.

Tabela A.3.1

Amostra	Massa de UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (g)	Peso da lâmina (g)	Lâmina UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O (g)
1	0,00173 ± 5 × 10 <sup>-5</sup>	0,91529 ± 5 × 10 <sup>-5</sup>	0,91702 ± 5 × 10 <sup>-5</sup>
2	0,00230 ± 5 × 10 <sup>-5</sup>	0,91392 ± 5 × 10 <sup>-5</sup>	0,91622 ± 5 × 10 <sup>-5</sup>
3	0,00362 ± 5 × 10 <sup>-5</sup>	0,90933 ± 5 × 10 <sup>-5</sup>	0,91295 ± 5 × 10 <sup>-5</sup>

### Cálculos

Inicialmente, calcula-se as atividades correspondentes às áreas integradas para cada uma das três amostras, utilizando-se a expressão:

$$A_t = \frac{S/t_c}{E \cdot I_\gamma} \quad (\text{A.3.1})$$

onde:

$S$  = área sob o pico gama de Cs-137

$t_c$  = tempo de contagem

$E$  = eficiência de contagem

$I_\gamma$  = intensidade gama

Considerando-se  $t_c = 400$  segundos,  $E = 9,9 \times 10^{-3}$  e  $I_\gamma = 85,3^{(5)}$ , tem-se os dados da Tabela A.3.2.

Cada um desses fatores tem um erro percentual correspondente, que, juntamente com o erro estatístico de contagem, e os de posicionamento (vertical e horizontal) da amostra, permitem determinar o erro cometido na determinação da atividade das fontes (ver Tabela A.3.2).

Tabela A.3.2

Amostra	Atividade (dps)	Erro estatístico de contagem
1	504,57 ± 14,13	2,8%
2	678,23 ± 16,28	2,4%
3	1058,39 ± 20,11	1,9%

O erro estatístico de contagem é calculado através da expressão:

$$\sigma_{\text{est.}} = \sqrt{\frac{A_t + 2 B_g}{A_t}} \quad (\text{A.3.2}) \quad (10)$$

onde:

$A_t$  = atividade da fonte (amostra)

$B_g$  = radiação de fundo na região de contagem (661,6 KeV)

Os outros fatores de erro, a saber: posicionamento vertical da fonte sobre o detetor, contribui com um erro  $\sigma_p = 0,5\%$ ; tamanho da fonte (não é puntual) e posicionamento horizontal da mesma, contribui com um erro  $\sigma_{\text{ex}} = 0,8\%$ ; intensidade gama (branching ratio), uma vez que o Cs-137 não decai somente por gama de 661,6 KeV, contribui com um erro  $\sigma_{I_\gamma} = 0,4\%$ ; e a calibração efetuada por meio

de medidas de fonte-padrão, e que leva em consideração fatores geométricos e intrínsecos do detector, contribui com um erro de 1,5%<sup>(13)</sup>.

O erro total na determinação da atividade das fontes é calculado através da expressão abaixo:

$$\sigma_{\text{tot.}} = \sqrt{\sigma_{\text{est.}}^2 + \sigma_E^2 + \sigma_I^2 + \sigma_p^2 + \sigma_{\text{ex.}}^2} \quad (\text{A.3.3})$$

Para as nossas medidas,  $\sigma_{\text{tot.}}$  é de aproximadamente 3% para cada uma das três amostras.

Uma vez conhecidas as atividades das três amostras, corrige-se para o decaimento durante e após a irradiação, até o momento das medidas. Emprega-se a expressão:

$$At_{\text{corr.}}^i = \frac{A_t^i}{e^{-\lambda t'} \left( \frac{1 - e^{-\lambda t''}}{\lambda t''} \right)} \quad (\text{A.3.4}) \quad (4)$$

onde:

$At_{\text{corr.}}^i$  = atividade de cada uma das 3 amostras na época do final da irradiação.

$A_t^i$  = atividade de cada uma das 3 amostras na época da medida.

$\lambda$  = constante de decaimento gama do Cs-137

$t'$  = tempo decorrido entre o fim da irradiação e as medidas

$t''$  = tempo que a amostra de urânio permaneceu no reator.

Em seguida, calcula-se a atividade por grama de urânio através da expressão:

$$At_{\text{gU}}^i = \frac{At_{\text{corr.}}^i}{m_{\text{UN}} \frac{M_{\text{U}}}{M_{\text{UN}}}} \quad (\text{A.3.5})$$

e a atividade média corrigida por grama de urânio:

$$At_{\text{gU}} = \frac{\sum_{i=1}^3 At_{\text{corr.}}^i / \text{gU}}{3} \quad (\text{A.3.6})$$

onde:

$At_{\text{gU}}$  = atividade média corrigida por grama de urânio

$At_{/gU}^i$  = atividade por grama de urânio de cada uma das 3 amostras medidas.

$m_{UN}$  = massa depositada de nitrato de urânio

$M_{UN}$  = mol de nitrato de urânio

$M_U$  = mol de urânio

Na Tabela A.3.3 são amostrados os resultados obtidos para as atividades corrigidas, massas urânio depositadas e para as atividades corrigidas por grama de urânio.

Tabela A.3.3

Amostra	Atividade corrigida	Massa de urânio depositado (g)	Atividade corrigida /gU
1	$516,69 \pm 40,13$	$0,82 \times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-5}$	$3,88 \times 10^5 \pm 1,0338 \times 10^5$
2	$694,52 \pm 53,00$	$1,09 \times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-5}$	$3,92 \times 10^5 \pm 5,019298 \times 10^4$
3	$1083,81 \pm 81,17$	$0,72 \times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-5}$	$3,89 \times 10^5 \pm 4,2427 \times 10^4$

Considerando-se:  $t'' = 6,3936 \times 10^6 \pm 2,88 \times 10^4$  segundos

$t' = 2,88 \times 10^4 \pm 7,2 \times 10^3$  segundos e

$\lambda = 7,5272 \times 10^{-10} \pm 3,784 \times 10^{-11}$  segundos<sup>(4)</sup>

e:

$$M_{UN} = 502,185$$

$$M_U = 238,07$$

Dos dados da tabela obtém-se uma atividade média:

$$At_{/gU} = 3,90 \times 10^5 \pm 7,073 \times 10^4$$

Calcula-se o número de átomos de Cs-137 por grama de urânio:

$$N_{Cs-137} = \frac{At_{/gU}}{\lambda} \quad (A.3.7)$$

Substituindo  $A_{t/gU}$  pelo valor acima, e considerando-se  $\lambda = 7,5272 \times 10^{-10} \pm 3,764 \times 10^{-11}$   $\text{seg}^{-1}$ , obtém-se:  $N_{\text{Cs-137}} = 6,5982 \times 10^{14} \pm 9,959 \times 10^{13}$ .

Conhecido o número de átomos de Cs-137, calcula-se o número de definições ocorridas em um grama de urânio, utilizando-se a expressão:

$$F = \frac{N_{\text{Cs-137}}}{\frac{Y}{100}} \quad (\text{A.3.8})$$

onde:

$F$  = número de fissões ocorridas em um grama de urânio

$Y$  = rendimento percentual de fissão do Cs-137 (6 pag. 100).

Substituindo-se os valores de  $N_{\text{Cs-137}}$  e  $Y = 6,32 \pm 0,11\%$  na expressão (A.3.8), temos:

$$F = 0,82 \times 10^{16} \pm 1,586 \times 10^{15}$$

Calcula-se o número de átomos de urânio presentes em um grama de urânio:

$$N_U = \frac{N_{A_v}}{M_U} \quad (\text{A.3.9})$$

onde:

$N_U$  = número de átomos de urânio por grama de urânio

$M_U$  = massa atômica do urânio

$N_{A_v}$  = número de Avogadro.

Substituindo-se os valores:  $M_U = 238,07$  e  $N_{A_v} = (6,02252 + 0,0028) \times 10^{23}$  na expressão (A.3.9), temos:

$$N_U = 2,53067 \times 10^{21} \pm 2,62395 \times 10^{17}$$

Calcula-se a percentagem atômica de fissão devida ao U-235, dividindo-se o número de fissões ocorridas em um grama de urânio pelo número de átomos de urânio inicialmente (antes da irradiação) presentes em um grama de urânio, conforme a expressão:

$$\% F = \frac{F}{N_U} \times 100 \quad (\text{A.3.10})$$

onde:

% F = percentagem atômica total de fissão

Substituindo-se pelos valores de F e  $N_U$  encontrados anteriormente, vem:

$$\% F = 3,24 \times 10^{-4} \pm 6 \times 10^{-5} \quad (14,63\% \text{ de erro})$$

que é o resultado final da percentagem atômica total de fissão pelo método do Cs-137.

## APÊNDICE 4

### ASPECTOS INSTRUMENTAIS E OPERACIONAIS RELACIONADOS COM A ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE MASSA DE FONTE SÓLIDA

Para as medidas de razões atômicas de urânio apresentadas empregou-se um espectrômetro de massa termo-iônico de Varian Mat modelo TH-5 acoplado um sistema computacional SS-106 TH.

As características de fábrica do espectrômetro são:

- Espectrômetro de massa termo-iônico de focalização simples.
- Capacidade de resolução até 5.000 (a 10% de vale) continuamente ajustável (resolução é definida como a razão entre a massa e a largura do pico em unidades de massa a 5% de altura do pico).
- Sensibilidade: Termoionização de superfície (com filamento duplo). O rendimento iônico é de um íon no coletor por  $10^4$  átomos no filamento de amostra (para urânio).
- Estabilidade de corrente iônica:

Largura relativa de ruído (largura de ruído dividida pela altura do pico) de  $5 \times 10^{-4}$  no topo do pico de U-238.

- Sensibilidade de abundância: A contribuição relativa é de  $2.10^{-6}$  íons de U-238 na posição de massa 237 com uma resolução de 1500 (10% de vale).
- Intervalo de massa: de 1 a 350 unidades de massa.
- Sistema analisador: deflexão de  $90^\circ$ , com raio de 21,4 cm.
- Sistema coletor: opera com Faraday ou Multiplicador de elétrons.
- Eletrônica: Voltagem máxima de aceleração, 10 KV.
- Campo magnético máximo, 13,5 Kgauss, com uma instabilidade de  $2 \times 10^{-5}$ .
- Sistema de vácuo: durante a medida, pressão abaixo de  $10^{-8}$  torr. na fonte de íons.

As características apresentadas acima são comparáveis às apresentadas como requisito para a medida de razões isotópicas em urânio por J. E. Rein e C. F. Metz<sup>(23)</sup>.

As características de operação durante as análises foram:

- coletor: multiplicador de elétrons
- resolução: 800 a 10% de vale
- Intensidade de corrente:  $10^{-13}$  A para U-238 e  $10^{-15}$  A para U-235.

O sistema computacional acoplado ao espectrômetro permite a obtenção de dados de razões atômicas de acordo com o programa "Spectrossystem 106 TH".

Esse programa permite ao computador o controle do magneto. O computador efetua as varreduras de massa na região de interesse de acordo com os dados fornecidos pelo operador através do teletipo. Registra os picos de interesse, faz interpolação das medidas tomadas e fornece as razões atômicas e o desvio da série de medidas através do teletipo.

São fornecidos como dados de entrada a região de massa a ser varrida, o número de isótopos a serem registrados, os números de medidas e o tempo de integração relativa a cada isótopo, e à linha base, e a posição de tomada da linha base numa escala de massa estabelecida pelo programa.

Obtém-se como dados de saída a intensidade em volts do pico mais intenso, as percentagens médias de massa e atômica de cada isótopo, e o erro relativo na medida de cada um deles<sup>(12)</sup>.

As percentagens atômicas médias são resultados de um número que se pode escolher de varreduras da região de massa de interesse. Nessa região de massa, pode-se escolher o tempo de integração de cada nuclídeo e o número de integrações efetuadas no pico de cada um deles. Neste trabalho, adotou-se 15 ciclos (varreduras) com tempo de integração de 0,32; 0,32 e 0,64 seg respectivamente para a linha base, U-238 e U-235. De cada um dos nuclídeos e para a linha base efetuou-se 5 integrações em cada ciclo.

O programa computacional supõe uma variação linear da intensidade do feixe iônico no tempo, e assim faz uma interpolação para comparar as intensidades da corrente iônica dos dois nuclídeos no mesmo instante<sup>(12)</sup>.

## ABSTRACT

The most widely used methods in precise measurements of uranium isotopic abundance and uranium-235 percent fission for the purpose of burnup determination, are based on thermoionic mass spectrometry.

Employing a surface ionization mass spectrometer model MATTHS, from VARIAN, coupled with a data processing system, model 38-100 FH from VARIAN ASSOCIATE, uranium ratios have been obtained from irradiated and non-irradiated dilute solutions of natural uranium oxide sinterized pellets. The fission products separation and uranium chemical purification have been carried out by anion exchange. Detailed description of irradiation, dissolution, chemical separation and purification, deposition, and data collecting and processing procedures are given.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS\*

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard method of test for atom percent fission in uranium and plutonium fuel (mass spectrometric method). Jun. 26, 1973. Reapproved 1974. (ASTM E 244-69). In: 1975 ANNUAL book of ASTM standards, part 45: Nuclear standards. p.739-44.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard method of test for atom percent fission in uranium and plutonium fuel (neodymium-148 method). Jan. 14, 1975. (ASTM E 321-75). In: 1975 ANNUAL book of ASTM standards, part 45: Nuclear standards p.806-14.
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard method of test for uranium and plutonium concentrations and isotopic abundances. Jun. 26, 1973. (ASTM E 267-70). In: 1975 ANNUAL book of ASTM standards, part 45: Nuclear standards. p.785-93.
4. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. "Tentative Method of Test for Atom Per Cent Fission in Uranium Fuel (Radiochemical Method)". 1963 (ASTM E 219-63T). In: 1975 Annual book of ASTM standards, part 45: Nuclear standards. pag.642-46.
5. ARIEMMA, A.; BRAMATI, L.; GALLIANI, M.; GUALANDI, M. P.; ZAFFIRO, B.; CRICCHIO, A.; KOCH, L. *Experimental and theoretical determination of burnup and heavy isotope content in a fuel assembly irradiated in the Garigliano boiling water reactor*. Luxembourg, Commission of the European Communities, 1971 (EUR 4638 e).
6. DIXON, W. J. & MASSEY, F. J. *Introducción al análisis estadístico*. 2. ed. New York, N. Y., McGraw-Hill, 1966.
7. FUDGE, A. J. A review of experimental methods for the determination of nuclear fuel burn-up. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Reactor burn-up physics: proceedings of a panel . . . held in Vienna, 12-16 July 1971*. Vienna, 1973. p.238-48. (Panel proceedings series; STI/PUB/336).
8. FUDGE, A. J.; WOOD, A. J.; BANHAM, M. F. The determination of burnup in nuclear fuel test specimens using stable fission-product isotopes and isotopic dilution. In: ANALYTICAL chemistry in nuclear reactor technology: fifth conference, Gatlinburg, Tenn., October 10-12, 1961. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jun., 1962. p.152-85. (TID-7629).
9. GORIS, P.; DUFFY, W. E. TINGEY, F. H. Uranium determination by the isotope dilution technique. *Analyt. Chem.*, 29(11):1590-2, Nov. 1957.

(\* As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IEA foram revistas e enquadradas no NB-88 de ABNT.

10. HELMFR, R. C.; CLINE, J. E.; GREENWOOD, R. C. Gamma-ray energy and intensity measurements with Ge(Li) spectrometers. In: HAMILTON, W. D. ed. *The electromagnetic interaction in nuclear spectroscopy*. Amsterdam, North-Holland, 1975. p.775-837.
11. HUGHES, D. J. & HARVEY, J. A. *Neutron cross sections*. New York, N. Y., McGraw-Hill, 1955. (BNL-325).
12. IYER, S. S.; TADDEI, J. F.; MORAES, N. M. P.; RODRIGUES, C. *On line data acquisition and processing in Varian TH 5 mass spectrometer*. [ a ser publicado pelo Instituto de Energia Atômica ].
13. KOSKINAS, M. F. *Medida de fluxo térmico, epitérmico e rápido no reator IEA-R1 pelo método de ativação de folhas*. [ Dissertação de mestrado a ser defendida no Instituto de Energia Atômica ].
14. KRIVÁNEK, M. & KRTIL, J. Determination of the burn-up of nuclear fuel by radiochemical methods. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Analytical chemistry of nuclear fuels: proceedings of a panel... in Vienna*. Vienna, 1972. p.131-3. (Panel proceedings series; STI/PUB/337).
15. LISMAN, F. L.; ABERNATHEY, R. M.; MAECK, W. J.; REIN, J. E. Fission yields of over 40 stable and long-lived fission products for thermal neutron fissioned  $^{233}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ , and  $^{241}\text{Pu}$  and fast reactor fissioned  $^{235}\text{U}$  and  $^{239}\text{Pu}$ . *Nucl. Sci. Engng*, 42:191-214, 1970.
16. MORAES, N. M. P. de & RODRIGUES, C. *Avaliação da precisão em medidas de razão isotópica de urânio por espectrometria de massa termoiônica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, fev. 1977. (IEA-Pub-465; CEO-APE-001).
17. NALIMOV, V. V. *The application of mathematical statistics for chemical analysis*. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1963. (ADIWES international series in chemistry).
18. NASTASI, M. J. C. & CÁCERES, C. *Programação digital para o cálculo das atividades dos produtos de fissão de meias-vidas longas*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, dez. 1965. (IEA-Pub-111).
19. NATIONAL BUREAU OF STANDARDS. Uranium isotopic standard reference materials. Apr. 1971 (NBS special publication 260-27).
20. PARRAT, L. G. *Probability and experimental errors in science: an elementary survey*. New York, N. Y., Wiley, 1961.
21. REGGE, D. P. & BODEN, R. *Determination of Actinides and Fission Products by Mass Spectrometric Isotopic Dilution For Burnup Measurement of Nuclear Fuels. (s.1), (s.ed.), 1976* (Separata a ser publicada).
22. REIN, J. E. Status of burn-up measurement methodology. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Analytical methods in the nuclear fuel cycle: proceedings of a symposium on... in Vienna, 29 November - 3 December 1971*. Vienna, 1972. p.449-72 (Proceedings series, STI/PUB/291).
23. REIN, J. E. & METZ, C. F. Advantages and limitations of mass spectrometry for the measurement of the isotopic distributions of uranium and plutonium and application to nuclear fuel burn-up. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Analytical chemistry of nuclear fuels: proceedings of a panel... in Vienna*. Vienna, 1972. p.135-42. (Panel proceedings series; STI/PUB/337).

24. REIN, J. E. & METZ, C. F. The application of isotope dilution mass spectrometry to the determination of uranium and plutonium in nuclear fuels. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Analytical chemistry of nuclear fuels: proceedings of a panel... in Vienna*. Vienna, 1972. p.97-109. (Panel proceedings series; STI/PUB/337).
25. REIN, J. E. & METZ, C. F. The determination of nuclear fuel burn-up based on isotope dilution mass spectrometry measurements. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Analytical chemistry of nuclear fuels: proceedings of a panel... in Vienna*. Vienna, 1972. p.143-55. (Panel proceedings series; STI/PUB/337).
26. RENNER, C.; DIAS, M. S.; ORTEGA, A. *Flux measurements of thermal and fast neutrons at locations available for samples irradiation in IEAR-facility*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, dez. 1976. (IEA-Pub-156; COURP-AFN, 58).
27. SELECTED cross section data. In: REACTOR physics constants. 2<sup>o</sup> ed. [s.1.], Argonne National Laboratory, Jul. 1963. p.29-39. (ANL-5800).
28. STEVENS, C. M. Isotopic analysis of solid samples by surface ionization. In: RODDEN, C. J. ed. *Analysis of essential nuclear reactor materials*. Washington, D. C., United States Atomic Energy Commission. New Brunswick Lab 1964. p.1010-82.
29. STUDIER, M. H.; SLOTH, E. H.; MOORE, C. P. The chemistry of uranium in surface ionization sources. *J. phys. Chem.*, 66:133-4, 1962.
30. TADDEI, J. F. de A. C. & RODRIGUES, C. *Métodos experimentais para a determinação de Burn-up em combustíveis nucleares. I-método do neodímio-148*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, dez. 1977. (IEA-Pub-495; CEQ-APE-3).



**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
Caixa Postal, 11049 – Pinheiros  
CEP 05508  
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011  
Endereço Telegráfico – IEATOMICA  
Telex – 011-23592 IENA BR