



**DETECÇÃO DE FALHAS EM ELEMENTOS COMBUSTÍVEIS
DE REATORES TIPO PISCINA**

ALCÍDIO ABRÃO e RÔMOLO GIAMBASTIANI

PUBLICAÇÃO IEA N.º 123

Dezembro — 1965

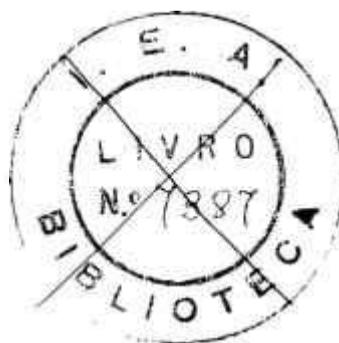


INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SÃO PAULO — BRASIL

DETECÇÃO DE FALHAS EM ELEMENTOS COMBUSTÍVEIS
DE REATORES TIPO PISCINA

Alcídio Abrão e Romolo Giambastiani

Divisão de Radioquímica
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil



Publicação IEA nº 123
Dezembro - 1965

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof.Dr. Luiz Cintra do Prado

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof.Dr. Luiz Antonio da Gama e Silva

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico do IEA

Prof.Dr. José Moura Gonçalves	}	pela USP
Prof.Dr. Walter Borzani		
Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco	}	pela CNEN
Prof.Dr. Theodoreto H.I. de Arruda Souto		

Divisões Didático-Científicas

Divisão da Física Nuclear -
Chefe: Prof.Dr. Marcello D.S. Santos

Divisão de Radioquímica -
Chefe: Prof.Dr. Fausto Walter de Lima

Divisão de Radiobiologia -
Chefe: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Divisão de Metalurgia Nuclear -
Chefe: Prof.Dr. Tharcísio D.S. Santos

Divisão de Engenharia Química -
Chefe: Lic. Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Nuclear -
Chefe: Engº Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores -
Chefe: Engº Azor Camargo Penteado Filho

Divisão de Ensino e Formação -
Chefe: Prof.Dr. Luiz Cintra do Prado (Licenciado)

DETECÇÃO DE FALHAS EM ELEMENTOS COMBUSTÍVEIS

DE REATORES TIPO PISCINA

Alcídio Abrão e Romolo Giambastiani

RESUMO

O problema de detecção de radioisótopos de produtos de fissão na água dos reatores nucleares tipo piscina é de preocupação contínua. Na água aparecem vários radioisótopos que podem ser resultantes da atividade induzida nas impurezas contidas na água ou do aparecimento de produtos de fissão por escape devido a falhas nos elementos combustíveis.

Este trabalho descreve um sistema capaz de monitorar e dar informação sobre a presença de produtos de fissão na água da piscina. O método, que se baseia na medida dos radioiodos de fissão, vem sendo rotineiramente aplicado há mais de dois anos pelo grupo de químicos encarregados da manutenção da pureza da água da piscina do reator de São Paulo.

O método consiste em fazer percolar a água da piscina, succionada diretamente das proximidades do núcleo do reator, através de uma pequena coluna de cloreto de prata granular, especialmente preparado para esta finalidade. A coluna é transferida para o laboratório, lavada com ácido nítrico diluído e o espectro de energia gama é registrado. No caso de existência de produtos de fissão na água ficam retidos na coluna apenas os radioisótopos I-131, I-132, I-133, I-134 e I-135, todos de fissão.

Outros radioisótopos de fissão que serão retidos no AgCl, se houver ruptura de elementos combustíveis, são Zr-95 e Nb-95, os quais não foram detectados na água da piscina, naquele período. Lavando-se o AgCl com ácido nítrico diluído, Zr e Nb são eluídos, permanecendo apenas os radioiodos.

A detecção de produtos de fissão por meio de AgCl tem sido posta à prova durante o período de Junho de 1963 até a presente data. Durante as experiências realizadas neste período, (mais de 150 coletas) os radioisótopos Mg-27, Mn-56, Cr-51 e I-131 foram sempre detectados. O único radioisótopo de fissão retido na coluna de AgCl foi I-131, mas ele é proveniente

de telúrio irradiado para a produção daquele radioisótopo.

A atividade específica devida a I-131 na água da piscina para o mencionado período variou de $0,2 \times 10^{-3}$ a $2,5 \times 10^{-3}$ uc/litro, valores estes que estão muito aquém do nível de atividade de produtos de fissão considerado como normal para os reatores tipo piscina.

RÉSUMÉ

Le problème de détection de produits de fission dans l'eau de réacteurs type piscine a toujours été d'une grande importance.

Dans l'eau apparaissent différents isotopes soit dus à l'activité induite sur les impuretés de l'eau, soit dus aux produits de fission lors d'une rupture de gaine.

Le travail décrit un système capable de monitorer et de donner des renseignements sur la présence de produits de fission dans l'eau de la piscine. La méthode que a pour but mesurer les radioiodes de fission, est appliquée routinièrement depuis 2 ans par le groupe de chimistes chargé de la surveillance de l'eau de la piscine du réacteur de São Paulo.

La méthode consiste a faire passer l'eau de la piscine, aspirée directement au voisinage du coeur à travers une petite colonne de grains de chlorure d'argent, spécialement préparé pour ce travail. La colonne est amenée au laboratoire, lavée avec de l'acide nitrique dilué et le spectre gama est enregistré. S'il y a des produits de fission dans l'eau, seulement les radioéléments I-131, I-132, I-133, I-134 e I-135 sont fixés par la colonne de AgCl.

D'autres radioéléments de fission qui pourraient être fixés par la colonne dans le cas d'une rupture ou défaut des éléments combustibles sont le Zr-95 et Nb-95, qui jamais ont été détectés dans l'eau pendant la période citée ci-dessus, car après lavage de la colonne avec l'acid nitrique dilué, seulement le radioiodes y restent. La détection des produits de fission utilisant la colonne de chlorure d'argent est effectuée depuis Juin 1963.

Pendant les expériences réalisées dans cette période (plus de 150), les radioéléments telles que Mg-27, Mn-56, Cr-51 et I-131 ont été détectés. Mais le seul radioélément de fission rétenu par le colonne a été l'iode 131, qui vient du tellure qui est irradié pour la production de l'iode. L'activité spécifique due à l'iode 131 dans l'eau de la piscine pendant la période citée est comprise entre $0,2 \times 10^{-3}$ à $2,5 \times 10^{-3}$ uc/litre, valeurs qui sont inférieurs au niveau d'activité des produits de fission considéré normal pour les réacteurs type piscine.

ABSTRACT

The problem of detection of fission products radioisotopes in swimming pool water reactor is of constant preoccupation. In the swimming pool water several radioisotopes can be present as a consequence of the activity induced on the impurities existing in the water or can be present due the leakage of fission products escape from the failed fuel elements.

This paper describes a suitable method for monitoring and informing about the presence of fission products in the swimming pool water reactor. The method which is based on the measurement of fission radioiodine has being applied in a routine basis for more than two years by the chemist group encharged of the water purity maintenance for the nuclear swimming pool water reactor of São Paulo city.

The method consists in percolating the water collected in the vicinity of the core through a small column containing granular AgCl specifically prepared for this purpose. The column is then transferred to the laboratory, washed with dilute nitric acid and the gamma-ray spectrum registered. Existing fission products in water the following radioisotopes are retained by the AgCl column: I-131, I-132, I-133, I-134 and I-135, all fission radioiodines.

Others fission products radioisotopes that will be retained by the AgCl in existing a failure or rupture in the fuel elements are Zr-~~95~~ and Nb-95, radioisotopes that never were identified in water for the mentioned period. Washing the AgCl column with dilute nitric acid only the radioiodine radioisotopes remained in the AgCl.

The detection of fission products using the AgCl method here described has being made during the period covering June 1963 until the present. During this period more than 150 samples were collected, the radioisotopes Mg-27, Mn-56, Cr-51 and I-131 being always present. The unique fission product radioisotope held in the AgCl column was I-131, but is was proved this radioisotope came from the irradiation of tellurium for I-131 production. The I-131 specific activity in the cooling water in the mentioned period ranged from 0.2×10^{-3} to 2.5×10^{-3} uc/liter, values that are considered much lower than the fission product activity level normally accepted for swimming pool water reactors.

1. INTRODUÇÃO

O problema da detecção de radioisótopos de produtos de fissão na água de resfriamento dos reatores nucleares é de preocupação contínua. Na água dos reatores tipo piscina aparecem vários radioisótopos que podem ser resultantes:

- a) da atividade induzida nas impurezas contidas na água
- b) da atividade induzida nos elementos do material de estrutura do reator que se transferem para a água
- c) da radioatividade devida aos produtos de fissão que podem contaminar a água por escape devido às falhas mecânicas de estrutura dos elementos combustíveis, ou por corrosão, ou por difusão gasosa através da estrutura dos mesmos (1,2,3).

Embora a água da piscina do reator seja de elevada pureza, como é o caso do Reator BR-1 de São Paulo, tendo sido tratada primeiro por um conjunto amolecedor por troca iônica e depois completamente deionizada (4), há sempre a presença de impurezas devido ao material da própria piscina como também aos diversos materiais em contato com a água. O reator tem um sistema de retratamento que força continuamente a passagem da água da piscina por tanques de carvão e resinas trocadoras de íons em leito misto (4). Esta água recirculada sai com resistividade maior que 1 M ohm-cm, enquanto que a resistividade da água na piscina é mantida entre 500.000 a 1 M ohm-cm (4).

Vários trabalhos (3,5,6,7,8,9,10,11,12,13,17,18,19,20), mostram a constante preocupação de um sistema de fácil detecção para os produtos de fissão que possam contaminar a água dos reatores em consequência de falhas nos elementos combustíveis. Pode ocorrer uma falha séria ou várias falhas menores num ou mais elementos combustíveis, resultando num acúmulo de produtos de fissão na água. Portanto, é muito importante e conveniente um sistema ou meio de

anunciar e analisar uma falha, por menor que seja, ocorrida no revestimento dos elementos combustíveis.

Dos métodos de detecção conhecidos, a maioria faz a medida dos produtos de fissão gasosos, como Xe e Kr, por aspiração dos mesmos através de dispositivos especiais tais como câmaras de desintegração (10), ou através de filtros especiais (5,10,18), ou então fazem a contagem dos descendentes destes gases (10). Outros aplicam sistemas de detecção dos produtos de fissão que se encontram na água já como íons, usando para tal finalidade resinas trocadoras de íons (3). Outros métodos medem a atividade total beta ou gama devidas aos produtos de fissão, controlando o aumento desta atividade comparada com um valor mínimo da contagem de fundo (13).

Este trabalho descreve um método de fácil aplicação, capaz de monitorar e dar informações sobre a mínima presença de produtos de fissão na água da piscina. O método, que se baseia na medida dos radioiodos de fissão, vem sendo rotineiramente aplicado há mais de dois anos pelo grupo de químicos encarregados da manutenção da pureza da água da piscina do reator BR-1 de São Paulo.

2. O MÉTODO

O teste consiste em fazer percolar a água da piscina, succionada diretamente das proximidades do núcleo do reator, através de uma pequena coluna de cloreto de prata granular, especialmente preparado para esta finalidade. Após percolar alguns litros de água (volume variando de 5 a 100 litros), a coluna é transferida para o laboratório, lavada com ácido nítrico diluído e o espectro de energia gama é registrado. Ficam retidos na coluna os radioiodos I-131, I-132, I-133, I-134 e I-135, todos de fissão.

3. AgCl COMO COLETOR

Cloreto de prata pode ser usado como agente coletor e tem a capacidade de reter, entre outros, os radioisótopos dos seguintes elementos: cloro, bromo, iôdo, zircônio, nióbio, manganês, magnésio e cromo. Uma lavagem com HNO_3 0,1 M remove do AgCl os radioisótopos de manganês, magnésio e cromo; e lavagem com mistura HNO_3 0,1 M - HF 0,1 M remove cromo, manganês, magnésio, zircônio e nióbio, permanecendo no coletor os radioisótopos de cloro, bromo e iôdo. Rotineiramente, nos testes aplicados à água da piscina do Reator de São Paulo, usando-se AgCl como agente coletor, foram identificados apenas os radioisótopos I-131, Mn-56, Mg-27 e Cr-51. Radioisótopos de cloro e bromo nunca foram identificados no AgCl, embora a água da piscina possa conter traços de cloreto⁽²¹⁾ (1 a 5 partes por bilhão em Cl).

a) AgCl em suporte de resina iônica

Obtém-se um coletor de AgCl em pequenos grãos, com boa superfície ativa, que pode ser usado em colunas cromatográficas, como se fosse grãos de resinas iônicas, da seguinte maneira:

- I. Montar uma coluna de resina catiônica (Nalcite HCR, 50-100 mesh) e lavar com 3 volumes de H_2SO_4 1 M. Lavar com água até eliminar o excesso de ácido.
- II. Saturar a resina com solução de nitrato de prata (50-100 g/litro em Ag). Lavar com água para eliminar o excesso de nitrato de prata. Remover a resina da coluna para um copo.
- III. Cobrir a resina com HCl 3 M, com agitação ocasional. Depois de uma hora, remover o ácido por decantação e adicionar nova porção de HCl 3 M. Manter a resina sob o ácido clorídrico no mínimo durante 10 horas.
- IV. Lavar com água deionizada até eliminar o excesso de ácido clorídrico. Secar em estufa a 110°C . Os grãos de resina

apresentam-se esbranquiçados, cobertos por um envoltório de AgCl.

- V. Colocar a resina sêca num forno e aumentar a temperatura lentamente até atingir 300° C (máximo) e aí permanecer até queima completa da matéria orgânica.

Remover o AgCl do forno, esfriar e guardar em vidro.

Não há necessidade de proteção contra luz.

- VI. Alternativamente, pode-se saturar uma resina aniônica (Amberlite IRA-410, 50-100 mesh) com HCl 3 M, lavar com água até eliminar o excesso de íons cloreto. A resina é transferida para um copo e coberta com solução de $AgNO_3$ a 10%. Depois de uma hora remove-se o excesso de $AgNO_3$ por decantação, adicionando-se nova porção de nitrato de prata. Quando tôda resina estiver saturada, lava-se com água deionizada e seca-se a 110° C. Finalmente procede-se à queima da resina como já descrito anteriormente para a resina catiônica.

b) Coluna de AgCl

Para o teste o AgCl pode ser montado em coluna, como se fosse grãos de resina iônica, sendo transferido para uma coluna de vidro provida de placa porosa com o auxílio da água ou ácido nítrico diluído.

O AgCl assim preparado tem a vantagem de se apresentar com aspecto granular, bastante poroso, e pode ser usado para a coleta de produtos de fissão na água da piscina, trabalhando sob pressão do fluxo de água.

Uma mesma coluna de AgCl, após decaimento completo da atividade nela contida, pode ser reusada.

4. DETECÇÃO DE PRODUTOS DE FISSÃO NA ÁGUA DA PISCINA

O teste tem sido aplicado rotineiramente com o reator

operando a 2 MW. A água é succionada diretamente do núcleo do reator por intermédio do sistema trocador de calor, no qual foi adaptada uma saída. A água é percolada diretamente sobre uma coluna contendo 3-10 ml de AgCl, com vasão de 50 a 1000 ml/hora. A coluna é transferida para o laboratório, onde na própria coluna o AgCl é lavado com 3-5 volumes de HNO_3 0,1 M. Depois o AgCl é transferido para um tubo plástico de contagem e inserido no poço de um espectrômetro de raios gama, registrando-se o espectro.

5. RESULTADOS

Fazendo o espectro de raios gama do AgCl, sem prévia lavagem com HNO_3 0,1 M, foram detectados Mg-27 e Mn-56. Após o decaimento destes dois radioisótopos o espectro mostrou a presença de I-131. Este radioiodo foi detectado também após a lavagem do AgCl com HNO_3 0,1 M para eliminar Mg-27 e Mn-56. Foi constatada também a presença de pequena atividade devido a Cr-51 no AgCl não lavado com ácido nítrico, depois do decaimento de Mg-27 e Mn-56. Radiocromo é proveniente da proteção dos elementos combustíveis pelo processo de anodização química (alodização), à base de dicromato de potássio, e se forma por reação (n, gama). Radiomanganês é proveniente da tubulação de aço inoxidável, formando-se também por reação (n, gama).

Assim, qualitativamente, foram detectados Mn-56, Mg-27, Cr-51 e I-131. Outros produtos de fissão, exceto I-131, não foram detectados. A presença de I-131 na água da piscina ficou demonstrada como sendo proveniente de telúrio irradiado para produção daquele radioisótopo ⁽¹⁴⁾. Isso explica porque nunca foram encontrados, juntamente com I-131, os outros radioiodos de fissão I-132, I-133, I-134, I-135, I-136. Radioisótopos de cloro e bromo nunca foram identificados no AgCl, embora existam traços de cloreto na água da piscina ⁽²¹⁾.

a) Rendimento químico

Foi determinado o rendimento químico para cada partícula de AgCl preparado. Usou-se água deionizada (pH 6,0-6,5) à qual juntou-se I-131 livre de carregador. A água foi percolada numa coluna de AgCl preparado com a técnica já descrita, com vazão de 500 ml/hora, reproduzindo-se as condições de aplicação rotineira do teste na água da piscina do reator. Os rendimentos químicos nestas condições variaram de 50 a 70%.

Foram determinados rendimentos químicos em condições diferentes. Para soluções levemente ácidas e I-131 livre de carregador os rendimentos variaram de 50 a 75% e com adição de iodeto de potássio como carregador (10 mg/litro em I⁻) os rendimentos subiram até 80% para o mesmo lote de AgCl.

b) Iodo-131

Para o período compreendido entre Junho de 1963 até a presente data foram encontradas atividades específicas para I-131 variando de $0,2 \times 10^{-3}$ a $2,5 \times 10^{-3}$ uC/litro de água da piscina durante o funcionamento do reator a 2 MW, sendo as amostras de água tomadas nas proximidades do núcleo do reator, onde estavam também cápsulas de ácido telúrico sendo irradiadas para produção de I-131. A Tabela I dá alguns resultados do conteúdo de I-131 na água da piscina, calculados por comparação com um padrão de I-131.

6. DISCUSSÃO

Vários materiais foram por nós experimentados anteriormente com o objetivo de servirem como coletores específicos para os radioiodos de fissão. Entre outros, foram testados carvão ativo, sílica gel, resinas trocadoras de íons (catiônica e aniônica) examinando-se a possibilidade da detecção da atividade da água da piscina. Para a finalidade proposta de detectar produtos de fissão na água da piscina e prever sinais de corrosão ou escape da radioati-

TABELA I

ATIVIDADE DE I-131 NA ÁGUA DA PISCINA

DATA	I-131 uc/ l	DATA	I-131 uc/ l
14.08.63	$2,0 \times 10^{-4}$	8.03.65	$6,0 \times 10^{-4}$
10.09.63	$3,5 \times 10^{-4}$	22.03.65	$8,4 \times 10^{-4}$
17.10.63	$5,0 \times 10^{-4}$	5.04.65	$1,1 \times 10^{-3}$
6.11.63	$3,2 \times 10^{-4}$	14.04.65	$2,4 \times 10^{-3}$
15.12.63	$2,5 \times 10^{-4}$	3.05.65	$7,4 \times 10^{-4}$
23.02.64	$0,5 \times 10^{-3}$	31.05.65	$4,7 \times 10^{-4}$
12.04.64	$8,1 \times 10^{-4}$	14.06.65	$8,5 \times 10^{-4}$
24.04.64	$3,7 \times 10^{-4}$	28.06.65	$2,1 \times 10^{-3}$
15.05.64	$2,9 \times 10^{-4}$	12.07.65	$6,5 \times 10^{-4}$
29.05.64	$7,9 \times 10^{-4}$	26.07.65	$1,1 \times 10^{-3}$
12.06.64	$1,4 \times 10^{-4}$	13.08.65	$2,4 \times 10^{-3}$
26.06.64	$2,0 \times 10^{-4}$	26.08.65	$1,7 \times 10^{-3}$
13.07.64	$8,8 \times 10^{-4}$	10.09.65	$6,1 \times 10^{-4}$
24.07.64	$1,0 \times 10^{-3}$	24.09.65	$1,4 \times 10^{-3}$
7.08.64	$1,0 \times 10^{-3}$	15.10.65	$2,9 \times 10^{-3}$
21.08.64	$1,9 \times 10^{-3}$	29.10.65	$1,2 \times 10^{-3}$
4.09.64	$1,0 \times 10^{-3}$	12.11.65	$2,4 \times 10^{-4}$
18.09.64	$7,9 \times 10^{-4}$	26.11.65	$9,0 \times 10^{-4}$
2.10.64	$2,7 \times 10^{-4}$	10.12.65	$9,2 \times 10^{-4}$
23.10.64	$4,5 \times 10^{-4}$	30.12.65	$8,5 \times 10^{-4}$
6.11.64	$9,1 \times 10^{-4}$	14.01.66	$7,1 \times 10^{-4}$
20.11.64	$1,1 \times 10^{-3}$	28.01.66	$8,5 \times 10^{-4}$
4.12.64	$1,0 \times 10^{-3}$	11.02.66	$7,0 \times 10^{-4}$
30.12.64	$6,0 \times 10^{-4}$	23.02.66	$6,9 \times 10^{-4}$
10.01.65	$7,9 \times 10^{-4}$	11.03.66	$5,9 \times 10^{-4}$
27.01.65	$8,1 \times 10^{-4}$	25.03.66	$5,9 \times 10^{-4}$
8.02.65	$1,4 \times 10^{-3}$	4.04.66	$6,6 \times 10^{-4}$
22.02.65	$2,4 \times 10^{-3}$	18.04.66	$9,5 \times 10^{-4}$

vidade dos elementos combustíveis, nenhum daqueles materiais experimentados supera o AgCl na simplicidade, eficiência e rapidez de análise. Suspensão de AgCl e AgI têm sido usadas para absorção de radioiodo em água potável (15) e purificação de moléculas marcadas (16).

Carvão. O carvão ativo apresenta a possibilidade de detectar vários radioisótopos, incluindo-se alguns produtos de fissão (18). Ele fixa e retém um grande número de radioisótopos, chegando mesmo a dificultar o teste proposto. Na água da piscina foram identificados os seguintes radioisótopos, fixados numa pequena coluna de carvão ativo: Mg-27, Mn-56, Na-24 e I-131.

A figura 1-A mostra o espectro de energia gama de um carvão ativo no qual foi percolada água do reator em operação a 2 MW, nêe aparecendo fotopicos com energias (em Mev) de 1,78 (Al-28), 1,38 (Na-24), 1,02 (Mg-27), 0,84 (Mn-56 e Mg-27), 0,51 (um pico bastante pronunciado não identificado) e outros picos de menor energia.

A figura 1-B corresponde ao espectro da mesma coleta, repetido após um decaimento de 17 horas, nêe aparecendo ainda os picos de Na-24 e 0,51 Mev. Seguindo-se o decaimento no pico de 0,51 Mev concluiu-se que êle apresenta radioisótopos de várias meias-vidas, tendo sido encontrados p.ex. valores de 5 e 9 horas. A atividade no pico correspondente a I-131 é desprezível, estando provavelmente boa fração do iodo reduzido a iodeto, neste caso não retido pelo carvão.

Sílica-Gel. Uma pequena coluna de sílica-gel em grãos reteve bem Mg-27, Mn-56 e alguma atividade de Na-24. Não foi identificado nesta coluna o radioisótopo I-131. Experiências de laboratório usando-se soluções contendo produtos de fissão demonstraram que sílica-gel é um bom material para reter Zr-95, Nb-95, porém não se presta para reter os radioiodos de fissão.

Resina Cationica. Percolando-se a água da piscina nu-

ma pequena coluna de resina catiônica tipo forte, na forma R-H , foram detectados Na-24, Mg-27, Mn-56 e Cr-51, sendo que a atividade do Na-24 é predominante, a ponto de ser necessário tratamento químico posterior para verificar a presença de Mg-27 e Mn-56. No caso da presença de cátions de produtos de fissão a sua observação direta e imediata seria muito dificultada.

Resina Aniônica. Os testes com resina aniônica tipo forte, na forma R-Cl, mostraram principalmente a presença de I-131 e Cr-51. Visando detectar, separar e identificar os radioiodos de fissão, a resina foi eluída com NaOH 2M e após acidular com ácido sulfúrico e adicionar KI como carregador, o iodo foi liberado com água oxigenada e extraído em clorofórmio. Após lavagem com água, a fase orgânica foi tratada com solução diluída de KHSO_3 e o I^0 foi precipitado, na fase aquosa, com prata. A precipitação de iodeto de prata foi analisado por espectrometria gama, tendo sido encontrado somente I-131, confirmado pela determinação da meia vida.

Após eluição com NaOH a resina aniônica foi submetida a uma análise por espectrometria gama, constatando-se que havia ficado uma atividade residual com pico de 0,36 Mev. Por determinação da meia vida confirmou-se a presença de Cr-51, que como já foi dito, é proveniente da alodização (anodização química) dos elementos combustíveis para proteção contra corrosão.

Os espectros de energia gama feitos diretamente numa resina aniônica na forma R-Cl, na qual foi percolada água da piscina estando o reator em operação a 2 MW, mostraram fotopicos de várias energias, entre elas 0,65, 0,51, 0,36, 0,12 e 0,04 Mev. Foi acompanhado o decaimento no pico de 0,36 Mev, aparecendo um $t_{1/2}$ de 8 dias e depois $t_{1/2}$ maior, de vários dias. A eluição de uma alíquota desta resina e conveniente separação química possibilitou a identificação de I-131 e Cr-51. Foi seguido também o decaimento no pico de 0,12 Mev, achando-se um $t_{1/2}$ de 3-4 dias.

Frequentemente, aparece na resina aniônica um fotopico

com energia correspondente à aniquilação. Foi seguido o decaimento radioativo neste fotopico, tendo sido encontrado um $t_{1/2}$ de aproximadamente 120 min, seguido de outro $t_{1/2}$ de aproximadamente 20 horas. O processamento radioquímico de uma alíquota desta resina permitiu concluir pela não existência de I-133 (fissão, $t_{1/2} = 20,9$ hs, 0,53 Mev).

A figura 2-A mostra o espectro de energia gama registrado usando-se uma resina aniônica R-Cl, logo após a percolação da água da piscina estando o reator operando a 2 MW. O espectro exibe um pronunciado fotopico em 0,51 Mev cujo decaimento foi seguido, encontrando-se $t_{1/2} = 2$ hs. e 20 hs, porém, como já acima mencionado, não foi identificado I-133 em amostras submetidas a processamento químico. A figura 2-B é o espectro da mesma amostra repetido 17 hs. depois, nêle estando registrados fotopicos de 0,55, 0,36, 0,24, 0,12 e 0,04 Mev, sendo o pico de 0,12 Mev bem pronunciado.

Concluimos assim que a resina aniônica retém atividades de vários radioisótopos, incluindo-se I-131 e Cr-51 e aparecendo um pico bem pronunciado na região do I-133, não tendo sido em nenhuma coleta identificado êste radioiodo. Isso significa que no caso da existência de I-133 na água da piscina haveria dificuldade em identificar aquêle radioiodo, sendo forçosamente necessária uma separação química.

Deixando de lado todos os materiais retentores anteriormente experimentados, optamos pelo AgCl, que se mostrou muito mais qualificado para o teste aqui proposto da detecção de radioiodos de fissão na água da piscina de reatores.

a) Escolha do AgCl

Anteriormente foram por nós experimentados vários outros tipos de AgCl, precipitados em copo a partir da reação nitrato de prata e íon cloreto, com ou sem material suporte. O AgCl sem material suporte e não secado em estufa não se presta para o trabalho em coluna nas condições exigidas para o teste de detec-

ção de produtos de fissão em água da piscina. Ele é muito fino e tende a passar pela placa porosa da coluna, com a pressão da água. O AgCl secado a 110° C e retomado em água, durante o teste vai se desagregando e acaba passando pela placa porosa da coluna.

Como suporte para o AgCl foram tentados vários materiais, incluindo-se carvão ativo, polpa de celulose, vidro moído e sílica-gel. Em todos os casos o material obtido não se presta para o teste em coluna, com água sob pressão. Além disso, o material suporte funciona também como coletor de outros radioisótopos que seriam considerados indesejáveis ao teste, como foi o caso do carvão ativo e da sílica-gel.

Assim, definitivamente, foi escolhido um AgCl precipitado com ácido clorídrico dentro de uma resina catiônica carregada com íon prata, portanto na forma R-Ag, como já descrito. Este material mostrou qualidades mecânicas ótimas para o teste, com grãos resistentes à pressão da água e com boa permeabilidade, acrescido ainda de alta seletividade.

b) Radioisótopos encontrados na água da piscina

Como já foi anteriormente mencionado, foram encontrados Mg-27, Mn-56, Na-24 e I-131. Os dois primeiros foram separados e identificados. Para isso a coluna de AgCl foi lavada com HNO_3 0,1 M, sendo eluídos Mn e Mg, ficando na coluna apenas I-131. À solução nítrica adicionou-se ferro e precipitou-se $\text{Fe}(\text{OH})_3$ com NH_4OH . O hidróxido foi analisado por espectrometria gama, revelando Mn-56 e Mg-27, cujas meias vidas foram seguidas por contagem nos respectivos fotopicos. Magnésio-27 é proveniente da reação (n, p) sobre alumínio da própria estrutura do reator e Mn-56 é proveniente da tubulação de aço inoxidável, formado pela reação Mn-55 (n, p)Mn-56 ou pela reação Fe-56 (n, p) Mn-56. Radiocloro (Cl-38) que poderia estar presente ⁽²¹⁾ formado pela reação (n, gama) em pequeníssima concentração de cloreto na água da piscina e fixando-se por troca isotópica, nunca foi detectado no cloreto de prata.

c) Produtos de Fissão

O coletor de AgCl foi experimentado em laboratório quanto a sua capacidade de reter produtos de fissão. Para isso, numa coluna de vidro de 0,8 cm. d.i. e contendo 3 ml de AgCl, foi percolada água deionizada à qual se juntou uma solução diluída de nitrato de urânio contendo produtos de fissão, mantendo-se o pH entre 6,0 e 6,5. Esta solução foi preparada dissolvendo-se, com o mínimo de ácido nítrico, 2 mg de U_3O_8 irradiado durante 30 minutos a 2 MW, num fluxo de $2,5 \times 10^{12}$ n/cm².s, e resfriado durante 30 horas. Após a carga, a coluna foi lavada com água e o espectro de raios gama foi registrado. Foram identificados no AgCl: I-131, I-132, I-133, Zr-95 e Nb-95. Usando-se o AgCl foi registrada uma série de espectros de raios gama no decorrer do tempo. Nas primeiras 24 horas foram identificados os fotopicos dos radioisótopos I-132 e I-133; após as primeiras 24 horas começa a aparecer o pico do I-131. Ao completar 72 horas são ainda identificados os picos de I-131 e I-133 e ao completar 148 horas aparecem os picos de I-131, Zr-95 e Nb-95. Lavando-se o AgCl com mistura HNO_3 0,1 M - HF 0,1 M, foram removidos Zr-95 e Nb-95, enquanto que os radioiodos continuam fixados no cloreto de prata.

7. CONCLUSÕES

Demonstrou-se que o AgCl preparado por precipitação sobre uma resina catiônica na forma R-Ag é um excelente coletor de radioiodos de fissão, possibilitando uma rápida e eficiente detecção de produtos de fissão na água da piscina do reator. Este método mostrou-se prático e com sensibilidade e seletividade adequadas.

Entre os radioisótopos encontrados na piscina durante o funcionamento do reator a 2 MW, os seguintes foram detectados por fixação numa coluna de AgCl: Mg-27, Mn-56, Cr-51 e I-131. E

lavagem da coluna de AgCl como HNO_3 0,1 M elui facilmente os três primeiros radioisótopos, ficando fixado apenas I-131. A figura 3 mostra o espectro obtido com uma coluna de AgCl, seguindo a técnica aqui descrita, comparada com um padrão de I-131.

A presença de Cl-38, formado por reação (n, gama) em traços de cloretos existentes na água da piscina ⁽²¹⁾ nunca foi identificada no AgCl. Por outro lado, se Cl-38 estivesse presente no AgCl, as suas energias gama (1,65 e 2,15 Mev) não prejudicariam a identificação dos radioiodos.

A sensibilidade de AgCl para reter os radioiodos é muito maior que para o radiocloro, devendo este ser fixado por troca isotópica apenas, enquanto que o íon iodeto é mais facilmente retido por substituição, facilitada pelo seu produto de solubilidade ($S_{\text{AgCl}} = 1,5 \times 10^{-10}$ e $S_{\text{AgI}} = 0,9 \times 10^{-16}$)..

Percolando-se p. ex. uma solução diluída de I^- , levemente ácida, numa pequena coluna de AgCl preparado como descrito neste trabalho, percebe-se claramente no topo da coluna uma zona amarela devido ao AgI precipitado no local, enquanto que no efluente pode-se provar a existência de Cl^- equivalente em solução.

Aplicando-se o teste AgCl com água contendo mistura de produtos de fissão obtidos por irradiação de urânio natural foi possível verificar que o coletor retém os radioiodos de fissão (I-131, I-132, I-133 e I-135) e também o par Zr-95 e Nb-95. A lavagem da coluna de AgCl com mistura HNO_3 0,1 M - HF 0,1 M. remove o par Zr-95-Nb-95, ficando retidos apenas os radioiodos.

Adição de I-131 na Piscina

Para comprovar a eficiência do método foi adicionado I-131 livre de carregador na água da piscina (270.000 litros de água) a qual foi depois percolada numa coluna de AgCl. Numa experiência foram adicionados 3 mC de I-131 e após homogeneização por agitação da água por meio do trocador de calor da piscina durante

1 hora, foi feita a determinação de I-131 pelo processo aqui descrito, podendo-se notar o aumento da atividade da água devido ao I-131 adicionado, como também foi calculada a atividade total de I-131, sendo boa a concordância.

A detecção de produtos de fissão por meio de AgCl tem sido posta à prova durante o período de Junho de 1963 até a presente data, comprovando-se que não houve ruptura de elementos combustíveis ou escape de produtos de fissão por difusão gasosa. Durante as experiências realizadas neste período (mais de 150 coletas foram feitas), os radioisótopos Mg-27, Mn-56, Cr-51 e I-131 foram sempre detectados. O único radioisótopo de fissão retido na coluna de AgCl foi I-131, mas ficou comprovado ser êle resultante de contaminação externa das cápsulas de ácido telúrico irradiado para a produção de I-131. A atividade específica devida a I-131 na água da piscina para o mencionado período variou de $0,2 \times 10^{-3}$ a $2,5 \times 10^{-3}$ uC/litro, sendo a água succionada na proximidade do núcleo do reator. Êstes valores estão muito aquém dos níveis de atividade de produtos de fissão considerados como normais na água da piscina dos reatores (3).

Outros radioisótopos de fissão que seriam retidos no AgCl: I-132, I-133, I-135, Zr-95 e Nb-95, não foram detectados.

REFERÊNCIAS

- (1) Fausto Walter de Lima, Alcídio Abrão, Laura Tognoli e Constância Pagano, "Fission Products in the Cooling Water of the Brazilian Swimming Pool Reactor", U.N. Peaceful Uses of Atomic Energy, 2nd. Inter. Conf., P/2256, Setembro 1958, Brasil.
- (2) Alcídio Abrão, F.W. Lima e C. Pagano, "Removal and Recovery of Cesium-137 from Swimming Pool Reactor Water", Industrial and Engineering Chemistry, vol. 2, 147 (1960).

- (3) J. Montes Ponce de León e E. Artacho Savirón, "Detección de Radioelementos en el agua del Reactor de Piscina JEN-1", Study Group Meeting of the Utilization of Research Reactor, São Paulo, Novembro 1963.
- (4) F.W. Lima e Alcídio Abrão, "Purificação de Água para Uso em Instalações Nucleares, Tratamento de Água para o Reactor de Piscina do Instituto de Energia Atômica", Revista Engenharia, São Paulo, Outubro (nº 191), publ. IEA-RQ-6 (1959).
- (5) P.S. Toledo, M.D. Souza Santos, R. Brenner e A. C. Penteado Filho, "Novo Método de Detecção Individual de Elementos Combustíveis Defeituosos em Reactores do Tipo Piscina", 3rd. Inter-American Symposium on the Peaceful Application of Nuclear Energy, Rio de Janeiro, Julho 1960, p. 163.
- (6) H. T. Babb e R. Eastman, "Failed-Fuel Element Detection System in CVTR", Nucleonics, 21, nº 5, 74 (1963).
- (7) D. W. Moeller, "Radionuclides in Reactor Cooling Water Identification", ORNL-2311.
- (8) R. L. Heath, "Fission Products Monitoring in Reactor Coolant Stream", IDO-16213.
- (9) C.M. Gordon, J.H. Miller e R. E. Larson, "A Fission Product Monitor for Water Cooled Reactors", Nuclear Instruments & Methods, 27, 69, (1964).
- (10) A. Bouville, D. Blanc, J. Couly e J. Fontain, "Une Nouvelle Méthode de Dosage de Certains Produits de Fission Gazeux", Nuclear Instruments & Methods, 27, 3, 329 (1964).

- (11) R. R. Smith e C. B. Doe, "Fission Product Monitoring in EBR-1, Mark IV" ANL-6788 (1964).
- (12) "The Release of Fission Products from a Leaky Fuel Elements" Nukleoniks, Tom. VIII, 9, 601 (1963).
- (13) D. W. Rhodes, "Measurement of Fission Product Leakage from Fuel Elements Stored in Water", IDO-14654, Março 1965.
- (14) C. Pagano, "Produção de Radioisótopos no Instituto de Energia Atômica em São Paulo", First Inter-American Conference On Radiochemistry", Montevideú, Julho 1963.
- (15) L. J. Anghileri, "Decontamination and Potabilization of the Waters of the River Plate Following Accidental Contaminations by Fission Products", 2nd. U.N. Conference for Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva 1958, Paper P/2345, vol. 18, p.605.
- (16) L. J. Anghileri, The International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 15, 95, (1964).
- (17) J. F. Palmer, "Finding Failed Fuel in CANDU", Nucleonics, 22, 39 (1964).
- (18) J. J. Hillary e J. C. Taylor "A high-activity iodine release from irradiated fuel and its subsequent clean-up", TRG Report 888 (w) 1965.
- (19) R. N. Osborn "Locating Failed Fuel in Water Reactors", Nucleonics, 19, nº 7, 84 (1961).

- (20) A. C. Lapsley, "Precipitation Monitor Detects Fuel Failures", *Nucleonics*, 19, nº 5, 74 (1961).
- (21) R. Giambastiani, J. G. da Silva Filho e F. W. Lima, "Determination of Chlorine and Copper in High Purity Water by Radioactivation Analysis", publicação I.E.A. nº 97, Agosto 1965.
-

CARACTERÍSTICAS NUCLEARES DE ALGUNS RADIOISÓTOPOS QUE PODEM
APARECER NA ÁGUA DE RESFRIAMENTO DE UM REATOR NUCLEAR

Rádio- isótopo	Formação	t 1/2	Energia Gama (Mev)
I-131	Fissão 2,9% Te ¹³⁰ (n, gama)	8,05 d.	0,284; 0,364; 0,637
I-132	Fissão 2,3%	2,26 h.	0,67
I-133	Fissão 6,5%	20,9 h.	0,53
I-134	Fissão 7,8%	52,5 min.	
I-135	Fissão 6,3%	6,75 h.	1,27; 1,80
I-136	Fissão	86 s.	vários
I-128	I ¹²⁷ (n, gama) 6,3b	25 min.	0,45; 0,75; 0,99
Cr-51	Cr ⁵⁰ (n, gama)	27 d.	0,325
Si-31	(n, gama) 0,11b	2,65 h.	0,52
F-18	O ¹⁸ (p, n)	1,87 h.	0,51
Mn-56	Mn ⁵⁵ (n, gama) 13,4b Fe-56 (n, p)	2,58 h.	0,845; 1,82; 2,15
Mg-27	Al-27 (n, p) Mg-26 (n, gama)	9,5 min.	0,834; 1,01
Na-24	Al ²⁷ (n, alfa) Na ²³ (n, gama)	15 hs.	1,38; 2,76
Al-28	Al ²⁷ (n, gama) 0,23b	2,3 min.	1,78
Zr-95, Nb-95	Fissão 6,3%	65 d.	0,71; 0,77
Cl-38	Cl ³⁷ (n, gama) Cl ³⁸ 0,6b	37 min.	1,57; 2,15
Br-83	Fissão 0,51%	2,4 h.	0,05
Br-84 ^m	Fissão 0,019	6,0 min.	0,44; 0,88; 1,46

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Fausto W. Lima, Chefe da Divisão de Radioquímica, pela discussão e sugestões durante a realização deste trabalho e ao Sr. Azor C. Penteado Filho e seus colaboradores da Divisão de Operação e Manutenção do Reator pela colaboração oferecida.

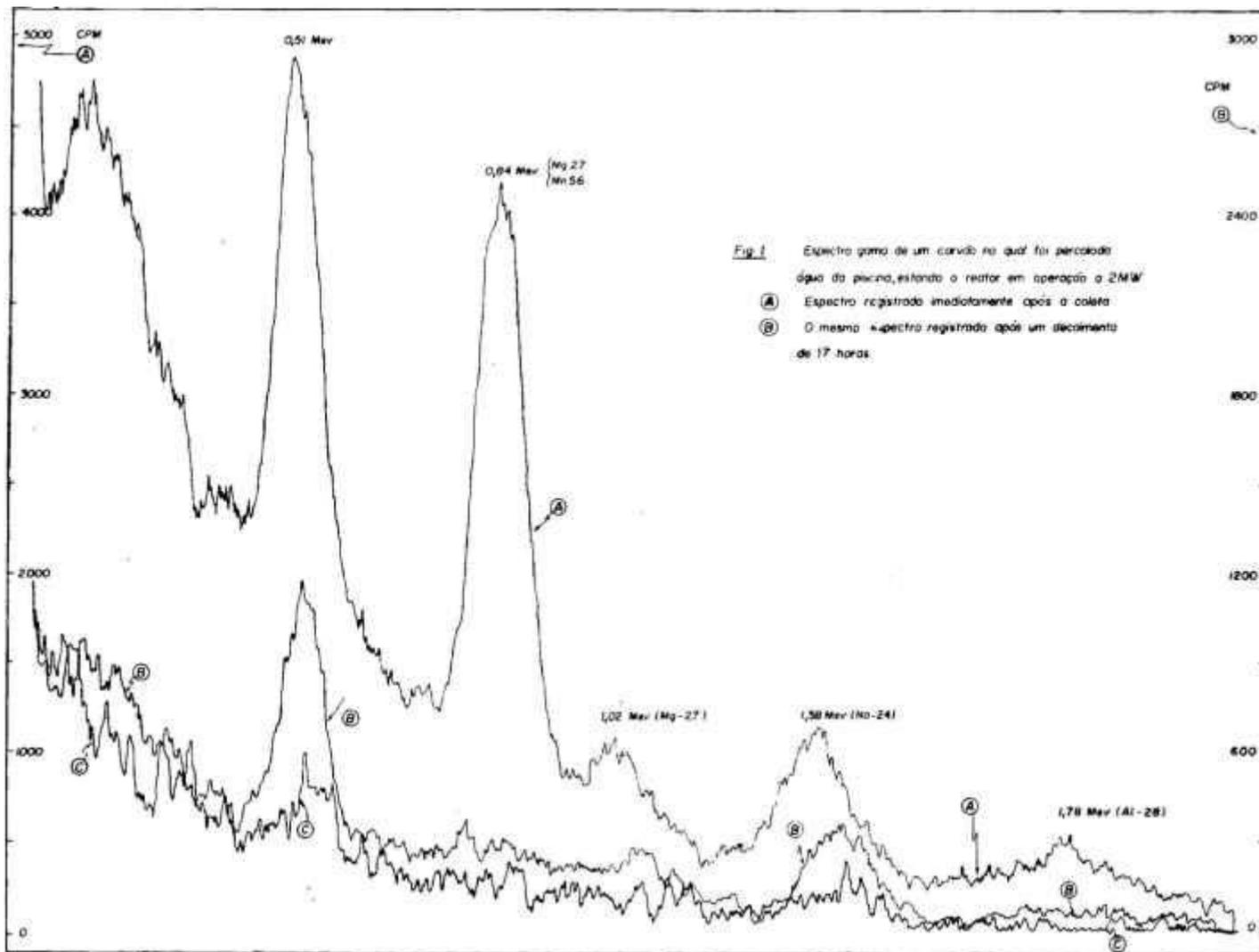


Fig. 1 Espectro gama de um carvão no qual foi percolado água da piscina, estando o reator em operação a 2 MW

(A) Espectro registrado imediatamente após a coleta

(B) O mesmo espectro registrado após um decaimento de 17 horas

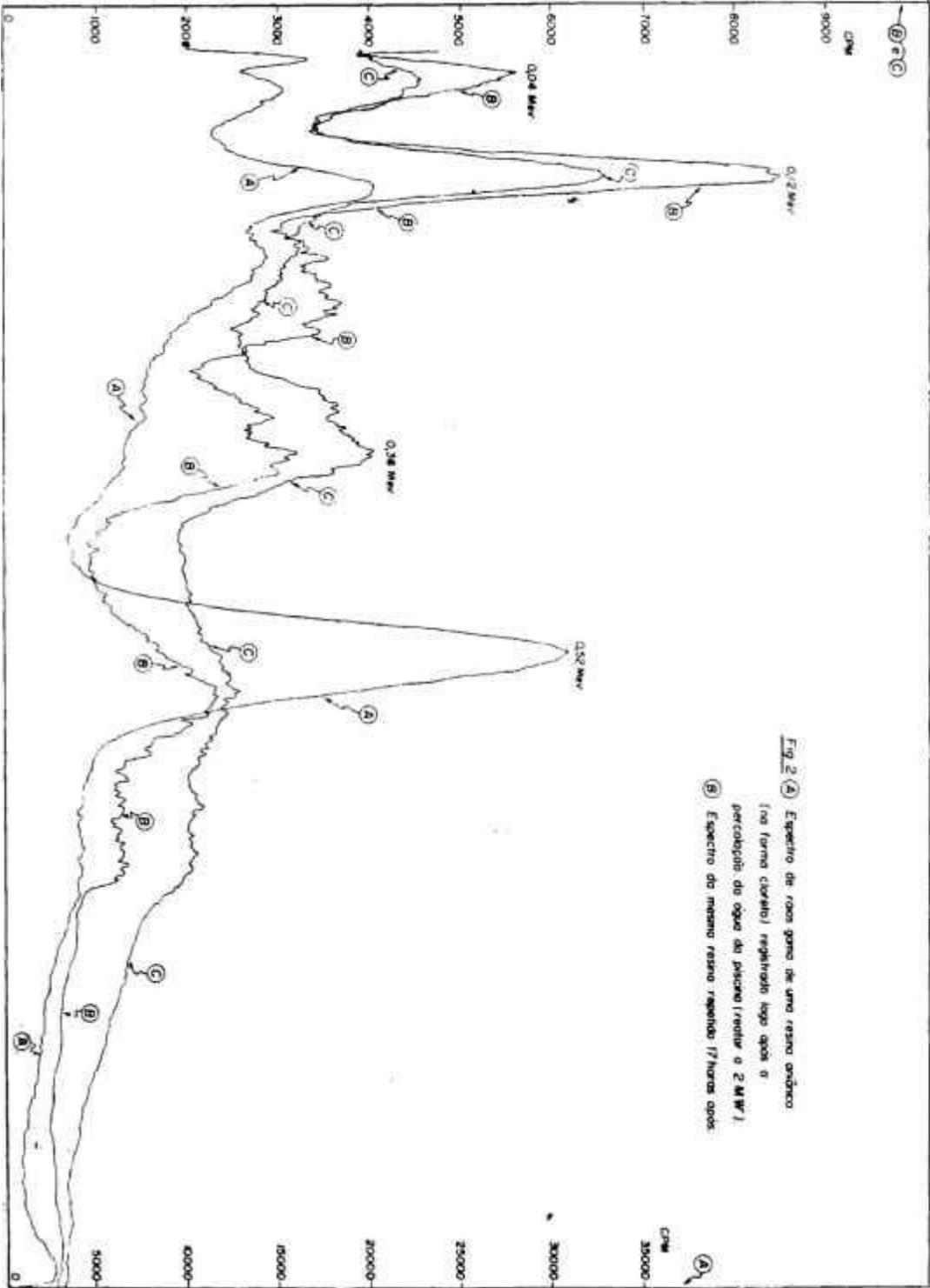


Fig 2 (A) Espectro de raio gama de amo resina antigo
 (no forno cozido) registado logo após o
 percussão do amo de plasma (verificar a 2 MW).
 (B) Espectro do mesmo resina registado 17 horas após.

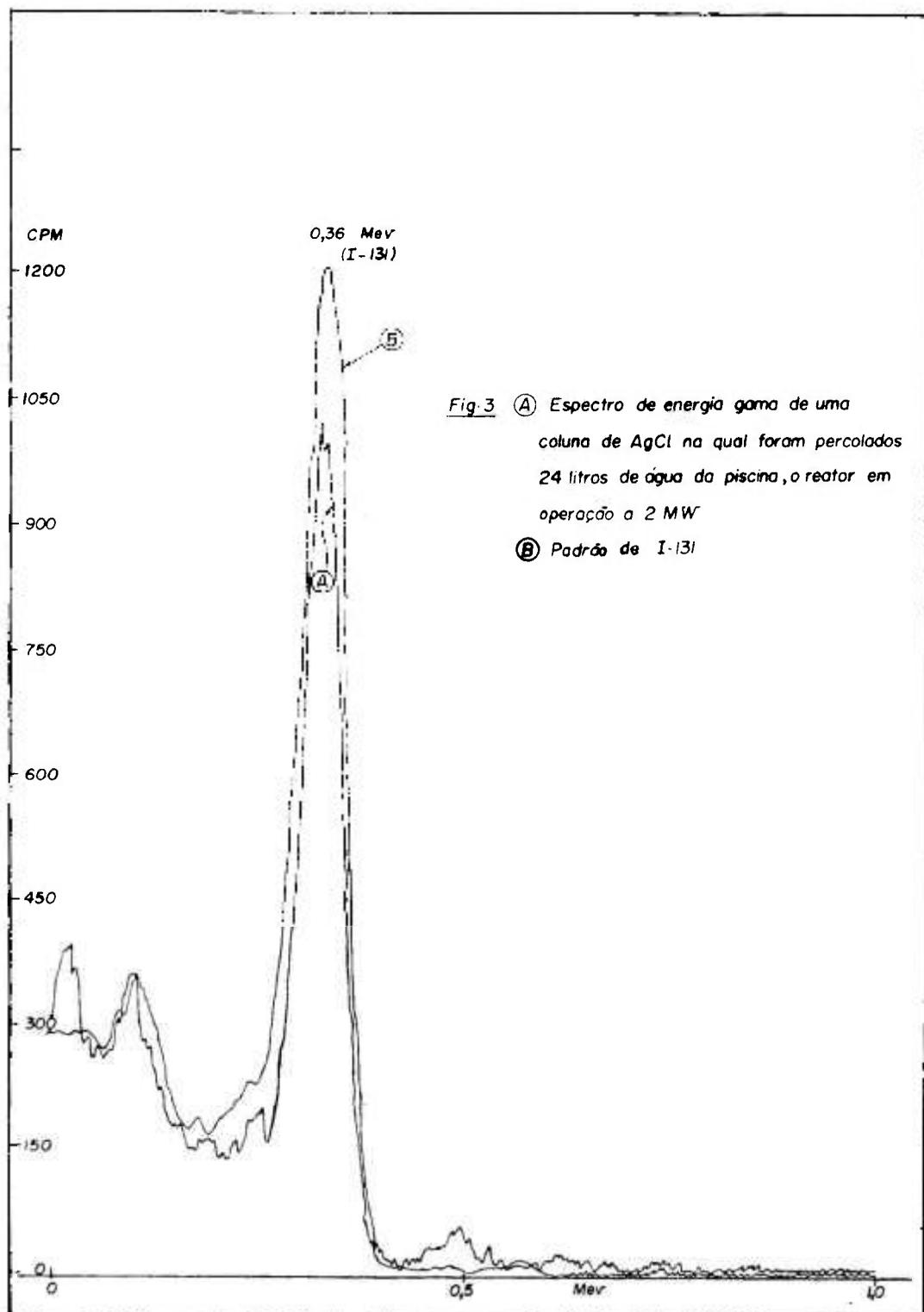


Fig.3 (A) Espectro de energia gama de uma coluna de AgCl na qual foram percolados 24 litros de água da piscina, o reator em operação a 2 MW
(B) Padrão de I-131