

ATENÇÃO

O ORIGINAL DESTE ÍTEM NÃO FORNECE CONDIÇÕES
PARA OBTER UMA CÓPIA DIGITALIZADA COM
MELHOR QUALIDADE

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CONTROLE ANALÍTICO DOS PRODUTOS DE FISSÃO EM SOLUÇÕES
DO PROCESSO PUREX POR ESPECTROMETRIA GAMA**

Maria Augusta Gonçalves

**Dissertação apresentada ao Instituto de
Pesquisas Energéticas e Nucleares como
parte dos requisitos para a obtenção do
Grau de "Mestre - Área de Reatores
Nucleares de Potência e Tecnologia do
Combustível Nuclear".**

Orientador: Dra. Harko Tamura Matsuda

**São Paulo
1982**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CONTROLE ANALÍTICO DOS PRODUTOS DE FISSÃO EM SOLUÇÕES
DO PROCESSO PUREX POR ESPECTROMETRIA GAMA**

María Augusta Gonçalves

Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos para a obtenção do grau de "Mestre - Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear".

Orientadora: Dra. Harko Tamura Matsuda

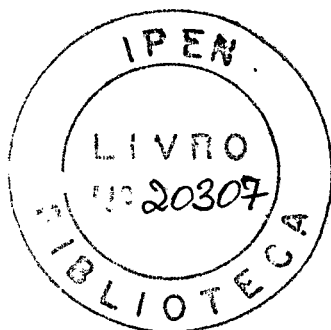
SÃO PAULO
1982

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Handwritten signatures and notes:
A. G. Silva
M. H. S.
Conferência A. G. Silva

CONTROLE ANALÍTICO DOS PRODUTOS DE FISSÃO EM SOLUÇÕES
DO PROCESSO PUREX POR ESPECTROMETRIA GAMA

Maria Augusta Gonçalves



Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos para a obtenção do grau de "Mestre – Área de Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear".

Orientadora: Dra. Harko Tamura Matsuda

SÃO PAULO
1982

AGRADECIMENTOS

Harko Tamura Matsuda

Bertha Floh de Araújo

José Adroaldo de Araújo

Alcídio Abrão

Todos os colegas da Área de Reprocessamento e do Centro de Engenharia Química.

Pela orientação, colaboração e incentivo na execução deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	iii
 <u>CAPÍTULO I</u>	
INTRODUÇÃO.....	1
I.1 - Objetivo.....	7
 <u>CAPÍTULO II</u>	
ANÁLISE DE PRODUTOS DE FISSÃO POR ESPECTROMETRIA GAMA.....	9
II.1 - Produtos de Fissão.....	9
II.2 - Espectrometria Gama.....	11
II.2.1 - Interação da Radiação com a Matéria.....	12
II.2.2 - Detectores.....	13
II.2.2.1 - Detectores Semicondutores.....	13
II.2.2.2 - Aplicações.....	15
II.3 - Análise de Espectros.....	17
II.3.1 - Programas "GELIGAM".....	19

III.5 - Dados Experimentais.....	38
III.5.1 - Análises Qualitativas.....	39
III.5.2 - Análises Quantitativas.....	42

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....	52
APÊNDICE I.....	56
APÊNDICE II.....	58
APÊNDICE III.....	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

"CONTROLE ANALÍTICO DOS PRODUTOS DE FISSÃO EM
SOLUÇÕES DO PROCESSO PUREX POR ESPECTROMETRIA GAMA"

MARIA AUGUSTA GONÇALVES

RESUMO

Apresenta-se neste trabalho o desenvolvimento de um método radiométrico para o controle de produtos de fissão por espectrometria gama em soluções de processo Purex. O estudo visa a aplicação ao controle desses radionuclídeos na instalação de tratamento químico de urânio irradiado, em fase de implantação no Centro de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

A princípio, desenvolveram-se estudos para a definição da geometria de contagem, levando-se em consideração as atividades encontradas nas soluções de processo, o sistema de preparação de amostras nas células analíticas e o sistema de detecção gama utilizado. Da mesma forma, prepararam-se padrões de atividades conhecidas, seguindo a mesma geometria das amostras de análise.

Com a finalidade de se obter soluções com composições semelhantes às aquelas do processo Purex, irradiaram-se pequenas amostras de urânio natural e urânio com 19,91% de enriquecimento em ^{235}U . Essas amostras foram dissolvidas com ácido nítrico, após um curto período de resfriamento e, em seguida, preparadas para contagem em frascos padronizados, segundo a geometria definida.

Os espectros foram registrados utilizando-se um detector semiconductor de Ge(Li) e analisados por meio do sistema de programas "GELIGAM", em um computador PDP-11/05. Para a determinação das atividades dos produtos de fissão, prepararam-se bibliotecas e realizaram-se calibrações, de modo a tornar esses programas

adequados às análises de produtos de fissão em soluções de processo Purex.

Mediante as análises dos dados fornecidos pelo sistema "GELIGAM", escolheu-se um programa para uso de rotina, levando-se em conta, não só a precisão dos resultados, mas também o tempo total gasto no processamento.

"FISSION PRODUCTS CONTROL BY GAMMA SPECTROMETRY
IN PUREX PROCESS SOLUTIONS"

MARIA AUGUSTA GONÇALVES

ABSTRACT

This paper deals with a radiometric method for fission products analysis by gamma spectrometry. This method will be applied for fission products control at the irradiated material processing facility, under construction in Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

Counting geometry was defined taking account the activities of process solutions to be analysed, the remotely operated aliquotation device of analytical cell and the available detection system.

Natural and 19,91% enriched uranium samples were irradiated at IEAR-1 reactor in order to simulate the composition of Purex process solutions. After a short decay time, the samples were dissolved with HNO_3 and then, conditioned in standard flasks with defined geometry.

The spectra were obtained by a Ge(Li) semiconductor detector and analysed by the GELIGAM software system, using a floppy-disk connected to a PDP-11/05 computer. Libraries were prepared and calibrations were made with standard sources to fit the programs to the analysis of fission products in irradiated uranium solutions.

It was possible to choose the best program to be used in routine analysis with the obtained data.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Uma fase importante do ciclo do combustível é o reprocessamento do combustível nuclear. Este, após sua utilização no reator, possui ainda um valor econômico, havendo interesse em reprocessá-lo a fim de se recuperar os elementos férteis e físséis nele ainda contidos, bem como aqueles que se formaram durante a irradiação, separando-os dos produtos de fissão.

Os combustíveis nucleares devem ser reciclados periodicamente, porque os produtos de fissão que se formam durante a irradiação limitam o uso do combustível no reator, alterando as suas propriedades físicas. Além disso, alguns produtos de fissão possuem alta secção de choque de captura de nêutrons, prejudicando a economia neutrônica no reator.

Um combustível irradiado pode ser considerado como uma mistura de cinco tipos de componentes ³⁸ :

- o material físsil, como ^{235}U , ^{239}Pu , ^{241}Pu
- o material fértil
- os isótopos pesados, tais como ^{236}U , ^{237}Np , ^{242}Pu e outros transurânicos
- os metais (magnésio, alumínio, molibdênio, zircônio, aço inoxidável, etc.) que formam ligas com o combustível ou que constituem o revestimento
- os produtos de fissão

A unidade de reprocessamento recebe o urânio irradiado, resfriado, cabendo-lhe separar físseis e férteis dos produtos de fissão, permitindo, dessa forma, o seu reaproveitamento econômico para a reconstituição do elemento combustível.

Deve-se obter com o reprocessamento uma descontaminação total, isto é, diminuição das atividades β, γ ao nível de atividade do urânio natural³ (0,67 Ci/t), a fim de se permitir o manuseio direto do material recuperado.

A escolha do processo para o tratamento químico depende do tipo de elemento combustível, da queima do combustível, do grau de descontaminação necessário, do grau de recuperação desejável e das tecnologias disponíveis.

O processo Purex (Plутonium Uranium Refining by Extraction) é o mais usado dentre os processos utilizados para o tratamento químico do combustível do urânio^{18, 23, 38}. É um processo líquido-líquido que utiliza o fosfato de tri-n-butila (TBP) como agente extrator. Em relação aos outros processos que também empregam a técnica de extração por solventes orgânicos, apresenta as seguintes vantagens¹⁸:

- é um processo totalmente realizado em meio nítrico e com recuperação total do ácido
- pode ser realizado em presença de radiação
- todas as operações são realizadas à temperatura ambiente e sem riscos de inflamabilidade
- o volume de efluentes é mínimo

O processo Purex básico apresenta, resumidamente, as seguintes fases:

1) Operações preliminares ou de "head-end"

Os processos preliminares do tratamento incluem des-

mantelamento químico e/ou mecânico, dissolução em ácido nítrico e, usualmente, pré-tratamentos químicos adicionais, terminando com o ajuste da solução de alimentação do primeiro ciclo de extração.

2) Separação de urânio e plutônio dos produtos de fissão com TBP/diluyente

Essa fase compreende:

- extração conjunta dos nitratos de urânio e plutônio, separando-os dos produtos de fissão,
- partição urânio-plutônio, baseada na redução de Pu-IV a Pu-III,
- ciclos de purificação das soluções aquosas de urânio e plutônio: são ciclos adicionais de extração com TBP/diluyente, para aumentar os fatores de descontaminação em produtos de fissão.

3) Purificação final ou operações de "tail-end"

A purificação final do urânio é feita, geralmente, utilizando-se uma coluna de sílica-gel. Para a purificação do plutônio, empregam-se operações de troca iônica ou extração com aminas terciárias.

Na Figura 1 pode-se observar as principais fases do tratamento do combustível irradiado e, na Figura 2,⁴ um esquema do processo Purex.

Nos processos de separação e purificação dos actídeos são exigidos fatores de descontaminação em produtos de fissão da ordem de 10^8 . Para atingir tais fatores de descontaminação, torna-se necessário um controle rigoroso dos produtos de fissão em diversas fases do tratamento químico.

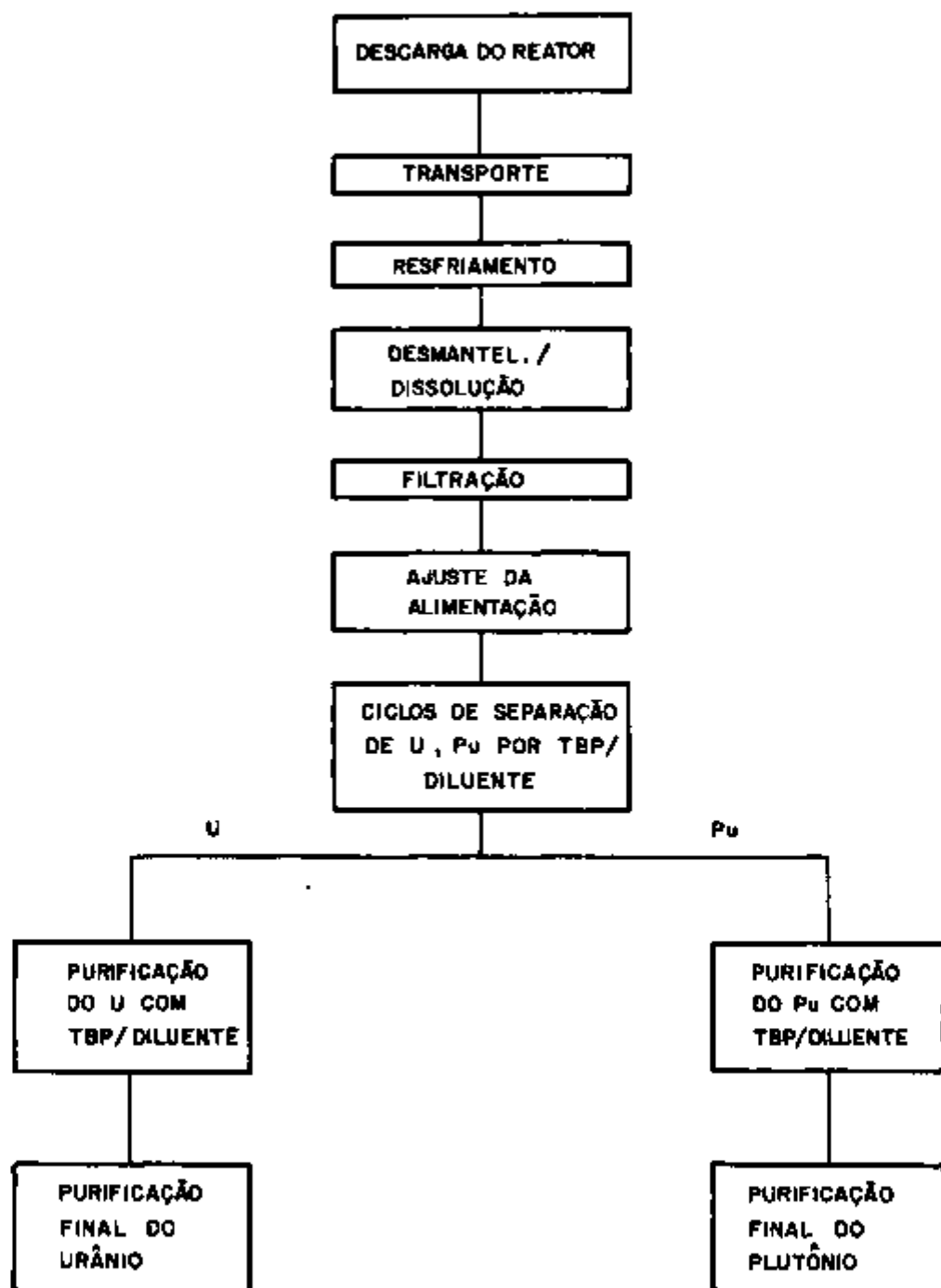


FIGURA 1: FASES DO TRATAMENTO DO COMBUSTÍVEL IRRADIADO

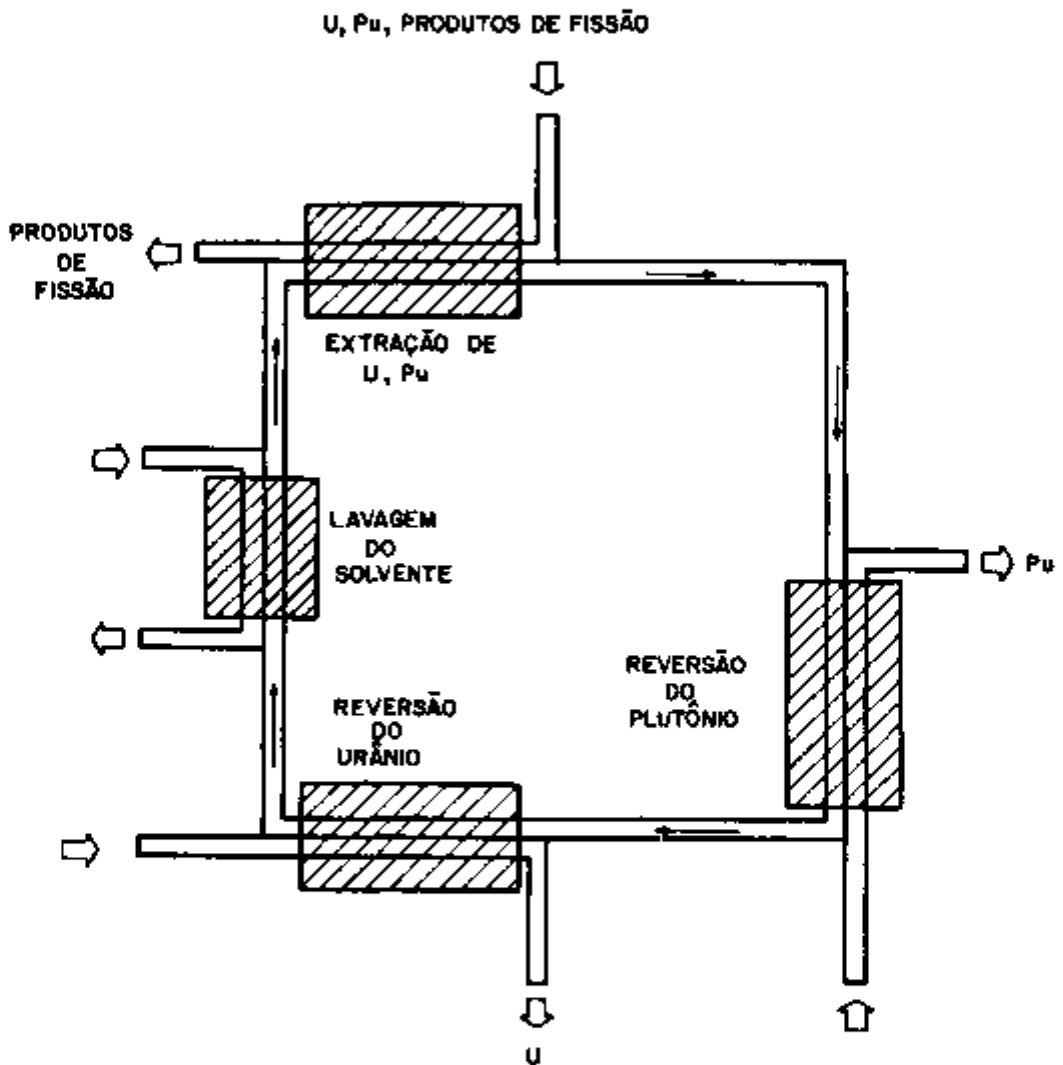


FIGURA 2: ESQUEMA BÁSICO DO PROCESSO PUREX

A operação de uma instalação de reprocessamento requer um trabalho analítico organizado e árduo, pois são necessários diversos tipos de controle ^{4,17,18} que podem, de uma forma geral, ser ₁₇ agrupados em três categorias :

- Análises de processo: referem-se à monitoração da instalação por meio de amostras das soluções do processo. Os resultados apresentados devem ser rápidos, sendo preferíveis os métodos analíticos instrumentais que não exijam separações químicas prévias.
- Análises para o balanço de materiais: incluem a contabilidade de materiais férteis e físséis e, também, as análises de salvaguarda que previnem os riscos de proliferação. O principal requisito neste tipo de análise é a alta precisão do método empregado.
- Análises de segurança: servem para manter a segurança interna (criticalidade, corrosão) e a segurança externa (emissões radioativas) de uma instalação de reprocessamento.

O problema principal na aplicação de métodos analíticos convencionais é o alto nível de atividade das amostras, que exige o emprego de técnicas por controle remoto, em células com proteção biológica, para o desenvolvimento das análises.

As análises mais frequentes são: as determinações de urânio, de plutônio, de ácido nítrico, dos produtos de fissão, dos estados de oxidação dos actinídeos e dos produtos de degradação do TBP, tanto em soluções aquosas quanto orgânicas do processo.

Os métodos analíticos básicos mais usados são a espectrometria de fluorescência de raios-X, para a determinação de elementos pesados, e a espectrometria de radiação nuclear de alta re

solução com detectores de estado sólido, para a análise de emissões alfa a nível de traços e de produtos de fissão emissores gama. Estes métodos são complementados por outros métodos analíticos, tais como a potenciometria, a espectrofotometria, a fluorimetria, a polarografia, a cromatografia gasosa, a espectrografia de emissão e a espectrometria de massa.

I.1 - Objetivo

A química analítica do combustível irradiado é muito complexa dada a natureza e especificações do combustível. Cada elemento combustível sofre após a irradiação um tratamento químico diferente para a recuperação dos elementos férteis e físséis, envolvendo em cada processo um programa analítico distinto.

Um dos problemas associados à análise do combustível gasto é, naturalmente, o alto nível de radioatividade devido aos produtos de fissão. É importante, durante o processo de separação dos actinídeos dos produtos de fissão, a análise rigorosa desses nuclídeos, a fim de se conhecer os fatores de descontaminação em diversas fases do tratamento químico. No processo Purex, onde se utiliza o TBP como agente extrator, a maioria dos produtos de fissão não são extraídos juntamente com os actinídeos. Os nuclídeos que não apresentam uma distribuição desprezível neste solvente são ^{95}Zr - ^{95}Nb , $^{103-106}\text{Ru}$ - $^{103-106}\text{Rh}$, e, em menor proporção, $^{141-144}\text{Ce}$ - $^{141-144}\text{Pr}$. Todos esses nuclídeos são emissores gama.

Este trabalho é uma contribuição aos métodos analíticos radiométricos para o controle de produtos de fissão no tratamento de materiais irradiados pelo processo Purex. O método será aplicado na instalação em fase de implantação no Centro de Engenharia Química (CEQ) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nu-

cleares (IPEN).

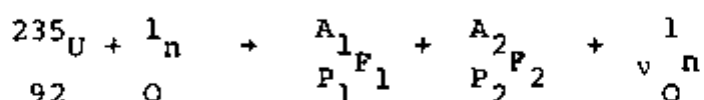
Apresenta-se um procedimento para a análise qualitativa e quantitativa dos produtos de fissão emissores gama. Os espectros são obtidos por meio de um detector semicondutor de Ge(Li) e as análises são efetuadas utilizando-se um sistema de programas denominado "GELIGAM". Uma das finalidades deste trabalho é o ajuste dos dados fornecidos a esses programas para adaptá-los às condições do processo utilizado.

CAPÍTULO II

ANÁLISE DE PRODUTOS DE FISSÃO POR ESPECTROMETRIA GAMA

II.1 - Produtos de Fissão

A reação de fissão pode ser escrita como:³⁸



onde:

$$P_1 + P_2 = 92, \quad A_1 + A_2 = 236 \text{ e } \nu \approx 2,5$$

Chamam-se produtos de fissão aos novos nuclídeos F_1 e F_2 resultantes da partição do elemento físsil. Os principais produtos de fissão formados por irradiação de ${}^{235}\text{U}$ com nêutrons térmicos encontram-se na Tabela I.³⁸

Pode-se dividir os produtos de fissão em três tipos³⁶: o primeiro tipo inclui os produtos de fissão que são produzidos diretamente no processo de fissão ou são resultantes de precursores de meias-vidas muito mais curtas que as suas próprias meias-vidas. O segundo tipo abrange aqueles radionuclídeos que são descendentes dos produtos de fissão do primeiro tipo e que não estão em equilíbrio secular com os pais, tal como o ${}^{95}\text{Nb}$. No terceiro tipo encontram-se os nuclídeos radioativos que se formam por reações neutrônicas dos produtos de fissão, como é o caso de ${}^{134}\text{Cs}$.

Determinam-se teoricamente as atividades dos produtos de fissão do primeiro tipo, como o ${}^{137}\text{Cs}$, ${}^{89}\text{Sr}$, ${}^{144}\text{Ce}$, ${}^{141}\text{Ce}$, ${}^{91}\text{Y}$,

TABELA I

Principais Produtos da Fissão do ^{235}U com Nêutrons Térmicos

Número de Massa	Número Atômico	Elemento	Rendimento de Fissão	Meia-Vida	Energia da Radiação		γ	β	Atividade em curies por tonelada de urânio irradiado a 1000 Mid após 100 dias de desativação
					β	em MeV			
85	36	Criptônio	0,3	10,3 anos	0,7			500	
89	38	Estrôncio	4,7	53 dias	1,5			45000	
90	38	Estrôncio	5,8	28 anos	0,6			60000	
90	39	Ítrio*	5,8	64 horas	2,2			70000	
91	39	Ítrio	5,8	50 dias	1,5			110000	
95	40	Zircônio	5,3	63 dias	0,4		0,7	55000	
95	41	Niôbio*	5,1	35 dias	0,16		0,75	105000	
99	42	Molibdênio	5,1	67 horas	1,2		0,04 a 0,8	20000	
99	43	Tecnécio	2,9	200000 anos	0,3		0,5	55000	
103	44	Rutênio	0,4	40 dias	0,22		0,5	20000	
106	44	Rutênio	0,4	1 ano	0,04		até 0,5		
106	45	Rádio*	0,3	30 segundos	3,5		0,11		
129	52	Telúrio†	3,0	33 dias	0,6		0,36		
131	53	Iodo	5,5	8 dias	0,6		0,08		
133	54	Xenônio	6,2	5,3 dias	0,34			3000	
137	55	Césio	6,2	30 anos	0,5				
137	56	Bário*	6,3	2,6 minutos			0,56		
140	57	Bário	5,7	12,8 dias	1,0		0,16 a 0,5		
140	57	Lantânio*	5,7	40 horas	0,8 a 2,2		0,1 a 2,5		
141	58	Célio	5,0	33 dias	0,4 a 0,6		0,14		
144	59	Célio	6,2	284 dias	0,17 a 0,3		0,03 a 0,13	170000	
144	59	Praseodímio*	6,2	17,5 minutos	3,0		0,7 a 2,2		
143	60	Praseodímio	2,6	13,7 dias	0,9			12000	
147	60	Neodímio	2,6	11,3 dias	0,4 a 0,8		0,1 a 0,5		
147	61	Prómécio*	2,6	2,6 anos	0,22				

* Os isótopos cujos nomes são seguidos de um asterisco são os decaimentos diretos, por radioatividade β , do isótopo que figura imediatamente acima no quadro. O "pol" e o "lítio" possuem então o mesmo número de massa.

† ^{129}Te e ^{137}Ba não são emissores β . Eles se transformam por captura interna do núcleo em emissor γ .

^{147}Pm , ^{95}Zr , ^{103}Ru e ^{106}Ru formados no processo de irradiação contínua do urânio (sob a forma de U_3O_8), pela expressão:

$$A_i = \frac{1}{3,7 \times 10^7} \phi \sigma NY(1 - e^{-\lambda t_{ir}})$$

onde:

$$N = N_0 \frac{m_U}{M_U}$$

sendo,

A_i = atividade do radioisótopo i em mCi

ϕ = fluxo de nêutrons

σ = secção de choque de fissão do ^{235}U para nêutrons térmicos multiplicada pela abundância isotópica

N = número de átomos de urânio contido em 1,0 g de U_3O_8

Y = rendimento de fissão de cada isótopo

λ = constante de desintegração de cada isótopo (h^{-1})

t_{ir} = tempo de irradiação (hora)

N_0 = número de Avogadro

m_U = massa de urânio contida no U_3O_8

M_U = peso atômico do urânio

II.2 - Espectrometria Gama

O decaimento de um radioisótopo é muitas vezes acompanhado pela emissão de um ou mais raios gama. Portanto, as medidas das energias dos raios gama emitidos por um dado isótopo servem para identificar o isótopo. Além disso, a taxa de emissão de raios gama de uma amostra permite determinar a quantidade do material radioativo na amostra.

II.2.1 - Interação da Radiação com a Matéria ^{11, 27, 30, 34, 40}

Os principais mecanismos por meio dos quais a radiação eletromagnética interage com a matéria são o efeito fotoelétrico, o efeito Compton e a produção de pares.

No efeito fotoelétrico, a energia da radiação eletromagnética (E_γ) é totalmente absorvida por um átomo e é consumida para arrancar um elétron orbital e fornecer a este energia cinética (E_β), onde:

$$E_\beta = E_\gamma - E_b,$$

sendo, E_b , a energia de ligação do elétron. O raio gama original desaparece nesse processo, mas o átomo excitado emitirá em seguida um ou mais raios X com energia total E_b .

O processo de espalhamento Compton pode ser considerado como uma colisão elástica entre um fóton e um elétron livre ou um elétron atômico, cuja energia de ligação seja desprezível comparada à energia da radiação incidente. Essa energia é dividida entre o fóton espalhado e o elétron de recuo.

Na produção de pares, há interação da radiação com um elétron ou núcleo atômico. O fóton desaparece e são criados um elétron e um pósitron, que terão a mesma energia cinética. A energia cinética total é igual à energia do fóton menos a energia de repouso das duas partículas. O pósitron pode sofrer aniquilação ao se encontrar com um elétron do material e dar origem a dois raios gama de 0,511 MeV cada um.

Para que ocorra a produção de pares, a energia do raio gama incidente deve exceder a energia de repouso do elétron e do pósitron, isto é, 1,02 MeV.

II.2.2 - Detectores

Os principais tipos de detectores utilizados para a espectrometria gama são os detectores de cintilação e os detectores semicondutores. Estes são, atualmente, mais empregados para a espectrometria gama devido ao seu alto poder de resolução comparados aos cintiladores.

II.2.2.1 - Detectores Semicondutores ^{9, 11, 27, 30, 40}

Os semicondutores são sólidos que, teoricamente, à temperatura de 0 K, são isolantes perfeitos, mas que, com a elevação da temperatura, tornam-se maus condutores ²⁷.

Os materiais mais utilizados para a fabricação de detectores semicondutores são o germânio e o silício. Para a utilização desses materiais como detectores, torna-se necessário aumentar sua resistividade específica a fim de impedir a fuga excessiva de corrente, quando da aplicação de um campo elétrico. Pode-se evitar esta fuga por introdução de certas impurezas que conferem ao cristal maior resistividade à baixa temperatura. Quando tais impurezas são pentavalentes, o silício ou o germânio são denominados doadores de elétrons, tipo n (negativo). Por outro lado, se as impurezas são trivalentes, são chamados receptores, tipo p (positivo) ³⁰.

O comportamento dos semicondutores pode ser explicado a partir das bandas de energia. No cristal, devido à proximidade dos núcleos, os elétrons se misturam e os níveis de energia onde estes se encontram, agrupam-se em bandas de energia denominadas bandas permitidas. Estas são separadas por bandas chamadas proibidas. Os elétrons das camadas mais externas são considera-

dos livres dentro da estrutura do cristal. A banda onde se localizam estes elétrons é chamada banda de valência. Os elétrons desta podem passar para a banda de condução, quando acelerados por um campo elétrico, formando-se uma lacuna na banda de valência que é preenchida por elétrons vizinhos.

Quando uma partícula carregada, resultante da interação da radiação eletromagnética com a matéria, passa através de um meio semiconductor, ela produz pares elétron-lacuna e, portanto, cria uma capacidade de carga dentro do meio.

O número total de pares produzidos dentro do meio é E/ϵ , onde E é a energia dissipada, e ϵ é a energia média requerida para a produção do par elétron-lacuna.

Quando a partícula incidente produz pares elétron-lacuna num meio semiconductor, este faz com que os portadores de carga se movam na direção dos eletrodos apropriados, induzindo carga no circuito externo ao detector e, assim, pode-se detectar a passagem da radiação incidente.

Existem três tipos principais de detector semiconductor: detector de união difusa, detector de barreira de superfície e detector compensado com lítio³⁰.

Comparando-se o germânio e o silício em termos de seção de choque para o efeito fotoelétrico, pode-se observar que o germânio apresenta uma seção de choque superior ao silício^{9,40}. O mesmo ocorre em relação à seção de choque para a produção de pares, enquanto para o efeito Compton, as seções de choque são aproximadamente iguais. O germânio é mais eficiente que o silício para espectrometria gama, embora apresente a dificuldade de operar a baixas temperaturas para evitar a precipitação do lítio^{9,40}.

Os primeiros detectores de germânio compensados com lítio foram fabricados em 1962¹¹ e, desde então, houve um progresso rápido na aplicação e manufatura desses detectores, bem como desenvolveu-se a eletrônica a eles associada.

Já na última década, houve um grande desenvolvimento dos detectores de germânio de alta pureza, que não necessitam de baixas temperaturas e apresentam uma alta resolução no intervalo das baixas energias. Em plantas de processamento de combustível irradiado, esse tipo de detector é empregado principalmente para a determinação da composição isotópica do plutônio^{1,5}.

II.2.2.2 - Aplicações

Desde os meados da década de sessenta, os detectores de Ge(Li), devido à sua excelente resolução, já se tornaram ferramentas poderosas em estudos de decaimentos nucleares e em análise por ativação^{11,20}.

O uso de detectores em análise de produtos de fissão permitiu o desenvolvimento de uma série de trabalhos visando a determinação da queima do elemento combustível, por meio de relações entre as atividades dos produtos de fissão.^{7,14,22,29,36}

GORDON e colaboradores²⁰ realizaram uma investigação detalhada dos espectros gama de produtos de fissão obtidos com os detectores de Ge(Li) e desenvolveram métodos para a determinação dos alcances em alumínio e do rendimento de cerca de vinte desses radionuclídeos.

Por sua vez, CONTENSON e colaboradores¹² verificaram por espectrometria gama, utilizando detectores semicondutores, a distribuição espacial dos produtos de fissão na estrutura do ele

mento combustível, durante e após a irradiação.

Da mesma forma, os detectores semicondutores ocupam uma posição importante no controle analítico dos produtos de fissão em soluções do processo de tratamento do combustível nuclear. As razões são o alto conteúdo de informações do método, a natureza não destrutiva das análises, a possibilidade de automatização do método e a eliminação de procedimentos radioquímicos de separação, que são inconvenientes devido às altas atividades envolvidas.

Segundo DENARD¹⁵, na instalação de Savannah River, EUA, até 1966, a baixa resolução dos detectores cintiladores limitava muito o uso da técnica de espectrometria gama. Atualmente, depois do advento dos detectores semicondutores, existem três sistemas de espectrometria gama ligados a computadores, além de um sistema portátil, que permitem a análise de rotina de 1200 amostras por mês, com uma precisão de $\pm 10\%$. Ainda em Savannah River, pode-se destacar o uso de um detector de Ge(Li) acoplado ao sistema de tratamento de "off-gases" da dissolução do combustível. Esse detector mede a taxa de liberação do produto de fissão gasoso ^{85}Kr e, por meio desta, realiza-se o controle da dissolução do elemento combustível¹⁰.

Na União Soviética, no V. G. Khlopín Institute, usa-se um sistema automático de espectrometria gama para o controle dos produtos do processo de extração por solventes. Esse sistema possui uma capacidade máxima de 150 análises por dia¹⁹.

Na Tchecoslováquia, BULOVIČ e colaboradores⁸ descreveram um método de determinação de produtos de fissão em amostras de combustível irradiado da Estação de Energia Atômica A1, baseada em espectros gama obtidos com detectores semicondutores.

Em Karlsruhe, Alemanha, ERTEL¹⁷ desenvolveu métodos por espectrometria gama para o controle de produtos de fissão no tratamento do combustível nuclear irradiado usando detectores de estado sólido.

Na Índia, no Bhabha Atomic Research Centre, utiliza-se uma combinação de detectores cintiladores e detectores semicondutores para as análises qualitativa e quantitativa dos produtos de fissão nas várias fases do processo de tratamento do combustível nuclear²⁸.

II.3 - Análise dos Espectros

A importância em se obter informações sobre radionuclídeos, levou vários pesquisadores a desenvolverem métodos para o cálculo das taxas de desintegração a partir de espectros gama, desde a época em que estes eram obtidos com detectores de cintilação.

Em 1959, COVELL¹³ apresentou um método simples de cálculo da área do fotopico, que se baseava na soma das contagens nos canais correspondentes ao fotopico e subtração da área correspondente às contagens de fundo.

LEE²⁵, também em 1959, propôs o método de subtração de espectros, no qual o espectro de um padrão de atividade conhecida era subtraído do espectro referente à amostra armazenado no analisador. Este método é similar ao "stripping" de espectros, que foi usado por BONNEVIE-SVENDSEN⁶ para análise manual de espectros gama de produtos de fissão, nas instalações de reprocessamento de Kjeller, na Noruega. OLSON³¹ utilizou um método baseado no mesmo princípio para análise dos produtos de fissão no Atomic Energy Institute, de Idaho Falls.

Porém, com o crescente uso dos detectores semicondutores e a necessidade de métodos mais rápidos para a interpretação dos espectros, ampliou-se o uso de computadores para a avaliação dos dados, e, conseqüentemente, o desenvolvimento de programas para equipamentos de grande e pequeno porte, bem como para calculadoras programáveis ^{35, 37}.

Dessa forma, em 1968, YULE ⁴² estudou os métodos de computação já existentes baseados no cálculo da área do fotopico. Com esses estudos, verificou a possibilidade de utilização do método de COVELL ¹³, até então aplicado para espectros obtidos com detectores de cintilação, para os espectros obtidos com os detectores de Ge(Li). Concluiu que, para a obtenção de resultados precisos, era necessária a combinação do método de COVELL ¹³ a um método derivativo para a localização dos fotopicos e de suas fronteiras.

GUNNINCK e NIDAY ²¹ desenvolveram o programa denominado "GAMANAL", para a realização de análises espectrométricas "in-line", no Lawrence Livermore Laboratory, nos Estados Unidos.

Mais recentemente, SCHUBIGER e colaboradores ³⁹ desenvolveram o programa "JANE", para uso em grandes computadores. O programa é composto de nove versões e executa funções de suavização do espectro, determinação da posição dos picos, cálculos de FWHM ("Full Width at Half Maximum") e da área dos picos, determinação das energias, bem como análises qualitativas e quantitativas dos radionuclídeos presentes no espectro.

Quanto aos programas para minicomputadores ^{19, 26, 33, 41}, GOFMAN e colaboradores ¹⁹ descreveram um programa, baseado no método de soma de canais, que identifica e analisa quantitativamente mais de dezesseis radionuclídeos.

BANASIK e colaboradores² apresentaram um programa para um computador PDP-11/45, com uma estrutura em três níveis, que além das análises espectrométricas alfa e gama, determina também algumas propriedades físico-químicas dos núclídeos.

No presente trabalho, utilizou-se o sistema de programas "GELIGAM"³², elaborado pela Ortec Inc. Co., para a avaliação qualitativa e quantitativa dos espectros obtidos com os detectores de Ge(Li), para o controle de produtos de fissão em soluções de processo Purex.

II.3.1 - Programas "GELIGAM"³²

Chama-se "GELIGAM" o conjunto de programas desenvolvido pela Ortec, para a análise de espectros gama obtidos com detectores de Ge(Li). Os programas "GELIGAM" operam sob o controle da linguagem "ORACL", elaborada para o computador PDP-11/05, da Digital. A linguagem "ORACL" é interpretativa e permite uma interação contínua entre o operador e o computador.

O conjunto "GELIGAM" é constituído por um sistema de programas modulares autônomos. Esses programas permitem o cálculo da resolução de um pico, preparação de bibliotecas, calibração do sistema em energia e eficiência, verificação do conteúdo gravado em um disco e outras funções, tais como o início da aquisição de dados pelo analisador multicanal e gravação em disco do espectro obtido. Os principais programas que realizam a análise qualitativa e quantitativa dos radionuclídeos emissores gama presentes em uma amostra são o "GAMMA1", o "GAMMA2" e o "GAMMA3".

Estes três programas analisam um espectro a partir de bibliotecas previamente elaboradas pelo operador. As bibliotecas devem conter os radionuclídeos de interesse com suas propriedades

nucleares (meia-vida, energias e abundância). Outro requisito para a realização das análises é que o sistema esteja calibrado em energia e eficiência. Faz-se essa calibração, utilizando-se padrões de atividades conhecidas.

O programa "GAMMA1" é o mais simples e analisa somente os fotopicos daqueles radionuclídeos contidos na biblioteca especificada, sem utilizar uma rotina de pesquisa de picos.

O programa calcula a FWHM* (Full Width at Half Maximum) de um determinado pico e a compara com a FWHM da calibração. O pico é considerado válido apenas se a FWHM calculada estiver no intervalo entre 0,8 e 1,2 vezes a FWHM da calibração. Se houver um outro pico nas proximidades, o programa possui meios para analisá-los separadamente, desde que os dois picos estejam registrados na biblioteca.

Em seguida, calcula a energia do centróide (em KeV), as contagens de fundo, as contagens de área do fotopico descontando as contagens de fundo (em contagens/segundo), a porcentagem de incerteza nas contagens e a FWHM em KeV.

O centróide calculado deve estar dentro do intervalo dos canais requerido pelo operador e deve concordar com a posição do centróide estabelecida pela biblioteca, ou não é considerado como pertencente a um isótopo da biblioteca.

A incerteza em porcentagem calculada deve ser igual ou menor que a sensibilidade requerida pelo operador.

*FWHM: resolução em energia (em KeV)

Para os picos que são válidos, calcula-se a atividade como:

$$A = \frac{(\text{Contagens do fotopico} - \text{contagens de fundo}) \times 100}{\text{Eficiência} \times \text{Intensidade em porcentagem (\%/desint.)}}$$

A atividade (A) é calculada em microcuries.

Se existe um fotopico pertencente a um nuclídeo que, apesar de se encontrar no intervalo de canais requerido, não é válido, este pico será usado apenas para o cálculo da atividade mínima detectável (MDA).

O programa "GAMMA2" difere pouco do programa "GAMMA1". Este utiliza uma rotina de localização de picos, enquanto o "GAMMA2" usa uma rotina de pesquisa de picos. Portanto, é possível o cálculo de atividades diferentes para o mesmo isótopo analisado pelos dois programas. O programa "GAMMA2" não calcula a atividade mínima detectável, mas apresenta a possibilidade de impressão dos dados intermediários.

O programa "GAMMA3" difere dos programas anteriores por utilizar duas bibliotecas. Coloca-se na primeira as energias dos fotopicos livres de interferência. Esses picos são analisados e a atividade é registrada como na análise normal do "GAMMA1". Usa-se a segunda biblioteca para determinar a atividade dos isótopos que não possuem quaisquer linhas livres de interferência no espectro, porém não se limita obrigatoriamente a estes.

A análise dos espectros utilizando-se os programas "GAMMA1", "GAMMA2" e "GAMMA3" não destrói os dados armazenados no analisador multicanal ou nos discos, possibilitando a repetição das análises.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - Equipamentos

- um espectrômetro de raios gama constituído de detector Ge(Li) de $52,5 \text{ cm}^3$ de volume ativo, modelo 8001-0820 (resolução de 2,2 KeV para ftons de 1,33 MeV), pré-amplificador modelo 120, amplificador modelo 450, filtro de alta voltagem modelo 119, fonte de polarização 459, analisador multicanal de 4096 canais modelo 6240, da Ortec Incorporated Company, USA. A esse sistema está acoplado uma unidade de processamento de dados PDP-11/05 com 24 K de memória (Digital Equipment Company, USA) com uma unidade de discos flexível ("floppy-disk") modelo 6200P da Ortec Incorporated Company, U.S.A., um teletipo (Teletype, USA) e um registrador gráfico modelo 7004B-XY (Hewlett Packard, USA). Na Figura 3 pode-se observar o sistema utilizado.
- Balança analítica modelo H64, da Mettler, Suíça.
- Placa agitadora-aquecedora modelo PC-357, marca Corning, Brasil.



FIGURA 3: SISTEMA USADO PARA ESPECTROMETRIA DE RAIOS GAMA

III.2 - Reagentes

- Soluções radioativas-padrão
 - Rutênio-106, sob a forma de complexos de nitrosilrutênio, em meio HNO_3 1M, com concentração radioativa original de 4,1 mCi/mL (01/02/76).
Procedência: Amersham International Limited.
 - Cério-144, sob a forma de cloreto de cério-III, em meio HCl 1M, com concentração radioativa original de 2,38 mCi/mL (12/06/79). Procedência: Amersham International Limited.
 - Manganês-54, sob a forma de cloreto de manganês, em meio HCl 0,1M, com concentração radioativa original de 0,092 mCi/mL (01/07/79). Procedência: Amersham International Limited.
 - Amerício-241, em meio HNO_3 3M, com atividade específica de 78,82 $\mu\text{Ci/g}$ em 06/04/81. Procedência: Amersham International Limited.
 - Cobalto-57, em meio HCl 0,2N com atividade específica de 3,22 $\mu\text{Ci/g}$ em 22/07/80.
 - Bário-133, com atividade específica de 127,85 $\mu\text{Ci/g}$ em 24/10/80. Procedência: New England Nuclear.
 - Cobalto-60, com atividade específica de 181,83 $\mu\text{Ci/g}$ em 30/10/80. Procedência: Phillips Electronic Instruments.

- Césio-137, em meio HNO_3 3M. Procedência: Amersham International Limited.

As propriedades nucleares desses radionuclídeos encontram-se na Tabela II ^{24, 43}.

- Urânio natural nuclearmente puro, sob a forma de U_3O_8 . Procedência: Instalação-piloto de purificação de urânio do Centro de Engenharia Química do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- Urânio com 19,91% de enriquecimento em ^{235}U , sob a forma de U_3O_8 . Procedência: United Nuclear Corporation, Chemicals Division, Missouri, USA.
- Outros reagentes: grau analítico.

III.3 - Amostras para análise

III.3.1 - Pontos de Retirada de Amostras para Controle de Processo e Estabelecimento da Geometria de Contagem

O presente trabalho é dirigido ao controle dos produtos de fissão por espectrometria gama das amostras provenientes do processo de tratamento de materiais irradiados.

Nessa instalação, denominada CELESTE (Células para Estudos e Testes em Extração), utiliza-se o processo Purex para a recuperação e purificação dos actinídeos.

As amostras para o controle de processo são coletadas na fase de dissolução e durante todo o processo de separação e purificação por extração com TBP/dodecano. Nesta fase, origem da maior parte das amostras, faz-se o controle das soluções aquosas e

TABELA II

Propriedades Nucleares de Radioisótopos Emissores Gama

Isótopo	Meia-Vida	Energia Gama e abundância	
		(KeV)	(%)
^{54}Mn	$3,12 \times 10^2$ d	835	100
^{57}Co	$2,7 \times 10^2$ d	14	9
		122	87
		136	11
		692	14
^{60}Co	5,26 a	1173	100
		1332	100
^{106}Rh	130,0 m	406	18
		451	35
		512	88
		616	29
		735	41
		820	35
		1046	25
		1128	12
		1223	17
1560	18		
^{133}Ba	$2,628 \times 10^3$ d	80	36
		160	0,76
		276	7
		303	14
		355	67
		384	8
^{137}Cs	$1,109 \times 10^4$ d	662	85,8
^{144}Ce	284,0 d	80	2
		134	11
^{144}Pr	17,3 m	695	1,5
		1487	0,9
		2186	0,7
^{241}Am	$1,593 \times 10^5$ d	60	36

orgânicas de alimentação e dos resíduos a fim de se conhecer os fatores de descontaminação, em relação aos produtos de fissão, ao longo do processo de separação.

Levando-se em conta que as atividades envolvidas na instalação são da ordem de 10 Ci/L e, considerando-se a grande variedade de amostras com origens diferentes durante as diversas fases do tratamento do material irradiado, definiu-se, para o início dos trabalhos experimentais, a geometria de contagem para a análise. Estabeleceu-se, dessa forma, o tipo de frasco bem como o volume de amostra, a fim de manter sempre a mesma geometria.

III.3.1.1 - Frasco de Amostra

O tipo e a forma do frasco de amostra foram escolhidos levando-se em consideração que as amostras, devido à sua atividade, devem ser preparadas em células analíticas com proteção biológica e operações por controle remoto. Nessas condições, escolheu-se um frasco que permite operações telemanipuláveis de abertura e fechamento, bem como que facilite as operações de pipetagem.

Utilizou-se um frasco de vidro com capacidade de 5 mL, de fundo chato, boca larga, com tampa rosqueada, compatível com o sistema de preparação de amostras (pipetagem, diluição, separação) por controle remoto em fase de instalação na CELESTE e, com geometria favorável ao sistema de detecção gama.

III.3.1.2 - Volume de Amostra

Considerando-se uma atividade $\beta - \gamma$ de 10 Ci/L e sabendo-se que os limites mínimo e máximo de detecção e análise do sistema utilizado são, respectivamente, 10^{-3} μ Ci e 10 μ Ci, estabeleceu-se um volume fixo de 1 mL, a fim de se manter a mesma geometria para todas as amostras.

Na escolha deste volume, considerou-se uma diluição prévia de 1:50 v/v para as amostras mais ativas, provenientes da solução nítrica do combustível, da solução de alimentação do primeiro ciclo de extração e do refinado de alta atividade. Em seguida, estas amostras, bem como aquelas originárias dos vários ciclos de descontaminação podem sofrer diluições variáveis, dependendo da atividade de cada uma, de tal forma a se obter sempre o volume final de 1 mL, com uma atividade máxima de 10 μ Ci.

Por outro lado, prevê-se uma atividade da ordem de 10^{-3} μ Ci/mL para as correntes finais do processo. Dessa forma, o volume de 1 mL ainda satisfará os limites estabelecidos.

Outro aspecto levado em conta, na escolha do volume de 1 mL para análise, foi a minimização do volume de resíduos líquidos.

III.3.2 - Preparação das Soluções-Padrão

As fontes-padrão utilizadas foram preparadas no Laboratório de Metrologia Nuclear da Área de Física Nuclear do Centro de Operação e Utilização do Reator de Pesquisa do IPEN. O método consiste em pesar, em uma ampola, uma massa de aproximadamente 3,5g de uma solução contendo o radionuclídeo de interesse e determinar a atividade específica da solução por meio de contagem gama em

uma câmara de ionização tipo poço¹⁶. As fontes-padrão foram preparadas colocando-se 1 mL dessas soluções, separadamente, em frascos padronizados para controle gama.

As atividades dos padrões utilizados podem ser observadas na Tabela III.^{24,43} Procurou-se obter padrões com atividades próximas de 5 μCi , que está no intervalo de atividade estabelecido para o trabalho. Além disso, escolheu-se como padrões, radionuclídeos que apresentassem raios gama característicos no intervalo de 100 a 1500 KeV, pois, é nesse intervalo que se encontram as energias dos produtos de fissão de interesse para o controle.

III.3.3 - Preparação das Amostras de Urânio Irradiado

Irradiaram-se quatro amostras de U_3O_8 , sendo duas de urânio natural e duas de urânio enriquecido (19,91% em ^{235}U). Essas irradiações foram realizadas com a finalidade de simular as composições das soluções do processo Purex.

- Amostra 1

Irradiou-se 0,10006 g de U_3O_8 (em pó) durante 8 horas no reator IEA-R1, sob um fluxo neutrônico de 10^{13} n/cm²s. A embalagem interna utilizada foi de papel de alumínio e a embalagem externa de polietileno. Após 15 horas de resfriamento, fez-se a dissolução do U_3O_8 irradiado com 12 mL de HNO_3 6M, empregando-se o arranjo experimental esquematizado na Figura 4. A solução resultante foi diluída a 25 mL num balão volumétrico. Para a análise, colocou-se uma alíquota de 100 μL da solução final no frasco padronizado para controle gama e adicionou-se 900 μL de água destilada de modo a completar um volume final de 1 mL.

TABELA III

Atividades dos Padrões Utilizados para Calibração
em Energia e Eficiência

Radionuclídeos	Energia Gama (KeV)	Meia Vida	Atividade (μ Ci)
^{241}Am	60	$1,593 \times 10^5$ d	2,00
^{57}Co	122 136	$2,7 \times 10^2$ d	2,86
^{133}Ba	80 160 220 276 303 355 384	$2,628 \times 10^3$ d	5,20
$^{137}\text{Cs}^*$	662	$1,109 \times 10^4$ d	
$^{54}\text{Mn}^*$	835	$3,12 \times 10^2$ d	
^{60}Co	1173 1332	5,2 a	1,64

*Utilizado apenas para calibração em energia

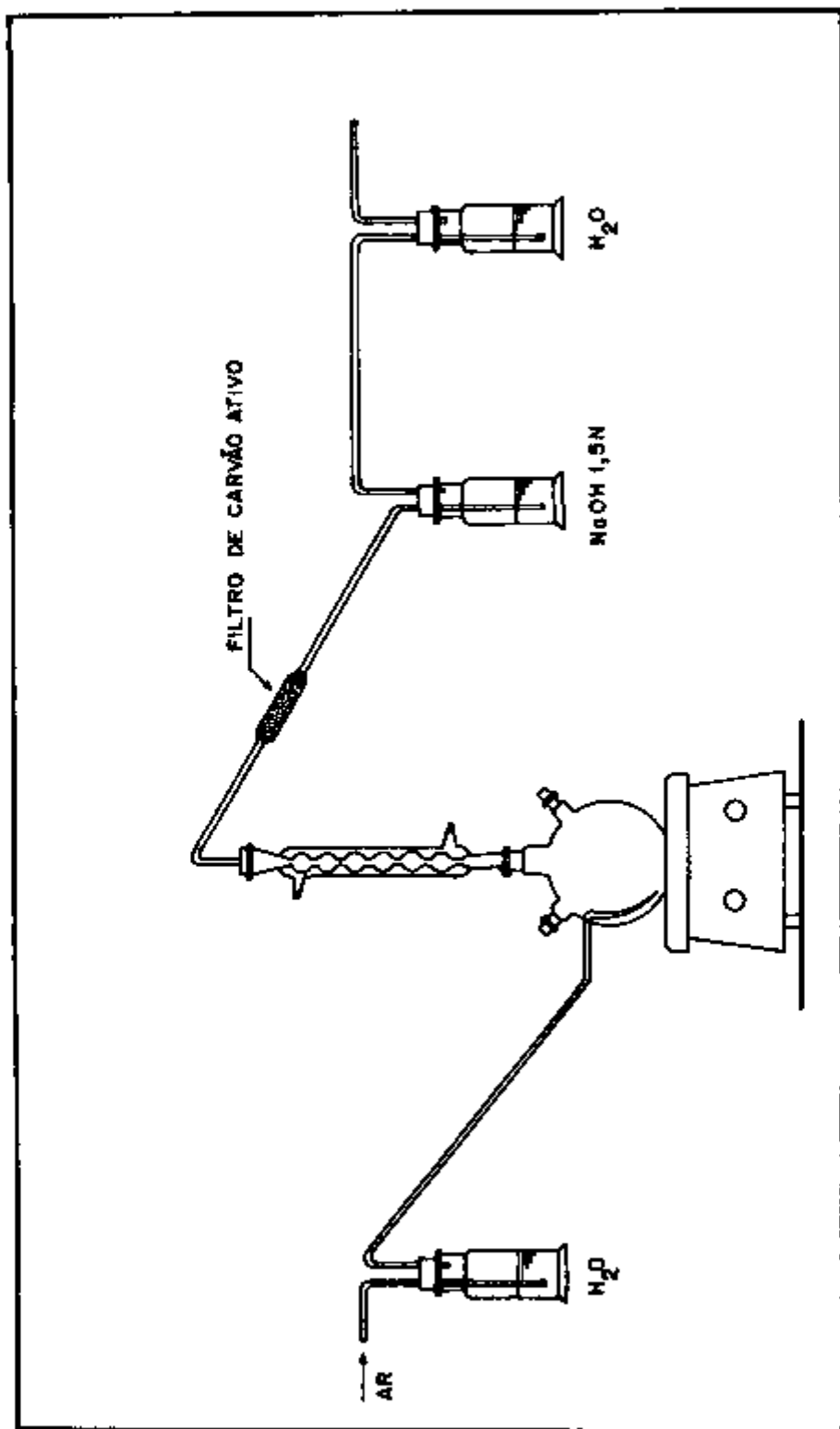


FIGURA 4: ESQUEMA DO ARRANJO EXPERIMENTAL PARA DISSOLUÇÃO DO U_3O_8 IRRADIADO

- Amostra 2

A segunda amostra (0,10000 g de U_3O_8 em pó) foi irradiada nas mesmas condições da Amostra 1, aumentando-se o tempo de irradiação para 43 horas. Utilizou-se como embalagem interna, papel de alumínio, e como embalagem externa uma cápsula de alumínio. Após 2 dias de resfriamento, efetuou-se a dissolução do material irradiado com HNO_3 6M e a solução resultante foi diluída a 50 mL num balão volumétrico. Retirou-se uma alíquota de 100 μ L de solução final e adicionou-se 900 μ L de água destilada de modo a completar um volume de 1 mL de solução.

- Amostra 3

Irradiou-se 1,27 mg de U_3O_8 (com 19,91% de enriquecimento em ^{235}U) durante 3 horas sob um fluxo de nêutrons térmicos de 10^{13} n/cm²s. As embalagens utilizadas foram as mesmas da Amostra 2.

Após 18 horas de resfriamento, dissolveu-se o U_3O_8 irradiado com HNO_3 6M, juntamente com o papel de alumínio para evitar perdas de massa durante a transferência do material para o reator de dissolução. Este procedimento pode ser adotado porque a atividade do alumínio irradiado é desprezível comparada à atividade dos produtos de irradiação do urânio. Completada a dissolução, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 25 mL, completando-se o volume com água destilada. Em seguida, retiraram-se alíquotas de 100 μ L e adicionaram-se 900 μ L de água destilada, de tal forma a se obter o volume final de 1 mL.

- Amostra 4

Esta amostra com uma massa de 1,28 mg de U_3O_8 em pó (com 19,91% de enriquecimento em ^{235}U) foi irradiada durante 5 horas nas mesmas condições da Amostra 3. Após 24 horas de resfriamento realizou-se a dissolução com HNO_3 6M; as amostras para contagem foram obtidas de modo análogo à Amostra 3.

III.4 - Análises EspectrométricasIII.4.1 - Tempo de Contagem³⁴

Se n é o número total de contagens num intervalo de tempo t , a taxa de contagem r será:

$$r = \frac{n}{t}$$

Este valor com seu desvio padrão pode ser estabelecido como:

$$r \pm \sigma_r = \frac{n}{t} \pm \frac{n^{1/2}}{t} = r \pm \frac{r^{1/2}}{t}$$

Escrevendo-se em termos de erro percentual:

$$r \pm \frac{100}{(tr)^{1/2}} \% = r \pm \frac{100}{n^{1/2}} \%$$

Da última equação, conclui-se que o erro percentual é determinado pelo número total de contagens acumulado.

Levando-se em conta os aspectos descritos e a baixa eficiência do detector Ge(Li), escolheram-se tempos de contagem que variaram entre 100 e 4000 segundos, de modo que o número de contagens totais acumuladas nunca fosse inferior a 100000 impulsos.

III.4.2 - Análises Qualitativas

A primeira fase do trabalho consistiu da análise qualitativa de amostras de urânio natural irradiado (ver item III.3.3) com a finalidade de verificar, se os espectros obtidos naquelas condições de irradiação poderiam ser utilizados para simular os espectros correspondentes às soluções do processo Purex.

Os nuclídeos de interesse para o controle de processo foram identificados mediante uma curva de calibração (Figura 5) obtida utilizando-se as fontes-padrão mencionadas no item III.3.2.

III.4.3 - Análises Quantitativas³²

Realizaram-se as análises quantitativas usando-se o sistema de programas "GELIGAM", descrito no item II.3.1.

III.4.3.1 - Calibração do Sistema Detector

O sistema "GELIGAM" apresenta o programa "CALIBR", que opera, especialmente, para calibrações em energia e eficiência.

Fez-se a calibração a partir de um espectro de radionuclídeos-padrão, de atividades conhecidas (item III.3.2). Nos ensaios preliminares, efetuou-se a calibração do sistema detector, registrando-se separadamente o espectro de cada fonte-padrão. Com

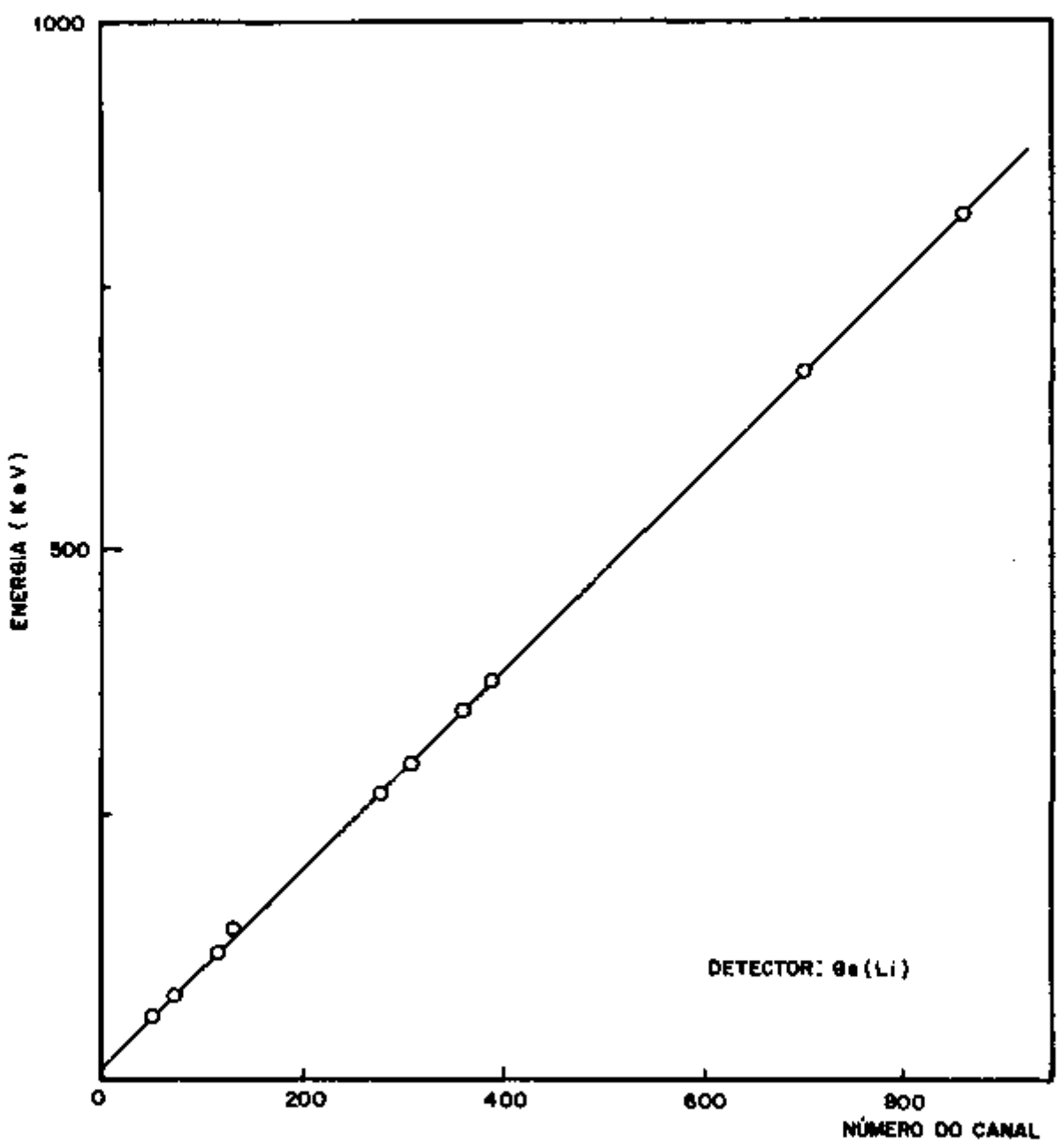


FIGURA 5: CURVA DE CALIBRAÇÃO EM ENERGIA DO ESPECTRÔMETRO GAMA

esse procedimento, não se obtiverem resultados satisfatórios, principalmente em relação à calibração em eficiência.

Procurou-se, então, realizar a contagem simultânea dos padrões, colocando-se todos os frascos das fontes-padrão ao mesmo tempo sobre o detector. Esse foi o procedimento adotado para a calibração do sistema para análise de produtos de fissão em soluções de urânio irradiado.

Obtido o espectro dos padrões, o programa "CALIBR" realiza as calibrações em energia e eficiência. Para a calibração em energia, introduz-se o número do canal correspondente ao fotopico e sua energia (em KeV).

Pode-se calibrar o sistema em eficiência de duas maneiras. Na primeira, utiliza-se uma biblioteca que contenha os radionuclídeos-padrão presentes no espectro e introduz-se o nome do isótopo e sua atividade em microcuries. Nesse caso, o programa corrige as atividades para a data de preparação dos padrões (atividade original). Na segunda, não se utiliza uma biblioteca e faz-se a relação das energias dos fotopicos com as correspondentes desintegrações gama por segundo, no momento do registro do espectro. Neste trabalho, adotou-se o segundo procedimento.

A listagem do programa de calibração encontra-se no Apêndice I. Observa-se, em seguida, os resultados da calibração obtida com o uso desse programa, para a realização das análises dos produtos de fissão.

a) Calibração em Energia

$$\text{Energia (KeV)} = 2,725 + 0,536 \times (\text{Número do canal}) + \\ 0,248 \times 10^{-7} \times (\text{Número do canal})^2$$

b) Calibração em Eficiência

- Abaixo de 150 KeV:

$$\log(\text{Eficiência}) = -6,97 + 0,531 \times \log(\text{Energia em KeV})$$

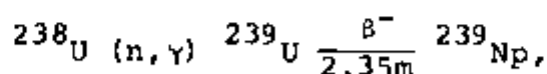
- Acima de 150 KeV:

$$\log(\text{Eficiência}) = 1,30 - 1,168 \times \log(\text{Energia em KeV})$$

III.4.3.2 - Elaboração da biblioteca para identificação de radionuclídeos

Uma vez calibrado o sistema em relação a energia e eficiência, a fase seguinte é a elaboração de uma lista de radionuclídeos de interesse que permita a identificação de nuclídeos em uma amostra desconhecida.

Como o objetivo deste trabalho é a análise de produtos de fissão emissores gama em soluções de urânio irradiado, elaborou-se uma lista contendo os principais nuclídeos emissores gama presentes nas soluções de um combustível irradiado, segundo os dados da literatura^{20,38}. Para o presente trabalho, incluiu-se também o ^{239}Np , proveniente da reação:



uma vez que as amostras analisadas tiveram um tempo de desativação curto, conforme descrito no item III.3.3.

A introdução dessa lista de nuclídeos com suas propriedades nucleares^{24,43} é feita mediante o programa denominado "USERLI", do sistema "GELIGAM".

Apresenta-se, no Apêndice II, uma biblioteca elaborada para o desenvolvimento desse trabalho.

III.4.3.3 - Análise de Produtos de Fissão em Soluções de Urânio Irrradiado

Com o sistema calibrado em energia e eficiência e com a elaboração da biblioteca de radionuclídeos, o sistema GELIGAM está apto a realizar as análises.

As amostras a serem analisadas (volume de 1 mL), colocadas em frascos padronizados, foram levadas ao detector de Ge(Li) e contadas por um tempo que variou de 100 a 4000 segundos. A aquisição dos espectros pode ser iniciada por meio de programa "ACQUIRE" do sistema "GELIGAM".

Realizaram-se as medidas diariamente durante o primeiro mês após a irradiação, uma vez por semana nos três meses seguintes e uma vez por mês daí por diante.

Os espectros obtidos foram analisados utilizando-se os programas "GAMMA1", "GAMMA2" e "GAMMA3".

III.5 - Dados Experimentais

Os resultados apresentados referem-se aos dados obtidos na análise qualitativa de amostras de urânio irradiado e aos estudos realizados com os programas "GELIGAM", para a identificação e determinação de atividades de radionuclídeos para o controle do processo de tratamento de urânio irradiado em fase de implantação no CEQ/IPEN.

III.5.1 - Análises Qualitativas

Os primeiros ensaios para a análise qualitativa dos produtos de fissão de interesse para o controle do processo foram realizadas com as soluções resultantes da dissolução do urânio natural irradiado no reator IEA-R1 durante oito horas e com resfriamento de quinze horas.

Como essas amostras apresentaram atividades baixas dificultando as análises, passou-se a trabalhar irradiando-se o urânio por um período mais longo (40 horas).

Registraram-se os espectros e, mediante a curva de calibração da Figura 5, obtiveram-se as energias correspondentes aos fotopicos. Em seguida, identificaram-se os nuclídeos presentes com a ajuda de uma tabela de radioisótopos ^{24,43} e também pela determinação de meias-vidas.

As Figuras 6 e 7 apresentam os espectros obtidos nessa fase de trabalho. Como pode se observar na Figura 6, nos primeiros dez dias de resfriamento, há um predomínio dos fotopicos referentes ao ²³⁹Np (meia-vida de 2,34 dias) que decai quase completamente após um período de aproximadamente 25 dias.

O ⁹⁵Zr pode ser detectado por meio de seus fotopicos de 724 e 756 KeV, como se vê na Figura 7. O ⁹⁵Nb, descendente do ⁹⁵Zr por decaimento β , tem seu fotopico também presente no espectro (765 KeV).

Quanto ao rutênio, o isótopo detectado foi o ¹⁰³Ru (497 KeV), sendo que não apareceram os fotopicos do ¹⁰⁶Rh, descendente do ¹⁰⁶Ru.

O cério pode ser analisado por meio da linha de 145 KeV do ¹⁴¹Ce, que se faz notar no espectro após aproximadamen-

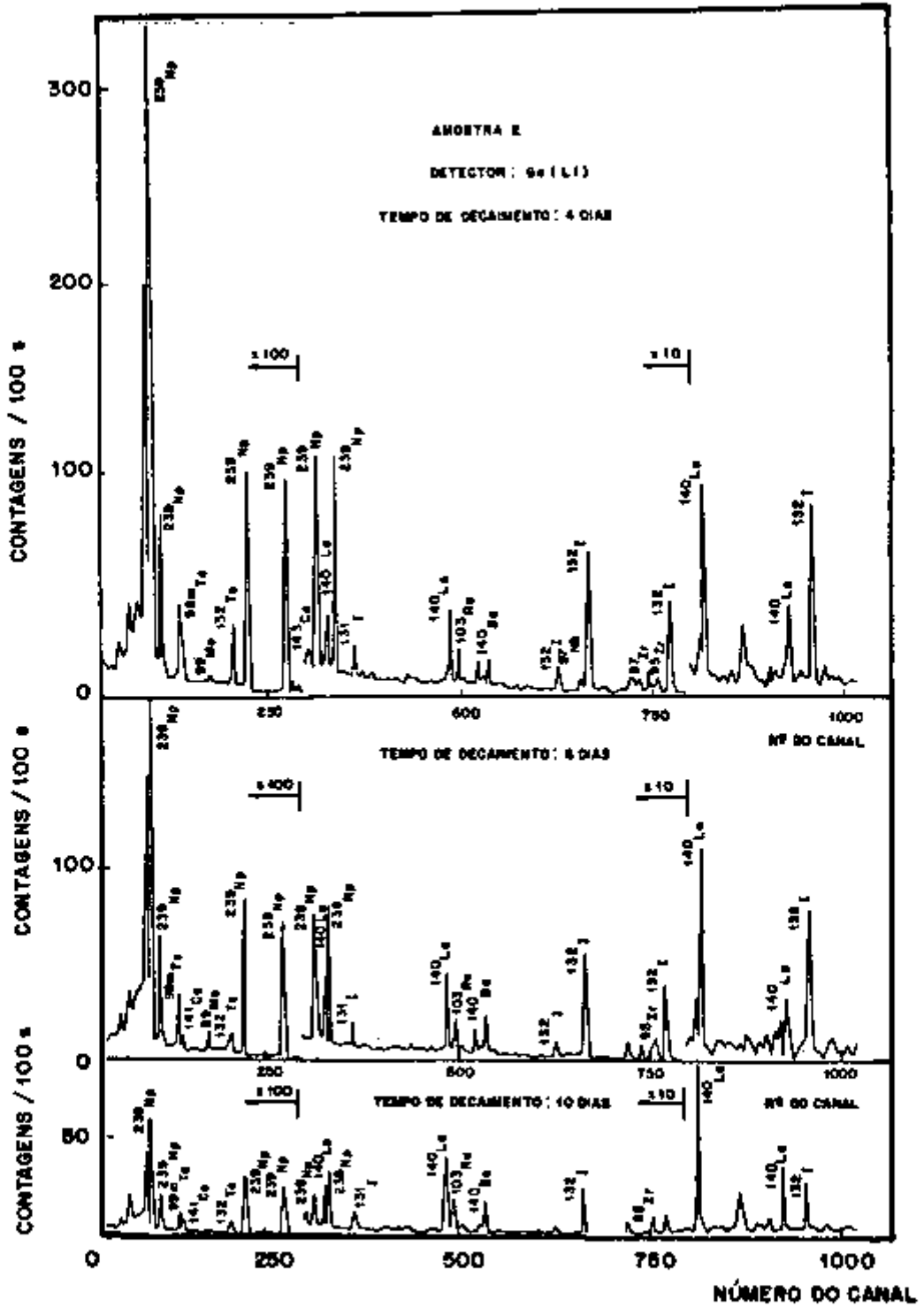


FIGURA 6: ESPECTROS DE UMA SOLUÇÃO DE URÂNIO NATURAL IRRADIADO COM TEMPOS VARIÁVEIS DE DECAIMENTO
(TEMPO DE IRRADIAÇÃO = 40 horas ; $\phi = 10^{12}$ n/cm² s . .)

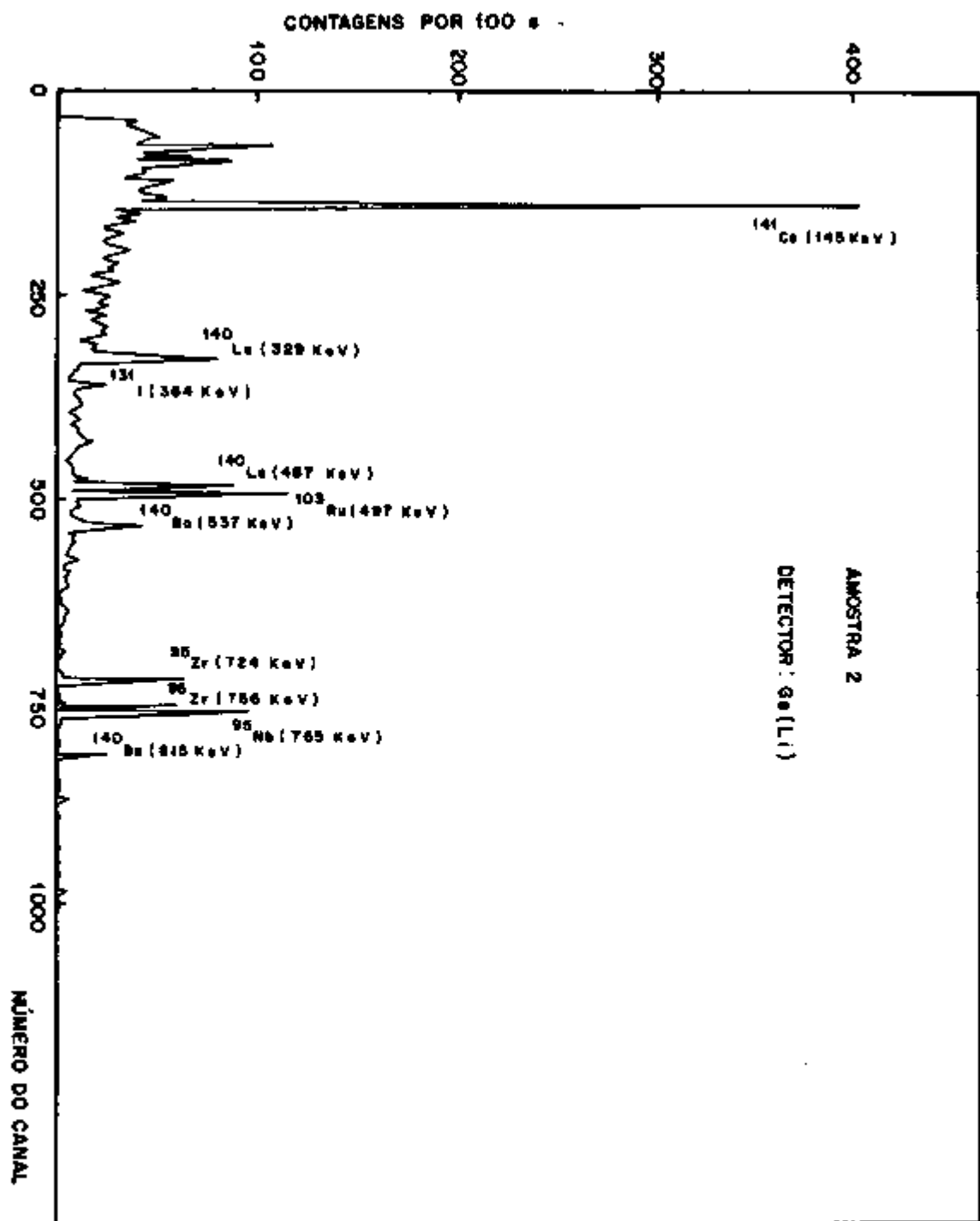


FIGURA 7 : ESPECTRO GAMA DA SOLUÇÃO DE URÂNIO NATURAL IRRADIADO

(TEMPO DE IRRADIAÇÃO : 40 dias ; $\phi = 10^{18}$ n/cm² s ; TEMPO DE DECAIMENTO : 30 dias)

te dez dias de resfriamento.

O ^{137}Cs , apesar de seu alto rendimento, não foi detectado na amostra analisada.

Além dos radioisótopos de interesse já citados, foram também detectados os seguintes nuclídeos: o par ^{140}Ba - ^{140}La (537 e 329; 487 e 815 KeV); o par ^{132}Te - ^{132}I (230; 668 e 773 KeV) e o ^{131}I (364 KeV).

Como alguns radionuclídeos de interesse, tais como o ^{137}Cs , ^{144}Ce - ^{144}Pr e ^{106}Ru - ^{106}Rh , não foram obtidos nesta irradiação, adicionaram-se alíquotas de soluções-padrão desses nuclídeos à amostra irradiada, para que seus fotopicos pudessem ser visualizados. O espectro resultante encontra-se na Figura 8.

III.5.2 - Análises Quantitativas

As análises quantitativas dos principais produtos de fissão de interesse para o controle das soluções do processo Purex foram realizadas irradiando-se pequenas amostras de urânio enriquecido (19,91% em ^{235}U).

Preparam-se as amostras para análise, conforme o procedimento já descrito, e registraram-se os espectros para a identificação dos radionuclídeos. Nas Figuras 9 e 10, observam-se os espectros gama, com 2 dias e 101 dias de resfriamento, respectivamente.

A avaliação quantitativa foi realizada, utilizando-se os programas "GAMMA1", "GAMMA2" e "GAMMA3", a fim de verificar o comportamento de cada um dos programas em relação ao cálculo de a tividade dos produtos de fissão.

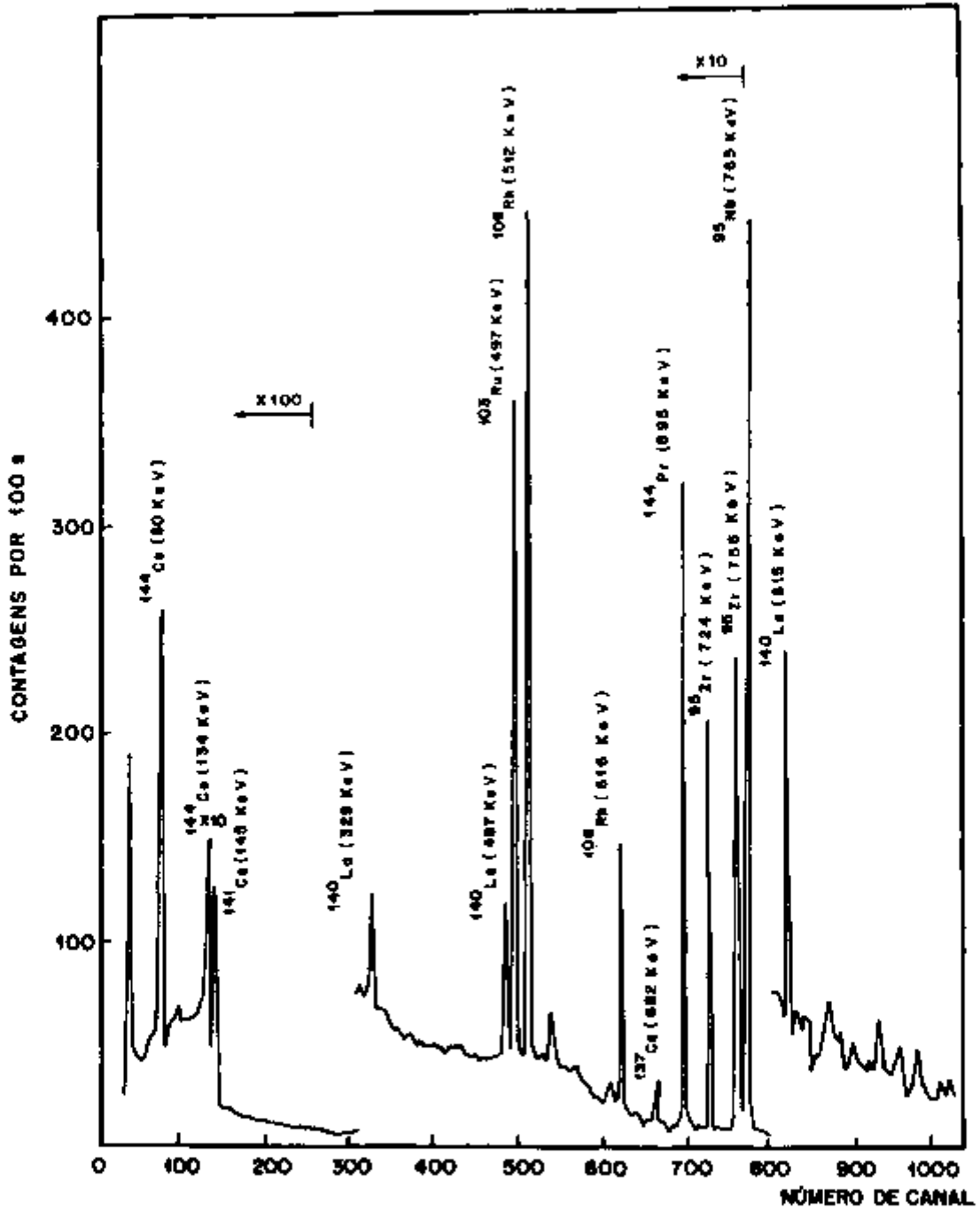


FIGURA 8. ESPECTRO GAMA DE SOLUÇÃO DE URÂNIO NATURAL IRRADIADO COM
 ADIÇÃO DE ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{144}Pr E ^{108}Rh - ^{108}Rh

(TEMPO DE IRRADIAÇÃO = 40 horas ; $\phi = 10^{13}$ n/cm² s ; TEMPO DE DECAIMENTO: 26 dias)

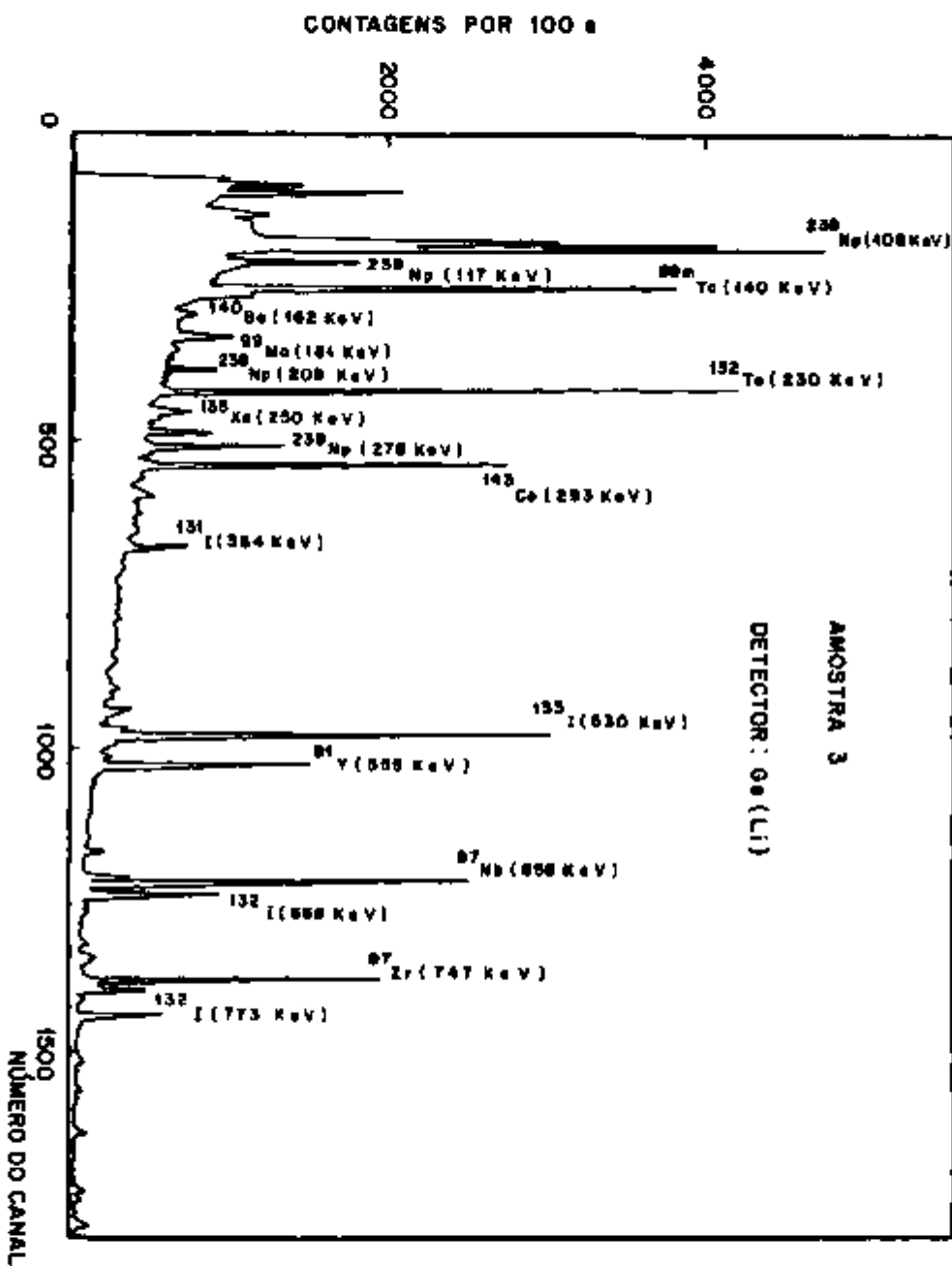


FIGURA 9 : ESPECTRO GAMA DA SOLUÇÃO DE URÂNIO ENRIQUECIDO

(TEMPO DE IRRADIAÇÃO = 3 horas ; $\phi = 10^{15}$ n/cm² s ; TEMPO DE DECAIMENTO: 2 dias)

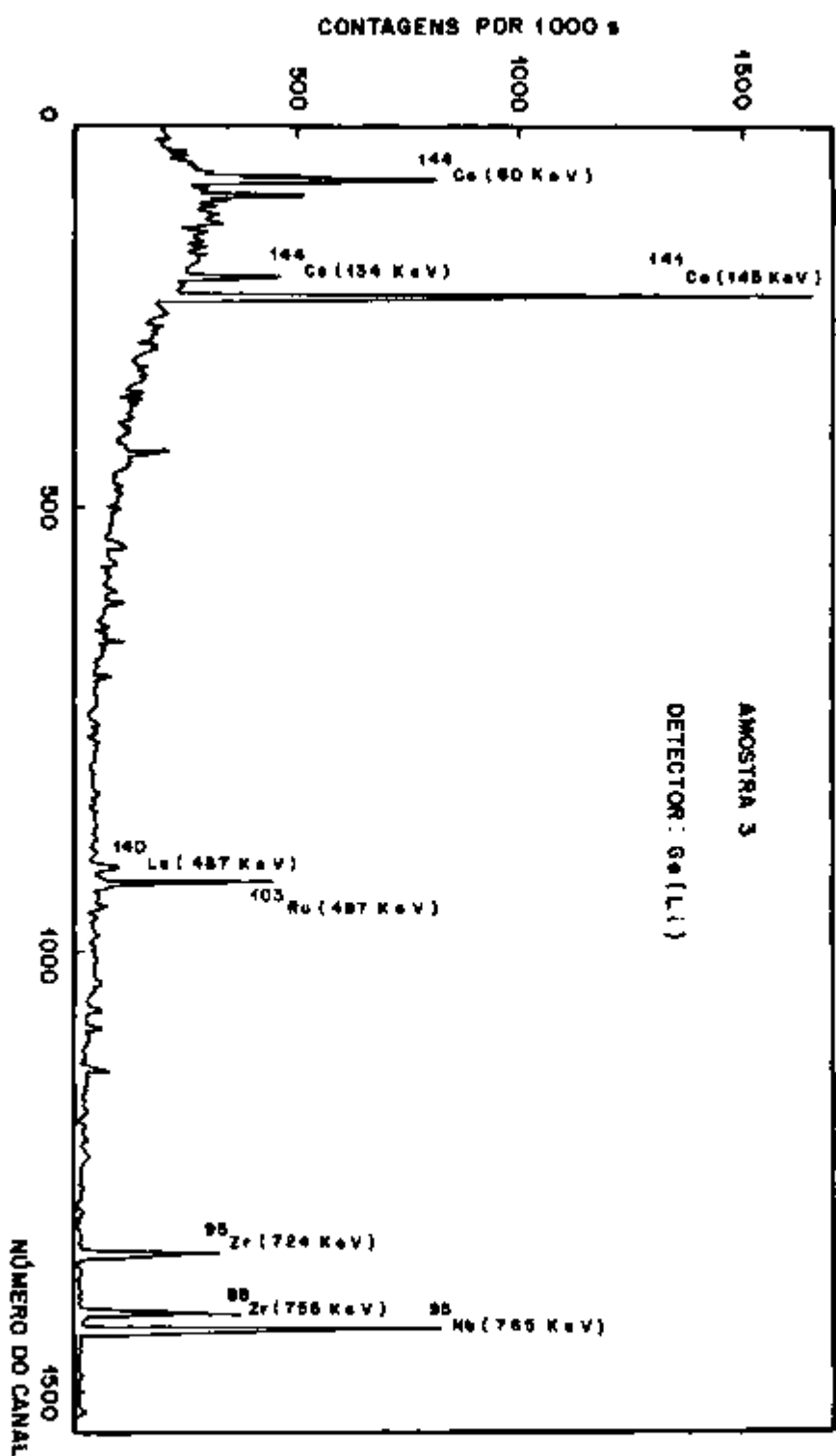


FIGURA 10: ESPECTRO GAMA DE SOLUÇÃO DE URÂNIO ENRIQUECIDO

[TEMPO DE IRRADIAÇÃO: 5 horas ; $\phi = 10^{15}$ n/cm² s ; TEMPO DE DECAIMENTO: 401 dias]

As listagens dos programas encontram-se no Apêndice III. Os resultados apresentados referem-se às análises de uma amostra de 100 μ L da solução resultante da dissolução do urânio irradiado e diluída a 1 mL com água destilada. Essa alíquota é proveniente da Amostra 3, que foi irradiada durante 3 horas, como um tempo de resfriamento de 115 dias e o tempo de contagem de 2000 segundos.

Examinando-se os dados, verifica-se que após 115 dias de resfriamento os radionuclídeos identificados pelos programas são aqueles previstos teoricamente, com exceção do ^{99m}Tc e do ^{143}Ce .

O ^{99m}Tc (energia gama de 140 KeV e meia-vida 0,25 dias) foi identificado por influência do fotopico do ^{141}Ce (145 KeV) e o ^{143}Ce (energias gama de 293 e 725 KeV, meia-vida de 1,38 dias) devido à presença do fotopico de 724 KeV do ^{95}Zr .

A amostra foi analisada durante aproximadamente 4 meses, registrando-se as atividades individuais dos produtos de fissão, utilizando-se os programas "GAMMA1", "GAMMA2" e "GAMMA3".

Nas Tabelas IV, V, VI e VII encontram-se as atividades fornecidas pelos três programas para os radionuclídeos ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{141}Ce e ^{103}Ru com vários tempos de desativação. Nessas tabelas observa-se que as atividades fornecidas pelos três programas "GAMMA1", "GAMMA2" e "GAMMA3" apresentam valores aproximadamente iguais. Verifica-se ainda que as porcentagens de incerteza mais altas encontram-se nos primeiros dias de resfriamento. Isso se explica porque, nesse período, a presença de produtos de fissão de meia-vida curta, bem como do ^{239}Np , faz com que os fotopicos sofram interferências entre si.

Por outro lado, as atividades calculadas pelos programas obedecem à lei exponencial de decaimento, como pode ser observado na Figura 11.

TABELA IV

Atividades de ^{141}Ce fornecidos pelos programas

GAMMA1, GAMMA2 e GAMMA3

(1,27 mg de U_3O_8 com 19,91% de enriquecimento em ^{235}U , fluxo neutrônico de 10^{13} n/cm 2 s, tempo de irradiação de 3 horas, reator IEA-R1)

Tempo de Decaimento (dias)	GAMMA1		GAMMA2		GAMMA3	
	Atividade (μCi)	Incerteza (%)	Atividade (μCi)	Incerteza (%)	Atividade (μCi)	Incerteza (%)
2	$5,040 \times 10^{-2}$	7,9	$4,862 \times 10^{-2}$	8,6	$3,616 \times 10^{-2}$	1,0
8	$4,793 \times 10^{-2}$	2,5	$4,705 \times 10^{-2}$	2,8	$3,275 \times 10^{-2}$	1,1
17	$4,077 \times 10^{-2}$	1,6	$4,085 \times 10^{-2}$	2,8	$1,567 \times 10^{-2}$	1,4
25	$3,616 \times 10^{-2}$	1,0	$3,608 \times 10^{-2}$	1,0	$9,874 \times 10^{-3}$	2,3
32	$3,275 \times 10^{-2}$	1,1	$3,087 \times 10^{-2}$	1,3	$7,471 \times 10^{-3}$	3,0
64	$1,567 \times 10^{-2}$	1,1	$1,536 \times 10^{-2}$	1,3	$4,635 \times 10^{-3}$	4,9
84	$9,874 \times 10^{-3}$	2,3	$1,001 \times 10^{-2}$	2,3		
101	$7,471 \times 10^{-3}$	3,0	$7,482 \times 10^{-2}$	3,0		
129	$4,635 \times 10^{-3}$	4,9	$4,698 \times 10^{-3}$	4,1		

TABELA V

Atividades de ^{103}Ru fornecidas pelos programas

GAMMA1, GAMMA2 e GAMMA3

(1,27 mg de U_{308} com 19,91% de enriquecimento em ^{235}U , fluxo
neutrônico de 10^{13}n/cm^2 , tempo de irradiação de 3 horas,
reator IEA-R1)

Tempo de Decaimento (dias)	GAMMA1		GAMMA2		GAMMA3	
	Atividade (μCi)	Incerteza (%)	Atividade (μCi)	Incerteza (%)	Atividade (μCi)	Incerteza (%)
2	$4,385 \times 10^{-2}$	10,7	$4,384 \times 10^{-2}$	10,7		
8	$3,341 \times 10^{-2}$	4,7	$3,344 \times 10^{-2}$	4,7		
17	$3,031 \times 10^{-2}$	2,8	$3,033 \times 10^{-2}$	2,8		
25	$2,680 \times 10^{-2}$	2,0			$2,680 \times 10^{-2}$	2,0
32	$2,412 \times 10^{-2}$	2,0			$2,412 \times 10^{-2}$	2,0
64	$1,277 \times 10^{-2}$	2,1			$1,277 \times 10^{-2}$	2,1
84	$9,709 \times 10^{-3}$	3,6	$9,331 \times 10^{-3}$	4,1	$9,709 \times 10^{-3}$	3,6
101	$7,398 \times 10^{-3}$	4,0	$4,473 \times 10^{-3}$	8,5	$7,398 \times 10^{-3}$	4,0
129	$5,159 \times 10^{-3}$	5,4	$4,723 \times 10^{-3}$	4,1	$5,159 \times 10^{-3}$	5,4

TABELA VI

Atividades de ^{95}Zr fornecidas pelos programas

GAMMA1, GAMMA2 e GAMMA3

(1,27 mg de U_3O_8 com 19,91% de enriquecimento em ^{235}U , fluxo neutrônico de $10^{13}\text{n/cm}^2\text{s}$, tempo de irradiação de 3 horas, reator IEA-R1)

Tempo de Decaimento (dias)	GAMMA1		GAMMA2		GAMMA3	
	Atividade (μCi)	Incerteza (%)	Atividade (μCi)	Incerteza (%)	Atividade (μCi)	Incerteza (%)
2	$5,993 \times 10^{-2}$	10,3	$5,710 \times 10^{-2}$	11,6		
8	$2,062 \times 10^{-2}$	17,2	$1,934 \times 10^{-2}$	27,5		
17	$9,528 \times 10^{-2}$	22,2	$9,528 \times 10^{-2}$	22,2		
25	$3,921 \times 10^{-2}$	2,5	$3,925 \times 10^{-2}$	2,5		
32	$3,558 \times 10^{-2}$	2,5			$3,558 \times 10^{-2}$	2,5
64	$2,474 \times 10^{-2}$	2,1			$2,474 \times 10^{-2}$	2,1
84	$1,957 \times 10^{-2}$	3,3	$1,974 \times 10^{-2}$	3,4	$1,957 \times 10^{-2}$	3,3
101	$1,645 \times 10^{-2}$	3,7	$1,641 \times 10^{-2}$	3,7	$1,645 \times 10^{-2}$	3,7
129	$1,355 \times 10^{-2}$	4,3	$1,278 \times 10^{-2}$	4,5	$1,333 \times 10^{-2}$	4,4

TABELA VII

Atividades de ^{95}Nb fornecidas pelos programas

GAMMA1, GAMMA2 e GAMMA3

(1,27 mg de U_3O_8 com 19,91% de enriquecimento em ^{235}U , fluxo
neutrônico de 10^{13}n/cm^2 , tempo de irradiação de 3 horas,

reator IEA-R1)

Tempo de Decaimento (dias)	GAMMA1		GAMMA2		GAMMA3	
	Atividade (μCi)	Incerteza (%)	Atividade (μCi)	Incerteza (%)	Atividade (μCi)	Incerteza (%)
11	$1,014 \times 10^{-2}$	9,3	$5,764 \times 10^{-2}$	3,5		
17	$1,451 \times 10^{-2}$	4,8	$1,454 \times 10^{-2}$	4,8		
25	$1,816 \times 10^{-2}$	2,6			$1,816 \times 10^{-2}$	2,6
64	$2,492 \times 10^{-2}$	1,4			$2,492 \times 10^{-2}$	1,4
101	$2,319 \times 10^{-2}$	2,0	$2,316 \times 10^{-2}$	2,0	$2,319 \times 10^{-2}$	2,0
129	$2,074 \times 10^{-2}$	2,1	$2,073 \times 10^{-2}$	2,1	$2,074 \times 10^{-2}$	2,1

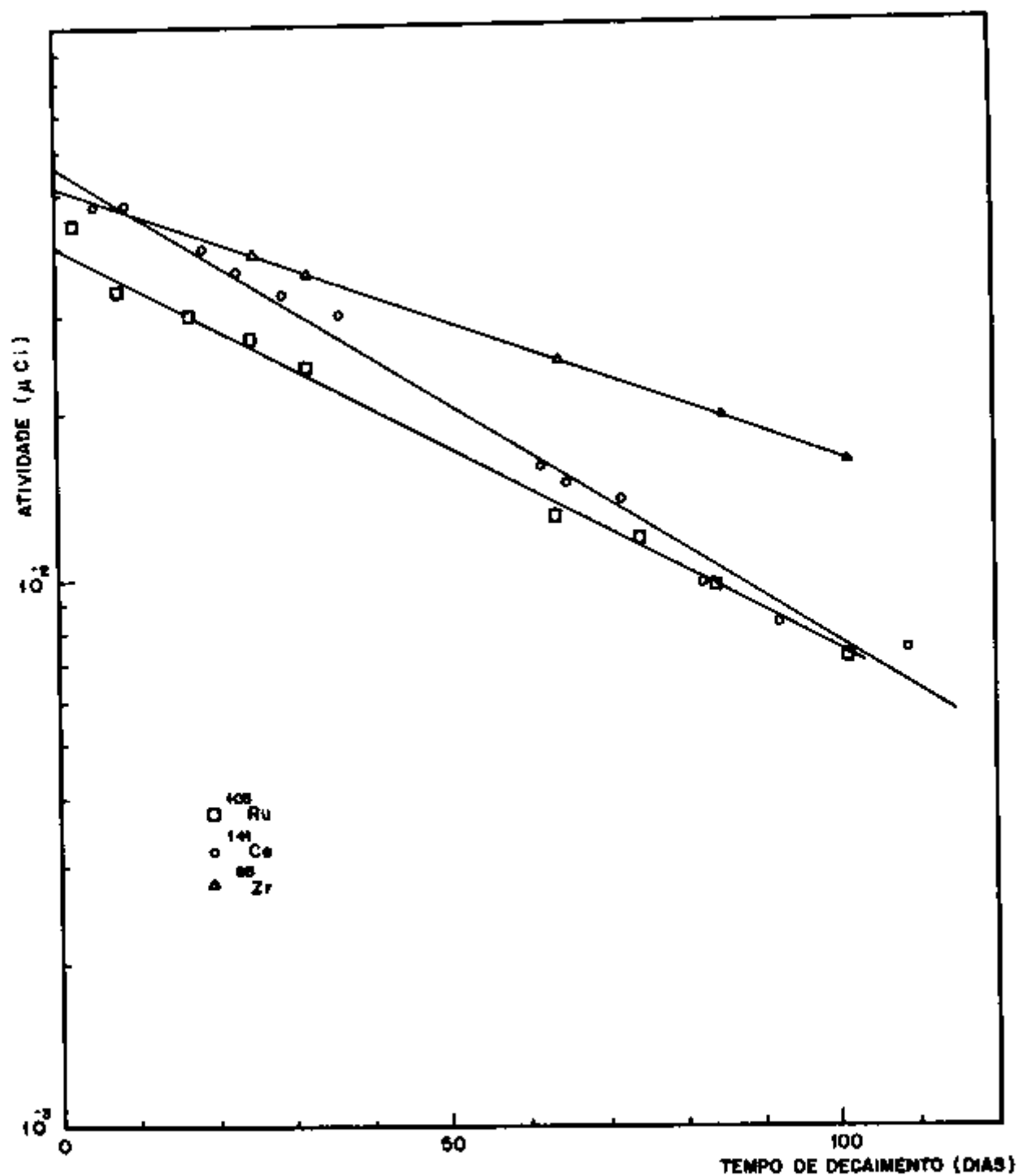


FIGURA 11: ATIVIDADES DE ^{90}Zr , ^{103}Ru E ^{141}Ce FORNECIDAS PELO PROGRAMA "GAMMA1" EM VÁRIOS TEMPOS DE DECAIMENTO

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O tratamento químico do combustível nuclear irradiado para a recuperação dos elementos férteis e físséis processa-se, normalmente, após um período de desativação, isto é, um período que permita o decaimento dos produtos de fissão de meia-vida curta, diminuindo-se, dessa forma, a atividade do material.

Portanto, permanecem os produtos de fissão de meias-vidas mais longas e, durante o processamento químico, apenas alguns deles causam problemas, na fase de extração com TBP/diluyente. Dentre esses nuclídeos, destacam-se o Zr/Nb, o Ru/Rh e, em menor proporção, o Ce/Pr, que não apresentam distribuição desprezível no solvente usado.

Desde a dissolução do combustível, seguida de ciclos de extração para a separação e purificação de urânio e plutônio, é exigido um controle rigoroso desses produtos de fissão para a verificação dos fatores de descontaminação ao longo de todo o processo.

Por outro lado, para o controle do processo, é importante que se apliquem métodos analíticos de respostas rápidas. Sob esse aspecto, o uso de um processador acoplado diretamente ao equipamento de medida e operado pelo analista é de grande utilidade, pois permite a obtenção imediata dos resultados das análises.

O número elevado de análises normalmente solicitadas para o controle dos produtos de fissão em uma instalação de repro

cessamento e o tempo necessário para o cálculo da atividade de cada produto de fissão, requer o uso de um computador para a avaliação dos dados e diminuir, dessa forma, o tempo de resposta.

Com essa finalidade, desenvolveram-se estudos visando o uso e adaptação do programa "GELIGAM" para o controle dos produtos de fissão do tratamento de urânio irradiado da instalação CELESTE, em fase de implantação no CEQ/IPEN.

A linguagem ORACL, empregada pelo sistema "GELIGAM", por ser interpretativa e interativa, requer um tempo mais longo de processamento, mas apresenta a possibilidade de correções e adaptações dos dados de entrada, à medida que o programa vai se desenvolvendo.

Os estudos foram realizados irradiando-se pequenas quantidades de urânio enriquecido a 19,91% em ^{235}U , seguindo-se, após um curto período de resfriamento, a dissolução com HNO_3 . A solução resultante foi aquela utilizada para análise quantitativa, usando-se os programas "GELIGAM".

Antes, porém, o sistema foi devidamente calibrado em energia e eficiência, bem como foi definida a geometria de contagem.

A seleção do frasco de amostra foi feita baseando-se, principalmente, numa geometria que facilitasse as operações por controle remoto, visto que, devido à atividade das amostras, estas só podem ser manipuladas à distância, em células com proteção biológica. Por outro lado, procurou-se trabalhar com uma geometria favorável ao sistema de preparações de amostra, em fase de instalação na célula analítica, bem como às condições de processo e do sistema de detecção usado.

Levando-se em conta essas restrições elegeu-se, finalmente, um frasco de vidro de 5 ml, tampa rosqueada, contendo uma borracha de silicone para vedação. O volume da amostra para análise de 1 mL foi limitado, considerando-se as atividades das soluções de processo.

Quanto aos programas usados para a realização das análises, "GAMMA1", "GAMMA2" e "GAMMA3", verifica-se, pelos dados das Tabelas IV, V, VI e VII, que estes apresentam resultados próximos nos cálculos de atividades dos produtos de fissão emissores gama. No entanto, o programa "GAMMA1" requer um tempo menor de processamento em relação ao "GAMMA2" e ao "GAMMA3". Este último, possui a vantagem de analisar corretamente os picos muito próximos. Entretanto, no controle de produtos de fissão em soluções provenientes do tratamento químico do urânio irradiado, os produtos de fissão de interesse não apresentam outros picos interferentes.

Portanto, para as análises de rotina, o programa do sistema "GELIGAM" mais adequado é o "GAMMA1". Com os dados de atividade obtidos por meio deste, procurou-se seguir o decaimento dos principais nuclídeos para o controle (Figura 11). Observou-se que a diminuição de atividade segue a lei exponencial de decaimento.

Diante das dificuldades encontradas na seleção e na disponibilidade de nuclídeos-padrão, na determinação de suas atividades em uma geometria compatível com a das soluções de análise, desenvolveu-se esse estudo com um número limitado de padrões para a calibração.

Dos dados obtidos pelos três programas, verificou-se que o procedimento seguido para a calibração do sistema para a determinação das atividades introduziu alguns erros de geometria, bem como um aumento do tempo morto. Esses fatores afetam a precisão da

calibração e, conseqüentemente, a determinação das atividades dos nuclídeos.

Os resultados obtidos podem ser melhorados diante da possibilidade da obtenção de uma única solução-padrão contendo nuclídeos-padrão com atividades conhecidas. Esse seria o procedimento mais correto para a calibração.

Verificou-se ainda que o tempo de processamento é menor, quanto menor for o número de radionuclídeos introduzidos nas bibliotecas. Portanto, nas amostras retiradas das fases iniciais de purificação pelo processo Purex, é interessante a utilização de uma biblioteca completa, isto é, contendo todos os produtos de fissão que podem estar presentes no combustível irradiado. Após este conhecimento dos radionuclídeos presentes, é conveniente que se utilize uma biblioteca reduzida, que contenha apenas os produtos de fissão de interesse para o controle de processo, de modo a diminuir o tempo de processamento.

APENDICE I

Programa para calibração em energia e eficiência

*RUN CALIBP

GELI-GAM V6

02-JUN-81

13:40:47

*** GELI-GAM SYSTEM CALIBRATION (VERSION 7) ***

DO YOU WANT TO (1) - PERFORM NEW CALIBRATION
 (2) - RECALL A PREVIOUS CALIBRATION FILE
 (3) - STOP CURRENT CALIBRATION INFORMATION
 (4) - PRINT CURRENT CALIBRATION INFORMATION
 OR (5) - EXIT THIS ROUTINE

? : 2

ENTER DISK UNIT AND CALIBRATION FILE NAME: 0,CAL005

CALIBRATION INFORMATION FOR CAL005

CALIBRATION MADE 13-APR-81 15:00:43

> CALIBRACAO 2ND POSITION
 > TESTES 13-APR-81
 >
 >

9 EFFICIENCY CALIBRATION POINTS STOPED

DO YOU WANT TO (1) - PERFORM NEW CALIBRATION
 (2) - RECALL A PREVIOUS CALIBRATION FILE
 (3) - STOP CURRENT CALIBRATION INFORMATION
 (4) - PRINT CURRENT CALIBRATION INFORMATION
 OR (5) - EXIT THIS ROUTINE

? : 4

CALIBRATION FILE NAME IS CAL005 GELIGAM SYSTEM DISK

ENERGY RANGE APPROX. 0 TO 2000 KEV

ENERGY .VS. CHANNEL NUMBER CALIBRATION

ENERGY (KEV) = A + B * CHANNEL + C * CHANNEL**2

A = 2.72491374
 B = 0.53641743
 C = 0.24315245E-07

PEAK SHAPE .VS. CHANNEL NUMBER CALIBRATION

FWHM (CHANNELS) = A + B * CHANNEL + C * CHANNEL**2

A = 0.33714454E+01
 B = -0.60979837E-05

EFFICIENCY .VS. ENERGY CALIBRATION

DETECTOR 'KNEE' ENERGY = 150.0 KEV

..... BELOW DETECTOR 'KNEE'

$$\text{LOG(EFF)} = A + B * \text{LOG(KEV)}$$

$$A = -0.67691356E+01$$

$$B = 0.53036672E+00$$

..... ABOVE DETECTOR 'KNEE'

$$\text{LOG(EFF)} = A + B * \text{LOG(KEV)}$$

$$A = 0.13045649E+01$$

$$B = -0.11684764E+01$$

NUMBER OF ENERGY, EFFICIENCY POINTS STORED = 9

INDEX NO.	ENERGY (KEV)	EFFICIENCY FACTOR
1	50.0	0.00902502
2	122.0	0.01330303
3	136.0	0.01569573
4	276.0	0.00470433
5	303.0	0.00545361
6	355.0	0.00326634
7	334.0	0.00398610
8	1173.0	0.00104345
9	1333.0	0.00075273

DO YOU WANT TO (1) - PERFORM NEW CALIBRATION
 (2) - RECALL A PREVIOUS CALIBRATION FILE
 (3) - STORE CURRENT CALIBRATION INFORMATION
 (4) - PRINT CURRENT CALIBRATION INFORMATION
 OR (5) - EXIT THIS ROUTINE

? : 5

END OF CALIBRATION

*

APÊNDICE II

Listagem da biblioteca utilizada para as análises

*PUN USER1

OPT(ON? LIST

ENTER DISK UNIT AND NAME OF LIBRARY: 0, OFSAM2

THE LIBRARY PFGAM2 WAS CREATED ON 23-JUL-81

AND LAST MODIFIED ON 23-JUL-81.

THERE ARE 26 ISOTOPES LISTED IN THE LIBRARY WITH
6 GAMMA ENERGIES PER ISOTOPE

NP-239	HALF LIFE =	2.34 DAYS	
106.00 (23.00)		223.00 (12.00)	273.00 (14.00)
MO-99	HALF LIFE =	2.73 DAYS	
131.00 (7.000)		740.00 (12.00)	730.00 (4.000)
TC-99M	HALF LIFE =	0.25 DAYS	
140.00 (90.00)			
TE-132	HALF LIFE =	3.24 DAYS	
230.00 (90.00)			
I-132	HALF LIFE =	0.09 DAYS	
773.00 (39.00)		955.00 (22.00)	
XE-135	HALF LIFE =	0.33 DAYS	
250.00 (21.00)			
BA-140	HALF LIFE =	12.80 DAYS	
305.00 (6.000)		430.00 (5.000)	537.00 (34.00)
LA-140	HALF LIFE =	1.63 DAYS	
329.00 (20.00)		437.00 (40.00)	315.00 (19.00)
1596.00 (96.00)			
I-131	HALF LIFE =	8.05 DAYS	
364.00 (32.00)			
RU-103	HALF LIFE =	39.50 DAYS	
497.00 (33.00)			
ZR-95	HALF LIFE =	65.50 DAYS	
724.00 (49.00)		756.00 (49.00)	
NB-95	HALF LIFE =	35.00 DAYS	
765.00 (100.0)			
CE-141	HALF LIFE =	32.50 DAYS	
145.00 (49.00)			
PH-106	HALF LIFE =	0.09 DAYS	
451.00 (35.00)		512.00 (33.00)	616.00 (29.00)
735.00 (41.00)		920.00 (35.00)	1046.00 (25.00)

CE-144	HALF LIFE =	234.00 DAYS	
134.00	(11.00)		
PP-144	HALF LIFE =	0.01 DAYS	
675.00	(1.500)	1437.00	(0.290)
CS-137	HALF LIFE =	30.00 YEARS	
662.00	(35.00)		
KR-85M	HALF LIFE =	0.13 DAYS	
150.00	(74.00)		
NB-97	HALF LIFE =	0.05 DAYS	
653.00	(99.00)		
I-133	HALF LIFE =	0.35 DAYS	
530.00	(90.00)		
BA-139	HALF LIFE =	0.06 DAYS	
166.00	(23.00)		
CE-143	HALF LIFE =	1.39 DAYS	
293.00	(46.00)	725.00	(3.000)
ND-147	HALF LIFE =	11.06 DAYS	
91.00	(23.00)	319.00	(3.000) 533.00 (13.00)
ZP-97	HALF LIFE =	17.00 HOURS	
743.50	(92.00)		
Y-91M	HALF LIFE =	50.30 MINUTES	
551.00	(95.00)		
XE-133	HALF LIFE =	5.65 DAYS	
31.00	(36.60)		

APÊNDICE III

Programas GAMMA1, GAMMA2 e GAMMA3

RUN GAMMA1

GELI-GAM V6

30-DEC-81

09:58:16

***** GAMMA 1 (V31) *****

WHERE IS DATA (MCA OR DISK)? :MCA

IS INPUT: NEW(N), SAME(S), OR TO BE MODIFIED(M) ? S

START CHANNEL : 150
 STOP CHANNEL : 3000
 SENSITIVITY : 10
 UNITS : MICROCUPIES
 FACTOR : 1.0000
 DECAY CORRECT? : N

LIBRARY UNIT NUMBER AND FILE NAME? : 0, PFGAM2

SAMPLE DESCRIPTION ...

020019 27-AUG-81 14:11:43
 AMOSTRA DE URANIO ENRIQUECIDO IRRADIADA DIA 04-MAIO-81
 ESPECTRO OBTIDO DIA 27-AGOSTO-81

DETECTOR SYSTEM DESCRIPTION ...

CALIBRATION FILE NAME IS CAL005 GELIGAM SYSTEM DISK
 CALIBRACAO 2ND POSITION
 TESTES 13-APR-81

SPECTRUM LIVE COUNT TIME = 2000 SECONDS!

***** SUMMARY OF NUCLIDES IN SAMPLE *****

NUCLIDE	TIME OF COUNT ACTIVITY (MICROCUPIES)	PERCENT UNCERTAINTY (1 SIGMA)
NP-239	< 3.7*E-3	
MO-99	< 1.2*E-2	
TC-99M	2.946*E-3	3.9
TE-132	< 1.0*E-3	
I-132	< 1.7*E-3	
XE-135	< 1.0*E-3	
BA-140	< 1.7*E-2	
LA-140	NOT PRESENT	
I-131	< 1.5*E-3	
RU-103	6.138*E-3	4.9
ZR-95	1.509*E-2	4.2

NE-95	2.135*E-2	2.1
CE-141	5.577*E-3	3.8
PI-126	< 4.1*E-3	
CE-144	< 6.3*E-3	
PR-144	< 5.0*E-1	
CS-137	< 1.7*E-3	
KR-85M	< 1.0*E-3	
NB-97	< 1.5*E-3	
I-133	< 1.9*E-3	
BA-139	< 3.6*E-3	
CE-143	2.238*E-3	16.9

ND-147	< 3.7*E-2
ZR-97	< 1.7*E-3
Y-91M	< 2.0*E-3
XE-133	< 0.0*E 0

*** UNUSED PEAKS (KEV) ***

+ 756.00 + 725.00

ANALYSIS FINISHED AT 10:09:02

*RUN GAMMA2

GELI-GAM V6

30-DEC-81

10:10:37

***** GAMMA II (V16) *****

WHERE IS DATA (MCA OR DISK)? :MCA

IS INPUT: NEW(N), SAME(S), OR TO BE MODIFIED(M) ? S

START CHANNEL : 150
 STOP CHANNEL : 3000
 SENSITIVITY : 10
 UNITS :MICROCURIES
 FACTOR : 1.0000
 DECAY CORRECT? :N

LIBRARY UNIT NUMBER AND FILE NAME? : 0, PFGAM2

SAMPLE DESCRIPTION ...

000019 27-AUG-81 14:11:43
 AMOSTRA DE URANIO ENRIQUECIDO IPPADIADA DIA 04-MAIO-81
 ESPECTRO OBTIDO DIA 27-AGOSTO-81

DETECTOR SYSTEM DESCRIPTION ...

CALIBRATION FILE NAME IS CAL005 GELIGAM SYSTEM DISK
 CALIBRACAO 2ND POSITION
 TESTES 13-APR-91

SPECTRUM LIVE COUNT TIME = 2000 SECONDS

***** SUMMARY OF NUCLIDES IN SAMPLE *****

NUCLIDE	TIME OF COUNT ACTIVITY (MICROCURI ES)	PERCENT UNCERTAINTY (1 SIGMA)
CE-141	5.531*E-3	3.3
RU-103	6.123*E-3	4.3
ZP-95	1.507*E-2	4.2
NE-95	2.135*E-2	2.1

*** UNUSED PEAKS (KEV): ***

238.24 + 756.02 1459.92

ANALYSIS FINISHED AT 10:19:05

*PUN GAMMA3

GELI-GAM V6

30-DEC-91

10:22:27

***** GAMMA III(V23) *****

WHERE IS DATA (MCA OR DISK)? :MCA

IS INPUT: NEW(N), SAME(S), OR TO BE MODIFIED(M) ? N

START CHANNEL :150
 STOP CHANNEL :3000
 SENSITIVITY :10
 UNITS :MICROCURI ES
 FACTOR :1.0000
 DECAY CORRECT? :N

ENTER TWO LIBRARY UNIT NUMBERS AND FILE NAMES

(1) : 0, PRFIS7

(2) : 0, PRFIS9

SAMPLE DESCRIPTION ...

000019 27-AUG-91 14:11:43

AMOSTRA DE URANIO ENRIQUECIDO IRPADIADA DIA 04-MAIO-91

ESPECTRO OBTIDO DIA 27-AGOSTO-91

DETECTOR SYSTEM DESCRIPTION ...

CALIBRATION FILE NAME IS CAL005 GELIGAM SYSTEM DISK
 CALIBRACAO 2ND POSITION
 TESTES 13-APR-81

SPECTRUM LIVE COUNT TIME = 2000 SECONDS

***** SUMMARY OF NUCLIDES IN SAMPLE *****

NUCLIDE	TIME OF COUNT ACTIVITY (MICROCUPIES)	PERCENT UNCERTAINTY (1 SIGMA)
NP-239	< 3.7*E-3	
MO-99	< 1.2*E-2	
I-132	< 1.7*E-3	
XE-135	< 1.0*E-3	
BA-140	< 0.0*E 0	
LA-140	NOT PRESENT	
I-131	< 1.5*E-3	
NB-95	2.135*E-2	2.1
CE-141	5.577*E-3	3.8
RH-106	< 4.1*E-3	
CE-144	< 6.3*E-3	
PR-144	< 5.0*E-1	
KR-85M	< 1.0*E-3	
CE-143	2.233*E-3	16.9
ND-147	< 3.7*E-2	
ZR-97	< 1.7*E-3	
Y-91M	< 2.0*E-3	
	*** END PASS 1 ***	
TC-99M	2.946*E-3	3.9
TE-132	< 1.0*E-3	

RU-103	6.138*E-3	4.9
ZP-95	1.472*E-2	4.3
I-133	< 2.2*E-3	
XE-133	< 0.0*E 0	
	*** END PASS 2 ***	

ANALYSIS FINISHED AT 10:33:53

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AVERY'YANOVA, V. P. Nuclear radiation detectors based on high purity germanium. Sov. At. Energy, 34(6):591-3, Dec. 1973.
2. BANASIK, Z.; KIERZEK, J.; PARUS, J.; ZOLTOWSKI, T.; ZALEWSKI, J. On-line computer system applied in a nuclear chemistry laboratory. In: MEYER, H., ed. Real-time data handling and process control: 1. European symposium on ... Berlin, Germany, F. R., 23-25 October 1979. Amsterdam, North Holland, 1980. p.675-8.
3. BAUMGÄRTNER, F. The chemistry of nuclear reprocessing (content of lectures). Karlsruhe, Kernforschungszentrum, 1977. (KFK-2494).
4. BAUMGÄRTNER, F. & ERTEL, D. The modern purex process and its analytical requirements. J. Radioanal. Chem., 58:11-28, 1980.
5. BELEN'KII, M. I.; BERDIKOV, V.V.; IOKHIN, B. S.; SUVOROV, M. A. Gamma-spectrometric method for determining the isotopic composition of plutonium. Sov. Radiochem., 21(1):127-31, Jan./Feb. 1979.
6. BONNEVIE-SVENDSEN, M. Reprocessing analysis selected problems and methods. In: INSTITUTT FOR ATOMENERGI. KJELLER RESEARCH ESTABLISHMENT. Reprocessing of fuel from present and future power reactors. Kjeller, Norway, Sep. 1967. (KR-126).
7. BULOVIC, V. F. Non-destructive determination of nuclear fuel burn-up by measuring the gamma radiation of fission products in irradiated uranium oxide. J. Radioanal. Chem., 4:99-107, 1970.

8. BULOVIC, V. F.; KRTEL, J.; SUS, F.; MAKSIMOVIC, Z.; KLOSOVA E. Gamma-spectrometric determination of ^{106}Ru , ^{134}Cs , ^{137}Cs e ^{144}Ce in the fuel from the Czechoslovak atomic power station Al. J. Radioanal. Chem., 51(1):153-60, 1979.
9. CAMP, D. C. Applications and optimization of the Ge(Li) detector system. Livermore, Calif., California Univ., Lawrence Radiation Lab., Mar. 1976. (UCRL-50156).
10. CANUETTE, R. P. Computer-controlled on-line gamma analysis for Krypton-85. Aiken, SC, Du Pont de Nemours (E. I.) & Co., Savannah River Lab., 1980. (DP-MS-79-99; CONF-800303-15).
11. CAPPELLANI, F. & RESTELLI, G. X-ray and gamma-ray spectroscopy. In: BERTOLINI, G. & COCHE, A., ed. Semiconductor detectors. Amsterdam, North-Holland, 1968. p.365-407.
12. CONTENSON, G.; MONIER, J.; VIGNESOULT, N. Distribution des produits de fission et localization par spectrometrie gamma en cours d'irradiation et après irradiation. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Behaviour and chemical state of irradiated ceramic fuels: proceedings of a panel on ... held in Vienna, 7-11 August 1972. Vienna, 1974. p.191-200.
13. COVELL, D. F. Determination of gamma-ray abundance directly from the total absorption peak. Anal. Chem., 31(11):1785-90, Nov. 1959.
14. CUNHA, I. I. L. Aplicação dos métodos radioquímico e de espectrometria de raios gama direta para determinação da queima do óxido de urânio irradiado. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, jun. 1979. (Dissertação de mestrado). (IEA-DT-133).
15. DENARD, C. D. Applications of gamma spectrometry in the laboratories department at the Savannah River Plant. Aiken, SC,

Du Pont de Nemours (E. I.) and Co., Sep. 1979.

(DPSPU-79-30-13).

16. DIAS, M. S. Calibração de um sistema de câmara de ionização de poço 4 π - γ para medidas de atividades de radionuclídeos. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, nov. 1978. (Dissertação de mestrado). (IEA-DT-087).
17. ERTEL, D. Equipment and instrumentation of a laboratory for purex process analytical chemistry. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Design and equipment for hot laboratories: proceedings of a symposium on ... Otaniemi, Finland, 2-6 August 1976. Vienna, 1976. p.159-64.
18. FLOH, B.; ARAÚJO, J. A.; MATSUDA, H. T. Introdução ao estudo do tratamento de combustíveis nucleares irradiados. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, jan. 1975. (IEA-Inf-41).
19. GOPMAN, F. E.; ELISEEV, V. I.; ZAVOROTKIN, A. A.; KALENTAROV, N. S.; LUZYANIN, E. N.; LYUBTSEV, R. I.; MOSYAZH, V. M.; ORLOV, V. I. Automated laboratory gamma-spectrometric monitoring of the solvent extraction reprocessing of a spent fuel elements. Sov. Radiochem., 20(6):785-9, Jul. 1979.
20. GORDON, G. E.; HARVEY, J. W.; NAKAHARA, H. Measuring fission spectra with semiconductor detectors. Nucleonics, 24:62-6, Dec. 1966.
21. GUNNINCK, R.; NIDAY, J. B. Computerized quantitative analysis by gamma-ray spectrometry. Livermore, Calif., California Univ., Lawrence Livermore Lab., Mar. 1972. (UCRL-51061).
22. HARDWICK, W. H. Reprocessing analyses - general considerations. In: INSTITUTT FOR ATOMENERGI. KJELLER RESEARCH ESTABLISHMENT. Reprocessing of fuel from present and future power reactors. Kjeller, Norway, Sep. 1967. (KR-126). p. 143-8.

23. KOCH, G. Recent developments in chemical processing of power reactor fuels. In: COMPANHIA BRASILEIRA DE TECNOLOGIA NUCLEAR. INSTITUTO DE ENERGIA NUCLEAR. Anais da primeira reunião de reprocessamento do combustível nuclear. Rio de Janeiro, 19-21 agosto 1974. Rio de Janeiro, 1974. p. 77-88.
24. LEDERER, C. M.; HOLLANDER, J. M.; PERLMAN, I. Table of isotopes. 6.ed. New York, N. Y., Wiley, 1967.
25. LEE, W. Direct estimation of gamma-ray abundances in radionuclide mixtures. Complement subtraction method. Anal. Chem., 31(5):800-6, May 1959.
26. LIMA, F. W.; ATALLA, L. T. A program in BASIC language for analyses of gamma spectra using on-line minicomputers. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, nov. 1973. (IEA-Pub-317).
27. MAFRA, O. Y. Introdução à técnica de medidas nucleares. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, jan. 1973. (IEA-Inf-25).
28. MARATHE, S. G.; RAO, V. K.; BHARGAVA, V. K.; IYER, R. H.; RAMANIAN, M. V. A gamma monitoring assembly for the analysis of fission products in reprocessing streams. Nucl. Instrum. Meth., 127(1):99-103, Jul. 1965.
29. MATSUURA, S.; TSURUTA, H.; SUZAKI, T.; OKASHITA, H.; UMEZAWA, H. Non-destructive gamma-ray spectrometry on spent fuels on a boiling water reactor. J. Nucl. Sci. Technol., 12(1):24-34, Jan. 1975.
30. MERTZIG, W. Estudo da técnica de eletrodeposição na preparação de amostras para determinação de ^{233}U por espectrometria alfa. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, dez. 1979. (Dissertação de mestrado). (IPEN-DT-1).

31. OLSON, D. G. Quantitative gamma-ray spectrometric analysis of nuclides mixtures. Consecutive standard sources nullification. Idaho Falls, Idaho, Atomic Energy Institute, Nov. 1959. (IDO-14495).
32. OPERATORS Manual for GELIGAM (ORACL): Analytical Software. Environmental package. Model 6523. Oak Ridge, Tenn., Ortec Inc., Dec. 1977.
33. PIERCE, T. B.; WEBSTER, R. K.; HALLETT, R.; MAPPER, D. Developments in the use of small digital computers in activation analysis systems. In: DeVOE, J. R., ed. Modern trends in activation analysis: proceedings of the 1968 international conference held at Gaithersburg, Maryland, 7-11 October 1968. Washington, D. C., Jun. 1969, Vol. II, p.1116-20. (NBS Special Publication 312, Vol. II).
34. PRICE, W. J. Nuclear radiation detectors. New York, N. Y., McGraw-Hill, 1958.
35. QUITTNER, P. & WAINERDI, R. E. Computer evaluation of NaI(Tl) and Ge(Li) gamma-ray spectra. At. Energy Rev., 8(2):361-415, 1970.
36. RASMUSSEN, N. C.; SOVKA, J. A.; MAYMAN, S. A. The non-destructive measurement of burn-up by gamma-ray spectroscopy. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Nuclear materials management: proceedings of a symposium on ... held by the IAEA at Vienna, 30 August-3 September 1965. Vienna, 1966. p.829-49.
37. ROCCA, H. C. Análise de espectros gama com calculadora programável. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, jul. 1978. (IEA-Pub-514).

38. SAUTERON, J. Les combustibles nucléaires. Paris, Hermann, 1965.
39. SCHUBIGER, P. A.; CHAKRABORTY, S.; WYTTENBACH, A.; BLASER, W. Jane-an easy to handle computer program for different levels of qualitative and quantitative gamma-ray spectra analysis. J. Radioanal. Chem., 25:141-54, 1975.
40. SIFFERT, P. & COCHE, A. General characteristics of the interactions of nuclear radiations with matter and their consequences. In: BERTOLINI, G. & COCHE, A., ed. Semiconductor detectors. Amsterdam, North Holland, 1968. p.279-300.
41. THOMPSON, C. J. On-line activation analysis with a PDP-9 computer. In: DeVOE, J. R., ed. Modern Trends in activation analysis: proceedings of the 1968 international conference held at Gaithersburg, Maryland, 7-11 October 1968. Washington, D. C., Jun. 1969, Vol. II, p.1116-20. (NBS Special Publication 312, Vol. II).
42. YULE, H. P. Computation of Ge(Li) detectors peak areas for activation analysis and gamma-ray spectrometry. Anal. Chem., 40(10):1480-6, Aug. 1968.
43. ZADDACH, G. Katalog von Ge(Li)-Gamma spektren. Jülich, Kernforschungsanlage, 1973. (Jül-914-DE).