



APLICAÇÃO DOS MÉTODOS RADIOQUÍMICO E DE ESPECTROMETRIA
DE RAIOS GAMA DIRETO PARA DETERMINAÇÃO DA QUEIMA
DO ÓXIDO DE URÂNIO IRRADIADO

Ieda Irma Lamas Cunha

DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 133
IEA - DT - 133

JUNHO/1979

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

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

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

**APLICAÇÃO DOS MÉTODOS RADIOQUÍMICO E DE ESPECTROMETRIA
DE RAIOS GAMA DIRETO PARA DETERMINAÇÃO DA QUEIMA
DO ÓXIDO DE URÂNIO IRRADIADO**

Ieda Irma Lamas Cunha

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre em
Ciências" – Orientador Prof. Dr. Fausto Walter de Lima.
Apresentada e defendida em 18 de agosto de 1978, no
Instituto de Química da Universidade de São Paulo.**

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

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

INIS Categories and Descriptors

B11

U₃O₈

Fission products

Burnup

Solvent extraction

HDEHP

Gamma spectroscopy

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

SUMÁRIO

| | Página |
|---|--------|
| I – INTRODUÇÃO | 1 |
| II – CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A EXTRAÇÃO COM SOLVENTES E O AGENTE EXTRAENTE UTILIZADO | 9 |
| II.1 – Considerações Gerais Sobre a Extração com Solventes | 9 |
| II.1.a – Razão de Distribuição | 10 |
| II.1.b – Porcentagem de Extração | 10 |
| II.1.c – Processo de Extração | 11 |
| II.1.d – Escolha do Agente Extraente | 12 |
| II.1.e – Pré-equilíbrio das Fases | 12 |
| II.1.f – Retro-extração | 12 |
| II.2 – Considerações Gerais Sobre o Agente Extraente Utilizado | 12 |
| III – PARTE EXPERIMENTAL | 16 |
| PARTE I | |
| DETERMINAÇÃO DA QUEIMA DO ÓXIDO DE URÂNIO IRRADIADO PELO MÉTODO DESTRUTIVO | 16 |
| III.1 -- Equipamento e Vidraria | 16 |
| III.2 -- Reagentes | 16 |
| III.3 -- Soluções | 17 |
| III.4 -- Determinação da Porcentagem de Extração dos Radioisótopos ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{137}Cs em Função da Acidez da Fase Aquosa e Concentração do Reagente Orgânico | 17 |
| III.4.a – Estudo da Variação da Porcentagem de Extração dos Radioisótopos ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{137}Cs , em Função da Acidez da Fase Aquosa, Mantendo-se Constante e em 0,1 M a Concentração da Solução de HDEHP em Hexano | 18 |
| III.4.b – Estudo da Variação da Porcentagem de Extração dos Radioisótopos ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{137}Cs , em Função da Acidez da Fase Aquosa, Mantendo-se Constante e em 1,0 M a Concentração da Solução de HDEHP em Hexano | 20 |
| III.4.c – Estudo da Variação da Porcentagem de Extração dos Radioisótopos ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{137}Cs , em Função da Acidez da Fase Aquosa, Mantendo-se Constante e em 0,01 M a Concentração da Solução de HDEHP em Hexano | 22 |
| III.5 -- Determinação da Porcentagem de Extração dos Radioisótopos ^{144}Ce , ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{95}Zr e ^{95}Nb em Função da Acidez da Fase Aquosa, em Presença de Macro-Quantidade de Urânio | 24 |
| III.5.a – Estudo da Variação da Porcentagem de Extração dos Radioisótopos ^{144}Ce , ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{95}Zr e ^{95}Nb em Função da Acidez da Fase Aquosa, Mantendo-se Constante e em 0,1 M a Concentração de HDEHP em Hexano .. | 24 |

| | |
|--|----|
| III.5.b – Estudo da Variação da Porcentagem de Extração dos Radioisótopos ^{144}Ce , ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{95}Zr e ^{95}Nb em Função da Acidez da Fase Aquosa, Mantendo-se Constante e em 1,0 M a Concentração de HDEHP em Hexano . . . | 26 |
| III.6 – Estudo do Comportamento de ^{95}Zr e ^{95}Nb em uma coluna de Sílica-Gel | 27 |
| III.6.a – Retenção de ^{95}Zr e ^{95}Nb em uma coluna de Sílica-Gel | 28 |
| III.6.b – Reprodutibilidade de Retenção de ^{95}Zr e ^{95}Nb na Coluna de Sílica-Gel, e Estudo da Eluição dos Radioisótopos | 29 |
| III.6.c – Estudo da Influência da Variação da Altura de Coluna de Sílica-Gel na Retenção e Eluição de ^{95}Zr e ^{95}Nb | 32 |
| III.7 – Estudos Realizados para Verificar a Possibilidade de Separação entre os Radioisótopos ^{137}Cs e ^{106}Ru | 37 |
| III.7.a – Extração do Rutênio com HDEHP | 37 |
| III.7.b – Extração de ^{137}Cs com a Dipicrilamina | 39 |
| III.8 – Estudo da Variação da Porcentagem de Extração dos Radioisótopos ^{144}Ce , ^{106}Ru e ^{137}Cs em Função da Concentração do Reagente Orgânico, Mantendo-se Constante a Concentração de HNO_3 em 0,03M | 39 |
| III.9 – Esquema de Separação Proposto | 41 |
| III.10 – Separação dos Radioisótopos $^{141-144}\text{Ce}$, $^{103-106}\text{Ru}$, ^{137}Cs , ^{95}Zr e ^{95}Nb pelo Esquema Proposto | 43 |
| III.11 – Determinação da Queima do Óxido de Urânio Irradiado, pelo Método Destrutivo | 44 |

PARTE II

| | |
|---|----|
| III.1 – Determinação da Queima do Óxido de Urânio Irradiado, pelo Método Direto | 44 |
| IV – RESULTADOS | 45 |
| IV.1 – Separação dos Radioisótopos Escolhidos como Monitores para a Determinação da Queima de um Óxido de Urânio Irradiado | 45 |
| IV.2 – Considerações Sob a Recuperação e a Contaminação dos Radioisótopos em Estudo, Utilizando o Esquema de Separação Proposto | 53 |
| IV.2.a – Cério | 53 |
| IV.2.b – Rutênio | 53 |
| IV.2.c – Césio | 57 |
| IV.2.d – Zircônio | 58 |
| IV.2.e – Nióbio | 63 |
| IV.3 – Determinação da Queima do Óxido de Urânio, pelo Método Destrutivo, a Partir da Quantidade Formada de um ou mais Produtos de Fissão | 63 |
| IV.3.a – Características do Óxido de Urânio Irradiado | 67 |
| IV.3.b – Determinação da Atividade Absoluta dos Produtos de Fissão | 67 |
| IV.3.c – Decaimento Radioativo do Produto de Fissão Após a Irradiação | 67 |

| | |
|--|------------|
| IV.3.d – Decaimento do Produto de Fissão Durante a Irradiação | 68 |
| IV.3.e – Cálculo do Número de Átomos | 68 |
| IV.3.f – Cálculo do Número de Fissões (Ne) | 68 |
| IV.3.g – Cálculo da Queima do Óxido de Urânio Irradiado | 69 |
| IV.4 – Aplicação da Análise da Variância aos Valores da Queima Obtida com os Diferentes Monitores | 69 |
| IV.4.a – Porcentagem da Queima Calculada em Relação ao Número de Átomos de ^{235}U | 69 |
| IV.4.b – Porcentagem da Queima Calculada em Relação ao Número Inicial de Átomos Pesados | 81 |
| IV.4.c – Cálculo do Valor Médio da Queima de Óxido de Urânio Irradiado pelo Método Destrutivo, Quando Determinado em Relação ao Número Inicial de Átomos de ^{235}U | 81 |
| IV.4.d – Cálculo do Valor da Queima do Óxido de Urânio Irradiado, pelo Método Destrutivo, Quando Determinado em Relação ao Número Inicial de Átomos Pesados | 83 |
| IV.5 – Determinação da Queima do Óxido de Urânio Irradiado, pelo Método não Destrutivo, a Partir da Quantidade Formada de um ou mais Produtos de Fissão | 83 |
| IV.5.a – Comparação dos Espectros Obtidos com o Uso do Detector de NaI(Tl) e Ge-Li para a Amostra do Óxido de Urânio Irradiado | 83 |
| IV.5.b – Cálculo da Queima do Óxido de Urânio Irradiado pelo Método Direto, Sem Separação Química | 83 |
| IV.6 – Comparação dos Valores Obtidos para a Determinação da Queima pelos Métodos Destrutivo e não Destrutivo | 87 |
| V – DISCUSSÃO E CONCLUSÕES | 90 |
| V.1 – Esquema de Separação Proposto | 90 |
| V.1.a – Separação de ^{95}Zr e ^{95}Nb | 91 |
| V.1.b – Extração do Urânio | 91 |
| V.1.c – Extração do Cério | 92 |
| V.1.d – Rutênio | 93 |
| V.1.e – Extração do Césio | 93 |
| V.2 – Determinação da Queima de Óxido de Urânio Irradiado | 93 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 101 |

APLICAÇÃO DOS MÉTODOS RADIOQUÍMICO E DE ESPECTROMETRIA DE RAIOS GAMA DIRETO PARA DETERMINAÇÃO DA QUEIMA DO ÓXIDO DE URÂNIO IRRADIADO

Ieda Irma Lamas Cunha

RESUMO

O presente trabalho foi realizado com o objetivo de determinar a queima ocorrida em amostras de U_3O_8 (urânio natural) irradiado com nêutrons térmicos, usando como monitores os radioisótopos ^{144}Ce , ^{137}Cs , ^{103}Ru , ^{106}Ru e ^{95}Zr .

A determinação da queima foi feita usando-se o método destrutivo e o não destrutivo. Na determinação da queima pelo método não destrutivo empregou-se a técnica de espectrometria de raios gama, em que cada um dos radioisótopos mencionados foi contado em presença dos demais, com o uso de detector de Ge-Li. Na determinação da queima pelo método radioquímico cada um daqueles radioisótopos foi separado de mistura de produtos de fissão, antes de ser efetuada a sua contagem.

Foi empregada a técnica de extração com solvente para a separação radioquímica entre o urânio, cério, césio e rutênio, ao passo que para isolar zircônio e nióbio foi utilizada a adsorção em sílica-gel.

O agente extraente usado para isolar o césio foi a dipicrilamina e para a separação dos demais produtos de fissão foi usado o ácido di-(2-etil hexil) fosfórico (HDEHP).

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O termo queima é usado para expressar o grau de consumo do combustível nuclear, devido ao processo de fissão. A queima é um termo genérico, podendo ser calculada de várias maneiras, sendo que a forma particular para sua definição depende do método empregado para sua determinação e do parâmetro cuja variação com a queima está sendo estudado.

Nesse trabalho, a queima será definida⁽²⁴⁾, como:

$$\% \text{ Queima} = \frac{\text{número de fissões} \times 100}{\text{número inicial de átomos pesados}}$$

Os átomos pesados mencionados na definição de Maack⁽²⁴⁾ são átomos físseis mais férteis.

A queima de um combustível nuclear expressa em porcentagem, representa a porcentagem de átomos fissionados, relacionando o número de eventos fissão diretamente com o número de átomos pesados presente no combustível no início da irradiação.

Análises precisas da queima do combustível nuclear são essenciais para finalidades de pesquisa, operação do reator e para a determinação dos custos do ciclo do combustível nuclear.

Com o aumento do número de reatores nucleares, operando em todo o mundo, faz-se necessário um controle nacional ou internacional do conteúdo do material físsil residual dos elementos combustíveis irradiados. Esse objetivo é alcançado com a determinação da queima do combustível nuclear, pois ela permite conhecer quanto de material físsil resta ainda neste elemento, após um determinado período de irradiação.

A importância da determinação da queima está relacionada também com os estudos do desenvolvimento de combustíveis para reatores nucleares, uma vez que a queima está correlacionada com mudanças na estrutura e dimensões do combustível irradiado, na liberação ou migração dos produtos de fissão voláteis, que ocorrem durante a irradiação.

Durante a irradiação do combustível ocorrem muitas reações nucleares, resultando em uma mudança na quantidade do material físsil pela produção e consumo de núclídeos físseis e férteis e pelo aparecimento de quantidades consideráveis de produtos de fissão.

De várias reações nucleares que ocorrem em um reator, a reação de fissão produz praticamente toda a energia, de tal forma que as outras reações como fontes de energia, podem ser consideradas desprezíveis.

No combustível constituído por urânio natural ou enriquecido, há o desaparecimento do isótopo ^{235}U na proporção de 85% por fissão com nêutrons térmicos, e 15% por captura de nêutrons térmicos, formando o isótopo ^{236}U .

O isótopo ^{238}U , presente em maior abundância no urânio natural, pode sofrer fissão com nêutrons rápidos e capturar nêutrons térmicos ou epitérmicos, para dar origem ao ^{239}U que, com duas emissões sucessivas de partículas beta dá origem ao ^{239}Pu . Este pode ser fissionado com nêutrons térmicos e pode também capturar nêutrons para formar ^{240}Pu e ^{241}Pu que têm uma alta seção de choque para fissão com nêutrons térmicos⁽⁹⁾.

O esquema da Figura 1.1 mostra as reações em cadeia com nêutrons, dos núclídeos ^{235}U e ^{238}U .

Para determinação da queima têm sido usados diferentes métodos que, de modo geral, podem ser classificados em 4 tipos, a saber:

- I) Medida da quantidade formada de um ou mais produtos de fissão.
- II) Mudança na razão isotópica do combustível antes e depois da irradiação.
- III) Medida da diminuição do número de átomos pesados no combustível ocorrida durante a irradiação.
- IV) Medidas não destrutivas tais como espectrometria de raios gama, monitoração de fluxo integrado e calorimetria.

Uma vez que no presente trabalho a determinação da queima foi feita usando a medida da quantidade de alguns núclídeos produzidos no processo de fissão, serão tecidas considerações mais pormenorizadas sobre esse tipo de determinação.

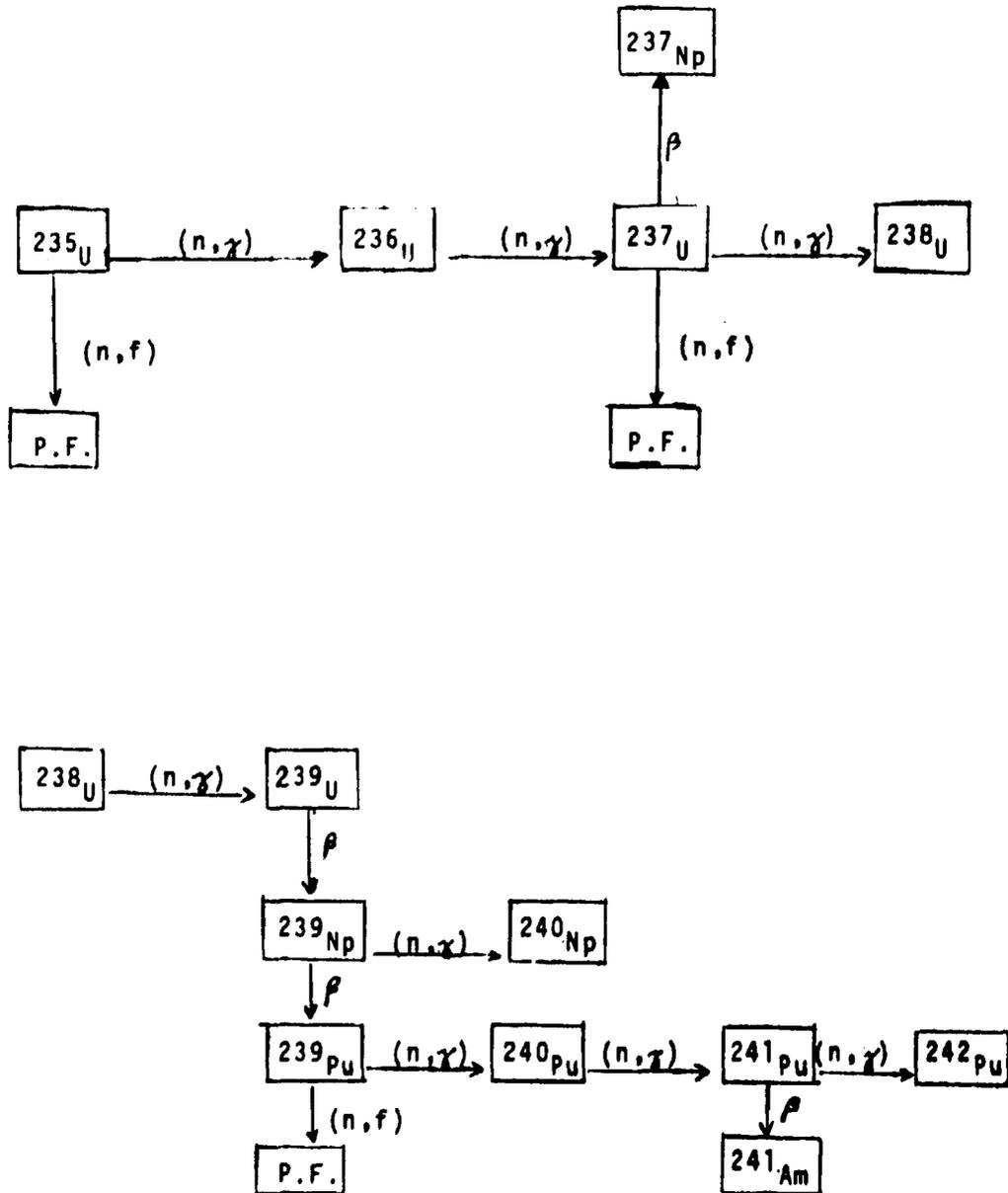


Figura 1.1 – Reações em Cada Cadeia com Nêutrons dos Nuclídeos ^{235}U e ^{238}U

I – MEDIDA DA QUANTIDADE FORMADA DE UM OU MAIS PRODUTOS DE FISSÃO

A amostra de combustível irradiada é dissolvida, sendo a seguir determinado o número de átomos do produto de fissão escolhido como monitor e o número de átomos dos elementos pesados após a irradiação.

Para cálculo da queima é empregada a expressão⁽²⁴⁾

$$\% \text{ Queima} = \frac{100 A/Y}{H + A/Y} \quad , \text{ onde}$$

A = número de átomos do produto de fissão usado como monitor.

Y = rendimento de fissão

H = número de átomos dos elementos pesados presente após a irradiação.

Para a determinação da queima por esse método, o número de átomos do produto de fissão é utilizado para determinar o número de fissões que ocorreram durante a irradiação do combustível. É necessário que o número de átomos do monitor presente no final da irradiação, seja diretamente proporcional ao número de fissões. Isto ocorrerá quando, durante a irradiação, os nuclídeos do produto de fissão usado como monitor não forem consumidos devido à captura de nêutrons.

Para irradiação com nêutrons térmicos, o problema de desaparecimento do produto de fissão por captura de nêutrons pode ser levado a um valor mínimo, selecionando um monitor cuja secção de choque de absorção de nêutrons seja pequena.

O uso desta técnica requer determinações precisas do número de átomos formado do produto de fissão escolhido como monitor, do número de átomos pesados presentes após o período de irradiação e requer o conhecimento de valores precisos dos rendimentos de fissão.

O método mais simples para medir o número de átomos de nuclídeos radioativos é a espectrometria de raios gama, que em muitos casos pode ser aplicada sem se proceder à separações químicas. Para obter o número de átomos do nuclídeo radioativo formado na fissão, a partir das medidas de radioatividade, é necessário o conhecimento exato da constante de decaimento do radioisótopo e também do histórico da irradiação, para que se possa calcular a correção devida ao decaimento radioativo do nuclídeo considerado.

A falta de conhecimento exato do esquema de decaimento do nuclídeo escolhido como monitor e também do valor da secção de choque de captura de nêutrons do nuclídeo, constituem fontes de erro para a determinação da queima, quando é utilizado um produto de fissão radioativo como monitor.

O conhecimento de valores exatos para o rendimento de fissão é da mais alta importância para uma determinação exata da queima do combustível.

A situação é mais complicada quando o produto de fissão usado como monitor é formado pela fissão de dois ou mais nuclídeos físeis, por exemplo ^{235}U e ^{239}Pu . Neste caso é necessário selecionar um produto de fissão cujo rendimento de fissão seja independente do nuclídeo fissionável e também do espectro de energia dos nêutrons.

O problema de migração do produto de fissão (monitor), também deve ser examinado. Isto se aplica particularmente aos produtos de fissão gasosos, e para os outros elementos voláteis, como por

exemplo, iodo, césio e bário, sendo que esse fenômeno depende da temperatura, características estruturais do elemento combustível e do período de irradiação do combustível.

Foi mostrado⁽³⁰⁾ que o zircônio e os lantanídeos praticamente não migram relativamente ao urânio e plutônio durante a irradiação.

Para servir como monitor para a determinação da queima, um produto de fissão deve apresentar as seguintes características:

- 1) O nuclídeo deve ter um alto rendimento de fissão, que deve ser independente do nuclídeo fssil e da energia dos nêutrons.
- 2) O nuclídeo deve ter meia vida longa ou ser estável (devendo ser curta a meia vida do(s) seu(s) precursor(es)), e deve apresentar um esquema de decaimento bem conhecido, um comportamento químico simples de tal forma que possa ser separado do combustível irradiado, quantitativamente e sob a forma pura.
- 3) Deve apresentar secção de choque baixa para captura de nêutrons e formação de cadeias adjacentes.
- 4) Não deve ser um constituinte do combustível não irradiado.
- 5) Deve apresentar nenhuma ou baixa migração (incluindo seus precursores) no combustível.

Os produtos de fissão mais utilizados como monitores para a determinação da queima, são os isótopos estáveis do molibdênio e do neodímio, e os radioisótopos ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{144}Ce , ^{95}Zr e ^{106}Ru . Dentre os radioisótopos citados, o ^{137}Cs é o mais adequado para as determinações da queima do combustível, porque apresenta um esquema de decaimento bem conhecido, baixa secção de choque para captura de nêutrons, meia vida longa e rendimento de fissão alto que não depende do isótopo fssil ou do espectro de energia dos nêutrons.

Os possíveis erros na determinação do número de átomos do ^{137}Cs , são devidos aos fatores seguintes:

1) Interferência do ^{134}Cs

O radioisótopo ^{134}Cs só se torna uma séria interferência quando se utiliza um detector de NaI(Tl), que não tem resolução suficiente para discriminar as energias dos raios gama dos isótopos ^{137}Cs (662 keV) e ^{134}Cs (605 e 796 keV).

2) Volatilização do Césio

Nos combustíveis nucleares, pode ocorrer a migração do ^{137}Xe (precursor do ^{137}Cs), inclusive para fora do combustível, provocando uma distribuição não uniforme do césio no combustível.

Essa migração não é devida somente ao seu precursor gasoso, mas também à volatilização do próprio césio (o ponto de ebulição do césio metálico é 670°C). O óxido de césio que pode ser formado no combustível não é estável, em reatores de alta temperatura, e se dissocia entre 360 – 400°C gerando o oxigênio e césio.

A ocorrência de migração do produto de fissão formado constitui um problema quando se determina a queima do elemento combustível, utilizando-se amostras correspondentes a apenas algumas

regiões deste, porque devido à migração pode-se ter uma distribuição não uniforme do monitor e portanto o valor determinado da queima não será representativo para o combustível todo.

Nas condições de irradiação do reator do Instituto de Energia Atômica não existe esse problema de migração do cézio, porque a temperatura de irradiação não passa de 200° C.

3) Consumo de Produto de Fissão por Captura de Nêutrons

Esta não é uma fonte importante de erro quando se usa o ^{137}Cs como monitor. Pode-se citar⁽³⁰⁾ que o erro devido a esta causa sómente se torna importante (erro 1%) para os produtos de fissão com uma secção de choque de absorção de nêutrons de 150 mb quando se tem uma queima de 4%, ou para valores de queima mais baixos e para secções de choque mais altas.

A secção de choque para captura de nêutrons para o ^{137}Cs , é $0,110 + 0,033 \text{ barns}^{(31)}$.

A escolha dos outros radioisótopos ^{95}Zr , ^{103}Ru , ^{106}Ru , e ^{144}Ce , como monitores para a determinação da queima foi feita levando-se em consideração que:

- 1) As propriedades químicas do ^{144}Ce , juntamente com sua meia vida longa, faz com que seja um nuclídeo adequado para a determinação da queima.
- 2) Não são voláteis mesmo em reatores de alta temperatura e assim sendo devem permanecer associados aos átomos de urânio que lhes dão origem.
- 3) O consumo desses radioisótopos por captura de nêutrons e por formação de cadeias de massa adjacentes, pode ser considerado desprezível com base nos valores de suas secções de choque para captura de nêutrons.

Quando o produto de fissão, escolhido como monitor para a determinação da queima, é estável, fica eliminada a falta da exatidão por não ser necessário o conhecimento das constantes de decaimento, dos esquemas de decaimento e o histórico da irradiação do elemento combustível.

A porcentagem total de átomos fissionados é calculada pela relação entre o número total de fissões ocorridas no combustível e o número total de átomos pesados presente no combustível, no início da irradiação.

A técnica a ser adotada para a determinação do produto de fissão estável pode ser, por exemplo, a espectrometria de massa com diluição isotópica, que requer a escolha de padrões isotópicos para os elementos considerados e um procedimento químico, para a separação dos nuclídeos, relativamente complexo.

Dos muitos nuclídeos estáveis formados na fissão, sómente ^{99}Mo e ^{148}Nd satisfazem à maioria dos requisitos necessários a um bom monitor para determinação da queima.

Não se pode empregar ^{99}Mo para a determinação da queima ocorrida em reatores de alta temperatura, devido à possibilidade de formação de complexos com o rutênio, ródio e paládio formando inclusões no óxido da matriz. Esses óxidos que constituem as inclusões não sómente migram no combustível como também são extremamente difíceis de dissolver.

O produto de fissão estável ^{148}Nd , que tem um rendimento de fissão semelhante tanto para ^{235}U como para ^{239}Pu , demonstrou ser um bom monitor para determinação da queima, para vários tipos de combustíveis⁽⁴⁾.

Como os produtos de fissão estáveis podem ocorrer na própria constituição dos elementos combustíveis, o teor do produto de fissão que é usado como monitor de queima, presente no combustível e envolvente, deve ser desprezível em relação à quantidade produzida na fissão.

II – MUDANÇA NA RAZÃO ISOTÓPICA DO COMBUSTÍVEL

A mudança na razão isotópica do combustível pode ser usada para a determinação da queima⁽²⁴⁾.

Quando o combustível é irradiado, há mudanças na composição isotópica do núcleo fissionável, resultantes da fissão e da captura de nêutrons. A partir dessas mudanças, pode-se deduzir o número de fissões que ocorreram, sendo a relação básica de cálculo, a seguinte⁽²⁴⁾.

$$F_5 = N_8^o [(R_{5/8}^o - R_{5/8}) - (R_{6/8} - R_{6/8}^o)] \quad \text{onde}$$

F_5 = Porcentagem de átomos fissionados.

N_8^o = Porcentagem atômica do ^{238}U , no combustível antes da irradiação.

$R_{5/8}$ = Razão de átomos de ^{236}U e ^{238}U no combustível antes da irradiação.

$R_{6/8}^o$ = Razão de átomos de ^{236}U e ^{238}U no combustível antes da irradiação.

$R_{6/8}$ e $R_{5/8}$ = Razão de átomos de ^{235}U e ^{238}U , e razão de átomos de ^{235}U e ^{238}U no combustível após a irradiação, respectivamente.

O uso dessa relação não é recomendado para a determinação de baixos valores de queima e sim quando mais do que 10% de ^{235}U foi consumido.

III – MEDIDA DA DIMINUIÇÃO DO NÚMERO DE ÁTOMOS PESADOS NO COMBUSTÍVEL, OCORRIDA DURANTE A IRRADIAÇÃO

Quando se usa esta técnica o número de fissões é estabelecido subtraindo-se o número medido de átomos pesados presente em um combustível irradiado, do número de átomos pesados presente no combustível não irradiado⁽²⁴⁾.

As contagens nucleares não são envolvidas, porém é difícil conseguir amostras do combustível, antes e após a irradiação, com pesos equivalentes.

Esta técnica é muito questionável quando aplicada para a determinação de baixa porcentagem de queima ou seja quando o número de fissões é muito pequeno (usualmente menor que 10%) relativamente ao número total de átomos pesados. Esse método é indicado para combustíveis altamente enriquecidos e para altos valores de queima.

IV – ANÁLISE NÃO DESTRUTIVA

Muitos métodos têm sido usados ou propostos para a determinação não destrutiva da queima

em amostras irradiadas. Como exemplo, podem ser citadas as determinações que lançam mão da técnica de espectrometria de raios gama, de análise por ativação e também o método calorimétrico.

No presente trabalho foi utilizada a técnica de espectrometria de raios gama para determinação da quantidade de átomos formados dos monitores usados. Por este motivo dar-se-á nesta apresentação maior ênfase a esta técnica.

As determinações não destrutivas baseadas nas medidas da radioatividade correspondente aos raios gama dos produtos de fissão, oferecem vantagens nos seguintes aspectos:

- 1) Não requerem destruição do combustível.
- 2) Permitem um controle rápido no valor da queima, porque dispensam todos os procedimentos de separações radioquímicas que são necessários nos métodos destrutivos.

Essa técnica é muito utilizada quando a análise destrutiva não é possível. Isto ocorre, por exemplo, quando é necessário um exame intermediário da amostra irradiada antes da sua reposição no reator.

Nos últimos anos os detetores de Ge-Li tem sido amplamente utilizados nas determinações não destrutivas uma vez que sua excelente resolução permite separação de foto-picos que não podem ser resolvidos quando são usados detetores de NaI(Tl). Isto tem importantes implicações na determinação da queima por métodos não destrutivos. Se a radioatividade dos vários produtos de fissão pode ser medida, é possível determinar a queima usando-se produtos de fissão com meias vidas diferentes.

A atividade gama dos núclídeos radioativos produzidos na fissão é proporcional ao número de fissões nucleares. O bom êxito da aplicação dessa técnica requer o conhecimento de⁽²⁴⁾:

- 1) histórico da irradiação
- 2) meia vida do produto de fissão utilizado como monitor
- 3) características de transmissão da radiação gama.
- 4) eficiência do detetor (ou determinação da atividade absoluta de padrões)
- 5) rendimento de fissão no núclídeo utilizado como monitor.

Não existe nenhum núclídeo que satisfaça a todas as condições ao mesmo tempo, como também não existe nenhum método simples para a determinação da queima. A solução do problema depende das circunstâncias específicas, incluindo não somente os parâmetros da composição do combustível e condições de irradiação, mas também da exatidão requerida para os resultados.

O presente trabalho tem como objetivo comparar os resultados obtidos para a determinação da queima, utilizando o método destrutivo e o não destrutivo, usando como monitores os radioisótopos ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{137}Cs , ^{95}Zr , ^{95}Nb e ^{106}Ru .

Existe na literatura um grande número de trabalhos sobre a determinação da queima descrevendo o uso de detetor de Ge-Li para essa determinação, dentre os quais podem ser citados os apresentados por Bulovic⁽⁵⁾, Forsyth e Ronqvist⁽¹⁰⁾ e Forsyth et alii⁽¹¹⁾.

Devido à alta resolução destes detetores é possível determinar, na maioria dos casos, o valor da queima em um combustível sem que haja a necessidade de um processamento químico.

O procedimento empregado no presente trabalho para a determinação da queima em uma

amostra de óxido de urânio irradiado, pelo método não destrutivo, baseou-se nos estudos apresentados por Bulovic⁽⁵⁾ que determinou a queima ocorrida em amostras de óxido de urânio irradiado, usando como monitores os radionuclídeos ^{95}Zr , ^{103}Ru , ^{137}Cs , ^{140}Ba e ^{144}Ce .

Para a determinação da queima pelo método destrutivo foi utilizado um método radioquímico usando a técnica de extração com solventes e adsorção na coluna de sílica-gel em que, da mistura de produtos de fissão, foi separado cada um dos radionuclídeos que serviu como monitor para a determinação da queima.

Usando a técnica destrutiva, Cornelis et alii⁽⁶⁾ procederam à separação química dos produtos de fissão emissores de radiação gama, por meio de extrações líquido-líquido, separando-os em diferentes grupos, seguida por determinação quantitativa por meio da técnica de espectrometria de raios gama.

A determinação do ^{235}U é feita por intermédio do produto de fissão ^{140}Ba , que tem meia vida curta, e não está presente no combustível quando se determina a queima.

Krtić et alii⁽¹⁶⁾ determinaram a queima de um combustível nuclear, por métodos radioquímicos, utilizando como monitores, os radionuclídeos ^{137}Cs , ^{144}Ce e ^{95}Zr . Estes autores obtiveram a separação do cério dos demais produtos de fissão, extraíndo-o com solução de dipicrilaminato de lítio em nitrobenzeno e utilizaram a técnica de cromatografia de extração para isolar o cério. Para a separação do zircônio utilizaram como agente extraente o ácido di-(2-etil hexil) fosfórico e determinaram a atividade gama dos radionuclídeos, utilizando um detector de Ge-Li. Para a análise do urânio, foi utilizado o método colorimétrico, com o di benzoil-metano.

Terzaghi et alii⁽³⁶⁾ apresentaram uma comparação dos resultados obtidos para a determinação da queima usando os métodos destrutivo e não destrutivo, utilizando como monitor o ^{137}Cs . Este autor concluiu que a análise direta por espectrometria de raios gama com um detector de Ge-Li, nas soluções dos produtos de fissão, apresenta os resultados em bom acordo com aqueles obtidos usando o método de separação radioquímica.

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A EXTRAÇÃO COM SOLVENTES E O AGENTE EXTRAENTE UTILIZADO

Para a determinação da queima usando-se o método radioquímico, utilizou-se a técnica de extração com solventes para se estabelecer um esquema de separação para os radionuclídeos escolhidos como monitores, sendo que esta separação está baseada nos estudos da variação da razão de distribuição de cada um dos radionuclídeos em função da acidez de fase aquosa e concentração de reagente orgânico.

Neste capítulo serão feitas algumas considerações teóricas relativas à extração com solventes, sendo examinados somente os fundamentos teóricos que estão relacionados com o trabalho prático.

Serão feitas também considerações relativas ao agente extrator utilizado, o ácido di-(2-etil hexil) fosfórico).

II.1 – Considerações Gerais Sobre a Extração com Solventes

A tecnologia de extração progrediu, entre outros motivos, em vista da necessidade de se obter

urânio, como combustível nuclear, com alto grau de pureza em relação a todas as outras substâncias absorvedoras de nêutrons. Se essas substâncias não forem removidas, elas causarão envenenamento do combustível nuclear em tal extensão que a operação do reator e a produção de energia torna-se um processo não-econômico.

A extração com solventes é um método de separação comumente utilizado para separar materiais ffsseis dos férteis, separar os produtos de fissão e para purificar radioisótopos de meia vida curta e que exigem separações rápidas. É particularmente usada quando se necessita de um alto grau de pureza ou quando se precisa separar metais com propriedades muito similares.

Uma característica importante da técnica de extração com solventes, é que enquanto a maioria das operações químicas resultam em uma diluição dos materiais a serem separados, a extração com solventes é utilizada para concentrar a substância de interesse.

II.1.a – Razão de Distribuição

Quando uma solução aquosa de um componente metálico está em equilíbrio com um solvente orgânico, praticamente imiscível com a fase aquosa, o componente metálico poderá se distribuir entre as duas fases, e a distribuição pode ser caracterizada pela razão de distribuição, definida como:

$$D = \frac{\text{concentração total metal fase orgânica}}{\text{concentração total metal fase aquosa}}$$

Os principais fatores que afetam a razão de distribuição são:

- 1 – elemento sendo extraído
- 2 – natureza do solvente
- 3 – potencial óxido-redução do metal
- 4 – concentração do agente complexante
- 5 – concentração do agente salino
- 6 – acidez da fase aquosa

III.1.b – Porcentagem de Extração

Do ponto de vista analítico tem grande importância a porcentagem de extração e que representa a porcentagem de quantidade total do metal que está presente na fase orgânica. A porcentagem de extração está relacionada com a razão de distribuição D, de acordo com a equação.

$$\% E = \frac{100 D}{D + \frac{V_a}{V_o}}$$

onde:

% E = Porcentagem de Extração

D = Razão de distribuição

V_a e V_o representam os volumes das fases aquosa e orgânica, respectivamente.

11.1.c – Processo de Extração

Seja M um íon metálico com carga + n, que reage com uma molécula do agente orgânico HA, dando um quelato metálico, sem carga, MA_n . A extração ocorre de acordo com os seguintes passos (os índices o e a indicam as fases orgânica e aquosa, respectivamente).



Essas equações correspondem aos equilíbrios:

equação 11.1 – distribuição da molécula do agente orgânico entre a fase orgânica (o) e aquosa (a)

equação 11.2 – dissociação do reagente orgânico na fase aquosa

equação 11.3 – formação da molécula do complexo na fase aquosa

equação 11.4 – distribuição da molécula do complexo formado entre as duas fases.

Entretanto é possível estudar a extração como um processo completo, envolvendo as espécies predominantes em cada uma das fases e que são íons M^{+n} e H^+ na fase aquosa e as espécies não ionizadas HA e MA_n na fase orgânica.

A extração pode ser representada pela equação global:



A constante de extração, K, é definida como:

$$K = \frac{[MA_n]_o [H^+]_a^n}{[HA]_o^n [M^{+n}]_a} \quad \text{ou seja} \quad K = \frac{D [H^+]_a^n}{[HA]_o^n} \quad (11.6)$$

A equação 11.6 mostra que a distribuição do metal entre as duas fases é uma função de concentração do reagente orgânico e do pH.

A razão de distribuição do metal aumenta com o aumento da concentração do reagente orgânico, sendo que o uso de alta concentração do reagente orgânico é vantajoso especialmente para a extração de metais que são facilmente hidrolizáveis. O limite superior dessa concentração é estabelecido pela solubilidade do reagente no diluente usado e pelo método empregado para a determinação dos complexos formados, enquanto que o limite inferior de concentração é limitado pela possibilidade de formação de hidroxocomplexos não estáveis.

A equação 11.6 mostra que mantendo-se constante a concentração do agente extraente na fase orgânica, a distribuição do metal entre as duas fases é uma função do pH.

11.1.d – Escolha do Agente Extraente

A escolha de um agente extraente depende da:

- 1 – seletividade do solvente para o soluto de interesse.
- 2 – facilidade com que o soluto seja retro-extraído.
- 3 – estabilidade na presença de agentes químicos usados no processo e estabilidade à radiação (quando se trabalha com materiais radioativos).
- 4 – imiscibilidade com a fase aquosa, para reduzir as perdas devidas à solubilidade.
- 5 – tensão superficial, viscosidade, densidade, sendo essas propriedades físicas importantes na separação das fases.
- 6 – dados quanto à segurança: volatilidade, inflamabilidade e toxidez.

11.1.e – Pré-Equilíbrio das Fases

A fim de impedir que ocorra uma variação no volume das fases aquosa e orgânica e também a passagem da fase aquosa para a fase orgânica arrastando o soluto, torna-se necessário fazer-se uma "saturação mútua" das fases (pré-equilíbrio) antes de se levar a efeito a extração de qualquer dos radioisótopos.

11.1.f – Retro-Extração

O soluto tem sido extraído para a fase orgânica, a etapa seguinte constitui na determinação de sua concentração na fase orgânica sendo que o procedimento para a retro-extração depende da natureza da espécie extraível e do solvente orgânico utilizado.

Um método muito utilizado para a retro-extração do soluto baseia-se na variação do estado de valência de certos elementos extraídos para a fase orgânica, com a destruição do complexo extraível.

O processo industrial para a separação do urânio e plutônio entre si e dos produtos de fissão está baseado nesses princípios.

11.2 – Considerações Gerais sobre o Agente Extraente Utilizado

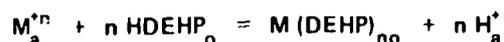
Neste trabalho procurou-se isolar cada um dos radioisótopos de interesse, presentes na solução

o nitrato de urânio obtida pela dissolução de U_3O_8 irradiado, usando-se a técnica de extração líquido-líquido, e sendo que o agente extraente utilizado foi o ácido di-(2-etil hexil) fosfórico, usualmente abreviado como HDEHP.

O tipo básico de extração líquido-líquido utilizado no presente trabalho foi o "Batch-extraction", em que um dado volume de solução é posto em contacto com um dado volume de solvente, até que o equilíbrio seja atingido, após o que as duas fases são separadas. Esse procedimento de extração é o mais simples possível e o mais usado para separações analíticas.

O ácido di-(2-etil hexil fosfórico) é um poderoso agente extraente, sendo que para uma dada acidez, HDEHP extrai mais fortemente as espécies penta e tetra valentes tais como Zr, Nb, Ce(IV), Pu(IV). As extrações para os trivalentes usualmente diminuem em valores correspondentes a potências de dez, enquanto que as espécies di e monovalentes são extraídas somente em baixa acidez, sendo exceção os íons urânio e similares.

O HDEHP extrai urânio e outros átomos⁽³⁾ por troca iônica entre íon metálico extraído e o hidrogênio ácido do reagente. O HDEHP geralmente apresenta-se como um dímero e usualmente extrai o metal como segue:



Peppard e colaboradores⁽²⁸⁾ verificaram que a razão de distribuição dos lantanídeos trivalentes e actinídeos quando se usa HDEHP é diretamente proporcional à terceira potência em relação à concentração do reagente orgânico e inversamente proporcional à terceira potência de concentração do ácido mineral.

Scadden e Ballou⁽³⁴⁾ foram os primeiros a usar um éster ácido do ácido orto-fosfórico para a extração seletiva do íon do grupo lantanídico dos membros de número atômico mais baixo e para separar zircônio de nióbio.

Nos anos recentes Peppard e colaboradores⁽²⁸⁾ estudaram a aplicação de um grande número de alquil-ésteres dos ácidos fosfóricos e fosfônicos para usos em separações radioquímicas. Um desses ésteres o HDEHP, tem sido aplicado com sucesso para separações dos elementos lantanídicos e actinídicos entre si e para outras separações químicas.

Krtil e colaboradores⁽¹⁶⁾ usam o HDEHP na determinação de cério em uma mistura de produtos de fissão. A extração do cério se dá em condições tais que o rendimento de extração e a sua retro-extração são quantitativos (> 99%) e o produto obtido depois da retro-extração é radioquimicamente puro.

Peppard e colaboradores⁽²⁸⁾ purificaram ^{144}Ce em relação ao seu descendente ^{144}Pr e em relação a outros lantanídeos. Cério é oxidado ao estado tetravalente e mostra ser preferencialmente extraído de uma solução aquosa (HNO_3 10M) para uma fase orgânica constituída por 0,75 M ou 0,30 M de HDEHP em n-pentano. Neste sistema, a relação entre as razões de distribuição de Ce(IV) e Ce(III) é maior que 10^6 .

Healy⁽¹²⁾ utiliza o método da extração com solventes para separar vários constituintes do combustível nuclear irradiado empregando o HDEHP como agente extrator. Os radioisótopos presentes no combustível são separados em diversos grupos, de acordo com a diferença de sua extractabilidade com o HDEHP em relação a diferentes cargas de íons.

Healy não procede à extração de rutênio com HDEHP porque como este pode estar presente no combustível em vários estados de oxidação, o seu comportamento na extração é imprevisível.

Para evitar a extração do rutênio, a acidez da fase aquosa deve ser mantida baixa ($\text{HN}(\text{O}_3)$, 0,01M) e para que ocorra a extração das terras raras a concentração de HDEHP deve ser alta (1,5M HDEHP, em hexano). Nestas condições os radioisótopos do rutênio e do cério permanecem na fase aquosa, enquanto que as terras raras, zircônio e nióbio são extraídos para a fase orgânica.

A retro-extração do cério é feita com a adição de um ácido contendo água oxigenada que atuando como redutor para o cério, destrói o complexo extraível, enquanto que zircônio e nióbio permanecem na fase orgânica.

Para separar o rutênio e cério, Healy⁽¹²⁾ leva em conta que o cério pode ser removido de uma fase aquosa alcalina contendo rutênio, por uma simples extração com solução de dipicrilamina em nitrobenzeno.

Na proposição de um esquema de separação para poder isolar os radioisótopos ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{95}Zr e ^{95}Nb entre si e do urânio, pensou-se inicialmente em usar apenas a técnica de extração com solventes, utilizando o HDEHP como agente extrator. O primeiro passo seria a complexação de urânio, ^{95}Zr e ^{95}Nb , separando-os dos demais radioisótopos, sendo que a fase aquosa deveria conter água oxigenada como agente redutor para o cério, para impedir a sua complexação nesta etapa de extração do urânio. Porém, com a presença da água oxigenada há a formação de complexo de nióbio com a água oxigenada e este complexo não é extraído quantitativamente com o urânio, sendo que se distribui por todos os passos do esquema de separação, contaminando todos os demais radioisótopos. Em vista disso, primeiro percolou-se a solução de nitrato de urânio em uma coluna de sílica-gel, retendo os radioisótopos ^{95}Zr e ^{95}Nb , enquanto que os demais radioisótopos não são retidos na coluna. Esse procedimento é muito utilizado no reprocessamento de combustíveis nucleares, para purificar urânio de zircônio e nióbio⁽¹³⁾.

A seguir procedeu-se à separação de urânio dos demais produtos de fissão, utilizando o HDEHP, tendo o cuidado de adicionar água oxigenada à fase aquosa que reduzindo o cério impede a sua extração, quando a acidez da fase aquosa é mantida alta. Esse solvente também foi usado por Becker e La Fleur⁽¹⁸⁾ e Qureshi e colaboradores⁽²⁹⁾ para separar urânio de muitos elementos entre os quais algumas terras raras como La, Ce III, Pr, Eu, Tb, que são pouco extraídos em meio nítrico de 5 a 9 M, enquanto que urânio é quantitativamente extraído pelo HDEHP, em aproximadamente dez segundos, de soluções de ácido nítrico de 1-10 M.

Para a extração do cério com HDEHP, separando-o do rutênio e cério, levou-se em conta que com a diminuição da acidez da fase aquosa para 0,03 M, Ce III é complexado com o HDEHP, deixando rutênio e cério na fase aquosa.

No presente trabalho foram feitos muitos estudos para verificar a possibilidade de extrair rutênio com o agente extraente HDEHP. Devido ao fato de o rutênio poder existir sob um grande número de diferentes espécies químicas, quando se dissolve o nitrato de urânio com ácido nítrico, o produto de fissão rutênio não segue um comportamento definido nas operações químicas. Como não se consegue a sua extração quantitativa o rutênio se distribui por todos os passos do esquema de separação, contaminando todos os radioisótopos. Em vista disso, em vez de tentar extrair o rutênio, procedeu-se à separação de rutênio e cério, extraído este último com a dipicrilamina, baseando-se no trabalho apresentado por Healy⁽¹²⁾.

A proposição do esquema de separação do presente trabalho, Figura II.1 foi feita baseando-se nos resultados obtidos nos estudos da variação da porcentagem de extração dos radioisótopos ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{95}Zr e ^{95}Nb em função da acidez da fase aquosa e concentração do reagente orgânico, utilizando como agente extraente o HDEHP. Foi feito, também, um estudo para determinar as condições de retenção e eluição seletiva de zircônio e nióbio na coluna de sílica-gel, empregando-se para tal soluções-cargas de diferentes composições e vários eluentes.

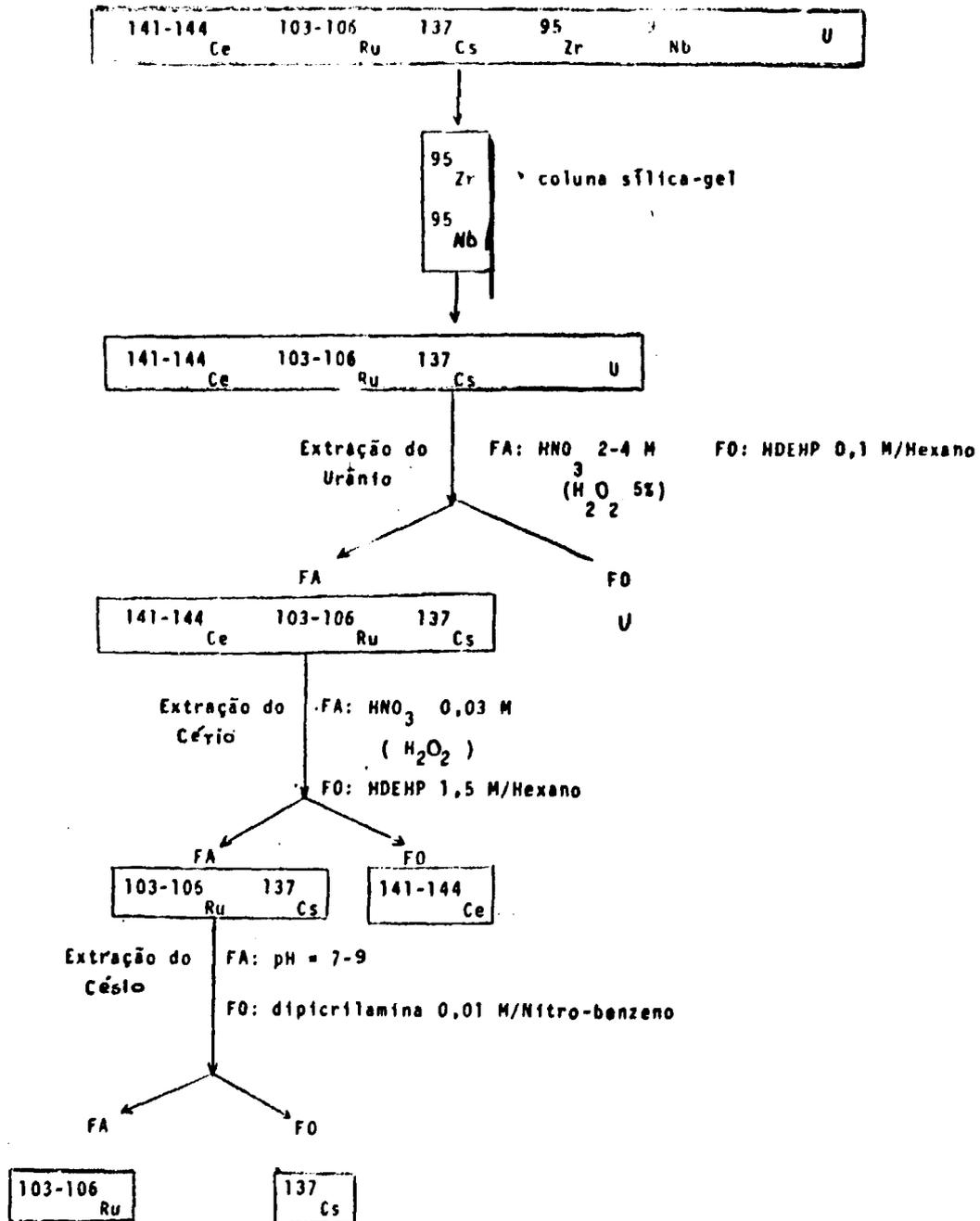


Figura 2.1 – Esquema de Separação

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo foi dividido em duas partes. Na primeira parte será feito um estudo da determinação da queima pelo método com separação química em que se procurará isolar cada um dos radioisótopos $^{141-144}\text{Ce}$, $^{103-106}\text{Ru}$, ^{137}Cs , ^{95}Zr e ^{95}Nb . Para essa separação será utilizada a técnica de extração com solventes, utilizando como agente extrator o ácido di-(2-etil hexil) fosfórico e uma coluna de sílica-gel.

Na segunda parte a determinação da queima do óxido de urânio irradiado será feita pelo método direto, em que todos os radioisótopos escolhidos como monitores serão contados ao mesmo tempo, empregando-se para tal um detector de Ge-Li.

PARTE I

DETERMINAÇÃO DA QUEIMA DO ÓXIDO DE URÂNIO IRRADIADO PELO MÉTODO DESTRUTIVO

III.1 – Equipamento e Vidraria

Além do equipamento e vidraria comuns de um laboratório químico, foram ainda utilizados:

- a) banho de água com temperatura controlada a $\pm 1^\circ\text{C}$ dotado de agitação mecânica.
- b) medidor de pH, Marca Hellig, tipo 7-60, com escala de leitura de 0,01 unidades de pH.
- c) espectrômetro de raios gama de 400 canais, TMC, modelo 406-2 acoplado a um cristal de cintilação NaI(Tl) (Harshaw) tipo poço de 7,5 x 7,5 centímetros.
- d) espectrômetro de raios gama da Hewlett – Packard, 4096 canais, acoplado a um detector de Ge-Li (Ortec), cujo volume ativo é $25,6\text{ cm}^3$, e a resolução é 2,6 para o fotopico do ^{60}Co de 1332 kev.
- e) computador Hewlett-Packard, 2100 A, 18K, acoplado ao analisador de raios gama. Para a análise dos produtos de fissão utilizou-se o programa "FALA" em linguagem "Basic", desenvolvido por Lima e Atalla⁽²⁰⁾. O programa fornece como saída: o número de cada canal onde se encontra um foto-pico e a energia correspondente; calcula também a área dos foto-picos e o desvio padrão correspondente. No cálculo da área já está incluída a correção para o tempo morto, feita por meio de um pulsador ligado ao sistema.

III.2 – Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico. A seguir estão listados todos os reagentes usados com as respectivas procedências:

- a) ácido clorídrico, C. Erba.
- b) hidróxido de sódio, C. Erba.
- c) n-Hexano – May & Baker Laboratory Chemicals.
- d) água oxigenada a 30%, C. Erba.
- e) óxido de urânio (U_3O_8 de pureza nuclear fornecido pelo Centro de Engenharia Química)
- f) ácido di-(2-etil hexil) fosfórico (HDEHP) – Consolidated Midland Corporation.
- g) ácido fluorídrico, C. Erba.
- h) ácido nítrico, C. Erba.
- i) resina – sílica-gel 0,05 - 0,20mm., E. Merck.
- j) dipicrilamina, E. Merck.
- k) nitrobenzeno, C. Erba.
- l) bromato de potássio – Baker and Anderson.

III.3 – Soluções

Para o preparo das soluções utilizadas na extração dos radioisótopos em estudo, o solvente orgânico foi previamente pré-equilibrado com a fase aquosa, isenta do radioisótopo a ser extraído, a fim de impedir que a presença de uma das fases do sistema modificasse os parâmetros da outra pelo contato mútuo.

Foram preparadas soluções de HDLHP 1,0 M, e as soluções 0,10 e 0,010 M foram preparadas por diluições adequadas.

III.4 – Determinação da Porcentagem de Extração dos Radioisótopos ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{137}Cs em Função da Acidez da Fase Aquosa e Concentração do Reagente Orgânico

Com a finalidade de saber quais as melhores condições para a separação de ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{137}Cs , que serão usados como monitores para a determinação da queima usando-se o método radioquímico, foi feito o estudo da variação da porcentagem de extração de cada um dos radioisótopos considerados em função da acidez da fase aquosa e concentração do reagente orgânico.

Irradiação da Amostra

Uma mistura de produtos de fissão foi obtida pela irradiação de aproximadamente 3g de U_3O_8 (pastilha) por 97,55 horas, resfriados por 88 dias e dissolvidos com HNO_3 4 molar. Diluiu-se a solução a 25 ml

Extração de Urânio

A fim de separar a maior parte do urânio presente fez-se uma extração prévia do urânio com

HDEHP, sendo as condições experimentais para essa separação baseadas no trabalho de Blake⁽³⁾. Nestas condições, tem-se também a extração de zircônio e nióbio para a fase orgânica; por isto, neste item não é estudada a distribuição desses isótopos.

Usou-se como diluente do HDEHP o hexano.

A fase orgânica constituiu-se de 80 ml de uma solução de HDEHP 0,1 M em hexano e a fase aquosa foi constituída por 5 ml de nitrato de urânio, cuja acidez final em ácido nítrico foi 1,0 M.

Procedeu-se à extração. Separaram-se as duas fases que foram diluídas: a fase orgânica a 100 ml e a fase aquosa a 25 ml. Estas são as soluções estoques para os experimentos futuros. Os radioisótopos ^{95}Zr e ^{95}Nb e o urânio foram totalmente extraídos para a fase orgânica, enquanto que os demais radioisótopos presentes na mistura de produtos de fissão permaneceram na fase aquosa.

Na fase aquosa obtida conforme descrito acima será estudada a separação dos radioisótopos ^{144}Ce , ^{103}Ru , e ^{137}Cs , e na fase orgânica será estudada a separação do ^{95}Zr e ^{95}Nb do urânio, possivelmente utilizando-se eluentes seletivos para urânio, ^{95}Zr e ^{95}Nb .

III.4.a – Estudo da Variação da Porcentagem de Extração dos Radioisótopos ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{137}Cs , em Função da Acidez da Fase Aquosa, Mantendo-se Constante, e em 0,1 M, a Concentração da Solução de HDEHP em Hexano

O intervalo da variação da acidez da fase aquosa para essa determinação foi de 1 a 10 M em ácido nítrico. Para a determinação da distribuição dos radioisótopos entre ambas as fases foi empregada a técnica da espectrometria de raios gama, e trabalhando-se com um contador que tenha resolução suficiente (Ge-Li), todos os radioisótopos podem ser contados ao mesmo tempo.

Estudou-se o tempo de equilíbrio correspondente à extração dos radioisótopos de interesse em 2 sistemas:

- 1) Usando-se água oxigenada como agente oxidante para o cério;
- 2) Usando-se bromato de potássio, como agente oxidante para o cério.

Além da determinação do tempo de equilíbrio, estudou-se também o comportamento do Ce(III) e Ce(IV), na extração com HDEHP usando-se hexano como diluente.

Foram preparadas soluções de ácido nítrico de concentração variando entre 1,0 e 10,0 M, que foram previamente equilibradas com a fase orgânica.

Técnica Adotada

1 – Sistema em que se use água oxigenada como agente redutor:

A fase aquosa foi constituída por 1 ml de solução estoque da mistura de produtos de fissão, já isenta de urânio, 4 ml de solução de ácido nítrico de concentração definida resultando a concentração de HNO_3 2M, 6M ou 10M, sempre estando presente a água oxigenada (concentração final 5% em água oxigenada).

2 – Sistema em que se usa bromato de potássio como agente oxidante:

A fase aquosa constituída por 1 ml de solução estoque da mistura de produtos de fissão, já

isenta de urânio e 4 ml de uma solução 0,5 M de bromato de potássio em ácido nítrico de concentração definida resultando a concentração de HNO_3 2M, 6M ou 10M.

Nos dois sistemas, a fase orgânica foi constituída por 5 ml de uma solução 0,1 M de HDEHP em hexano.

Colocam-se 5 ml da fase aquosa a 5 ml da fase orgânica, em um funil de separação, e este é colocado em um banho termostatzado à temperatura de 25°C.

O tempo de agitação das fases variou de 5 minutos a 2 horas.

Procedeu-se a extração. Centrifugaram-se as duas fases, e retirou-se uma alíquota de 2 ml de cada fase, cujas atividades foram medidas com um detector de Ge-Li.

Os resultados encontrados mostraram que quando a operação de extração é executada em meio redutor ($\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$) não ocorre a extração de ^{144}Ce , ^{103}Ru e ^{137}Cs pelo HDEHP 0,1M.

Em todos estes sistemas de extração considerados, a porcentagem de extração para todos os radioisótopos em estudo foi de 0%, para tempos de agitação variando entre 5 e 60 minutos.

As Tabelas III.1, III.2, III.3, mostram os valores das porcentagens de extração, para diversos tempos de agitação, usando o sistema HNO_3 10M, 6M e 2M respectivamente, estando sempre presente o bromato de potássio.

Tabela III.1

Porcentagem de Extração dos Radioisótopos no Sistema
 HNO_3 10M e KBrO_3 0,5M e HDEHP 0,1M

| Tempo de agitação (minutos) | ^{144}Ce (%) | ^{141}Ce (%) | ^{103}Ru (%) | ^{137}Cs (%) |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 5 | 99,1 ± 0,7 | 99,6 ± 0,3 | 20,9 ± 0,1 | 0 |
| 10 | 100 | 99,5 ± 0,3 | 14,6 ± 0,1 | 0 |
| 15 | 99,0 ± 0,8 | 99,4 ± 0,3 | 30,7 ± 0,2 | 0 |
| 15 | 98,5 ± 0,7 | 98,3 ± 0,3 | 29,8 ± 0,2 | 0 |
| 25 | 99,1 ± 0,9 | 99,0 ± 0,3 | 27,4 ± 0,2 | 0 |
| 25 | 99,2 ± 0,8 | 99,5 ± 0,3 | 19,4 ± 0,1 | 0 |
| 60 | 99,6 ± 0,9 | 99,4 ± 0,4 | 14,7 ± 0,2 | 0 |

Tabela III.2

Porcentagem de Extração dos Radioisótopos, no Sistema
 HNO_3 6M e KBrO_3 0,5M e HDEHP 0,1M

| Tempo de agitação (minutos) | ^{144}Ce (%) | ^{141}Ce (%) | ^{103}Ru (%) | ^{137}Cs (%) |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 5 | 99,75 ± 0,47 | 99,72 ± 0,21 | 21,78 ± 0,18 | 0 |
| 10 | 99,81 ± 0,49 | 99,63 ± 0,21 | 11,13 ± 0,14 | 0 |
| 30 | 100 | 99,79 ± 0,21 | 19,41 ± 0,18 | 0 |
| 60 | 100 | 99,71 ± 0,25 | 7,70 ± 0,13 | 0 |
| 90 | 99,60 ± 0,45 | 99,77 ± 0,33 | 8,06 ± 0,12 | 0 |

Tabela III.3

Porcentagem de Extração dos Radioisótopos, no Sistema
HNO₃ 2M e KBrO₃ 0,5M e HDEHP 0,1M

| Tempo de agitação (minutos) | ¹⁴⁴ Ce (%) | ¹⁴¹ Ce (%) | ¹⁰³ Ru (%) | ¹³⁷ Cs (%) |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 5 | 11,9 ± 0,2 | 11,8 ± 0,1 | 31,9 ± 0,2 | 0 |
| 10 | 39,4 ± 0,4 | 39,4 ± 0,2 | 34,6 ± 0,2 | 0 |
| 20 | 89,3 ± 0,7 | 89,4 ± 0,3 | 34,1 ± 0,1 | 0 |
| 30 | 94,7 ± 0,1 | 94,9 ± 0,1 | 36,8 ± 0,2 | 0 |
| 45 | 92,9 ± 0,7 | 92,5 ± 0,3 | 36,7 ± 0,2 | 0 |
| 60 | 93,5 ± 0,7 | 93,7 ± 0,3 | 37,6 ± 0,2 | 0 |

Conclusões Referentes ao Ítem III.4.a

a) Estudo do comportamento do Ce(III) e Ce(IV), na extração com HDEHP (hexano).

Os valores obtidos mostram que quando se usa água oxigenada como agente redutor do cério, em soluções de HNO₃ 2M, 6M e 10M, não há extração do cério, pelo HDEHP, que está então sob a forma de Ce(III).

Quando se usa bromato de potássio como agente oxidante em HNO₃ 6M e 10M, tem-se uma porcentagem de extração de cério, que neste caso está sob a forma de Ce(IV), maior que 99%.

Em soluções de HNO₃ 2M, a oxidação do Ce(III) a Ce(IV), se dá após 45 minutos, visto que a partir deste tempo, ocorre um grande aumento na extração do Ce(IV).

Conclui-se que na extração com HDEHP, nessas condições estudadas, o Ce(IV) é extraído e o Ce(III) não.

b) Determinação do tempo de equilíbrio

Usando-se bromato de potássio, como agente oxidante em soluções de HNO₃ 6M e 10M, o tempo de equilíbrio para a extração de cério é atingido nos primeiros cinco minutos de agitação entre as fases, enquanto que em soluções de HNO₃ 2M, o tempo de equilíbrio é de pelo menos 45 minutos.

A Figura III.1 mostra que, embora não seja possível obter-se uma separação completa entre cério e rutênio com uma única operação de extração, consegue-se pelo menos um enriquecimento de fase orgânica em cério e assim sendo uma repetição das operações de extração pode levar à separação completa entre cério e rutênio.

Em HNO₃ 6M, após 60 minutos de agitação entre as fases, a fase orgânica apresenta uma extração de 100% para o cério, enquanto que para o rutênio é apenas 10%.

III.4.b -- Estudo da Variação da Porcentagem de Extração de cada um dos Radioisótopos de Interesse em Função de Acidez da Fase Aquosa, Mantendo-se Constante e em 1,0 M a Concentração de Solução de HDEHP em Hexano

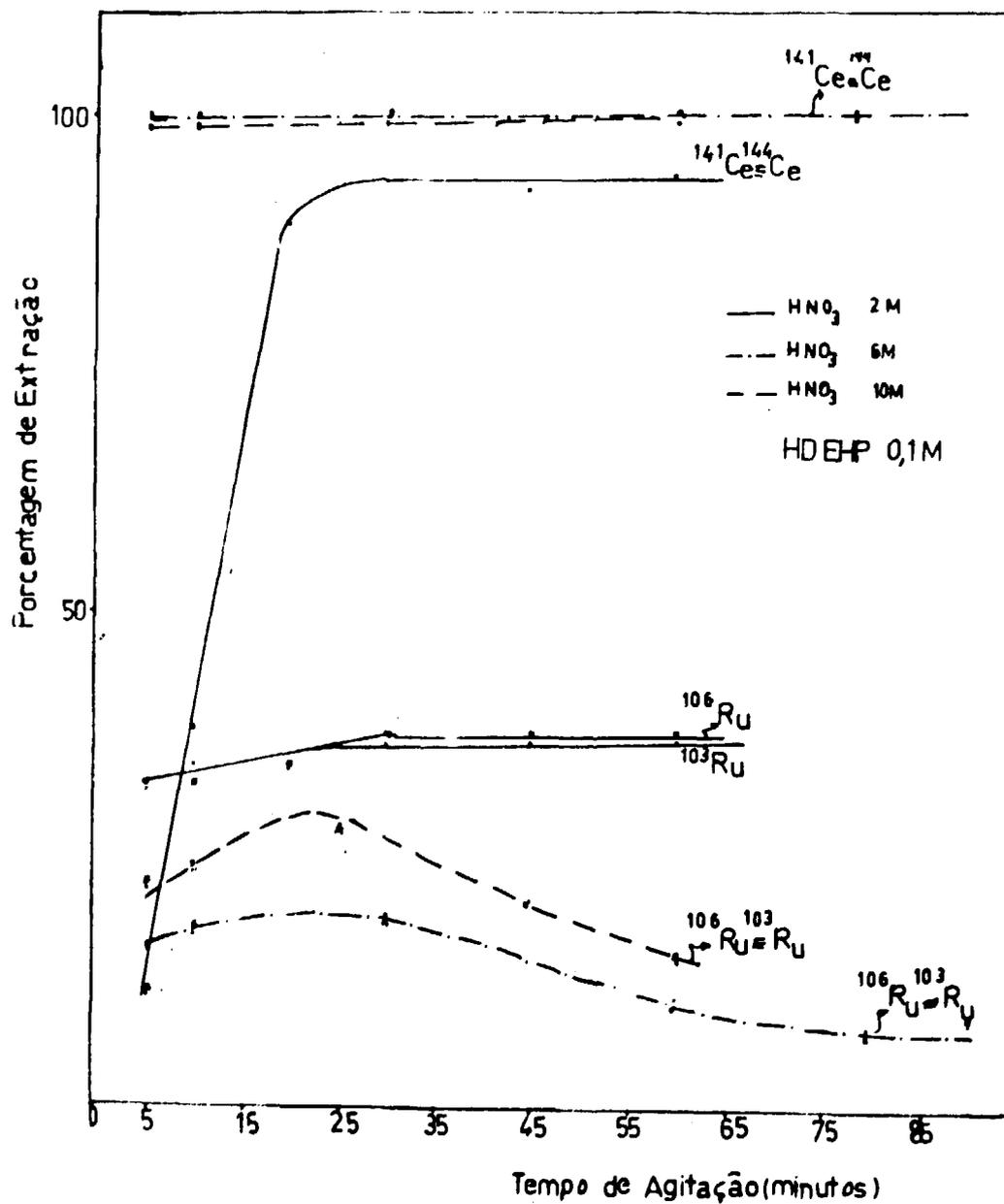


Figura 3.1 - Porcentagem de Extração

A técnica adotada foi a mesma para a determinação em solução 0,1M de HDEHP em hexano.

As Tabelas III.4 e III.5 mostram os valores das porcentagens de extração obtidos para os diversos tempos de agitação, no sistema constituído por HNO₃ 6M e HNO₃ 10M, respectivamente. Em ambos os sistemas empregou-se bromato de potássio 0,5 M.

Tabela III.4

Porcentagem de Extração dos Radioisótopos, no Sistema
HNO₃ 6M e KBrO₃ 0,5M e HDEHP 1,0M

| Tempo de agitação (minutos) | ¹⁴⁴ Ce (%) | ¹⁴¹ Ce (%) | ¹⁰³ Ru (%) | ¹³⁷ Cs (%) |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 5 | 99,9 ± 0,7 | 99,3 ± 0,3 | 29,7 ± 0,2 | 0 |
| 10 | 99,3 ± 0,9 | 99,4 ± 0,4 | 18,0 ± 0,1 | 0 |
| 30 | 100 | 99,8 ± 0,4 | 15,6 ± 0,2 | 0 |
| 60 | 100 | 100 | 24,6 ± 0,2 | 0 |
| 105 | 100 | 100 | 42,6 ± 0,4 | 0 |

Tabela III.5

Porcentagem de Extração dos Radioisótopos, no Sistema
HNO₃ 10 M e KBrO₃ 0,5M e HDEHP 1,0M

| Tempo de agitação (minutos) | ¹⁴⁴ Ce (%) | ¹⁴¹ Ce (%) | ¹⁰³ Ru (%) | ¹³⁷ Cs (%) |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 5 | 100 | 100 | 25,6 ± 0,2 | 0 |
| 10 | 100 | 100 | 28,2 ± 0,2 | 0 |
| 30 | 100 | 100 | 17,6 ± 0,2 | 0 |
| 60 | 100 | 100 | 26,1 ± 0,2 | 0 |

Conclusões Referentes ao Item III.4.b

Os dados apresentados nas Tabelas III.4 e III.5 mostram que nestas condições experimentais, o tempo de equilíbrio na extração do cério é atingido nos primeiros cinco minutos de agitação. Variando-se a concentração de HDEHP de 0,1 M para 1,0 M, obteve-se um aumento na extração dos radioisótopos cério e rutênio, sendo que esse aumento na porcentagem de extração, não favorece a separação dos radioisótopos entre si.

III.4.c – Estudo da Variação da Porcentagem de Extração de cada um dos Radioisótopos de Interesse, em Função da Variação da Acidez da Fase Aquosa, Mantendo-se Constante e em 0,01 M a Concentração da Solução de HDEHP em Hexano

A técnica adotada foi a mesma para a determinação em solução de HDEHP em hexano.

Conclusões Relativas ao Ítem III.4.c

As Tabelas III.6 e III.7 mostram os valores das porcentagens de extração obtidas em função do tempo de agitação do sistema constituído por HNO_3 6M e HNO_3 10M, respectivamente, na presença de bromato de potássio 0,5 M.

Os valores apresentados na Tabela III.6 mostram que quando a operação de extração é executada em meio oxidante ($\text{HNO}_3 - \text{KBrO}_3$), ocorre a extração quantitativa do Ce(IV), e o equilíbrio é atingido nos primeiros cinco minutos de agitação entre as fases. Pode-se obter uma boa separação de ^{144}Ce dos radioisótopos, ^{103}Ru e ^{137}Cs em concentrações de HNO_3 6M, ou 10M, quando se tem bromato de potássio como agente oxidante. A porcentagem de extração obtida para o cério nestas condições é maior que 99%, enquanto que para o rutênio a porcentagem de extração encontra-se na faixa de 0-10%

Nas condições de experiência, a porcentagem de extração para o ^{137}Cs foi de 0% para tempos de agitação variando entre 5 e 60 minutos.

Tabela III.6

Porcentagem de Extração no Sistema
 HNO_3 6M e KBrO_3 0,5M e HDEHP 0,01M

| Tempo de agitação (minutos) | ^{144}Ce (%) | ^{141}Ce (%) | ^{103}Ru (%) | ^{137}Cs (%) |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 5 | 98,5 ± 0,8 | 99,3 ± 0,4 | 5,03 ± 0,2 | 0 |
| 10 | 99,3 ± 0,9 | 99,6 ± 0,5 | 2,48 ± 0,4 | 0 |
| 30 | 99,4 ± 0,8 | 99,5 ± 0,5 | 3,5 ± 0,3 | 0 |
| 45 | 100 | 100 | 3,9 ± 0,3 | 0 |
| 60 | 100 | 99,1 ± 1,0 | 4,0 ± 0,3 | 0 |

Tabela III.7

Porcentagem de Extração no Sistema
 HNO_3 10M e KBrO_3 0,5M e HDEHP 0,01M

| Tempo de agitação (minutos) | ^{144}Ce (%) | ^{141}Ce (%) | ^{103}Ru (%) | ^{137}Cs (%) |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 5 | 78,7 ± 0,8 | 79,1 ± 0,8 | 6,4 ± 0,5 | 0 |
| 10 | 78,1 ± 1,0 | 77,8 ± 0,9 | 1,5 ± 0,7 | 0 |
| 30 | 59,0 ± 1,4 | 58,3 ± 1,3 | 2,7 ± 0,7 | 0 |
| 60 | 66,6 ± 2,8 | 66,9 ± 2,5 | 6,9 ± 0,6 | 0 |

Observação: Os valores obtidos para o cério não são representativos, porque a fase aquosa proveniente da extração prévia do urânio, contém muita água oxigenada e esta atua como agente redutor para o cério, impedindo a sua extração.

III.5 – Determinação da Porcentagem de Extração dos Radioisótopos ^{144}Ce , ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{95}Zr , ^{95}Nb em Função da Acidez da Fase Aquosa, em Presença de Macroquantidades de Urânio

Ao preparar novas soluções-estoque isentas de urânio, observou-se que a extração de nióbio não foi quantitativa, obtendo-se valores baixos da ordem de 20% para a extração do ^{95}Nb .

Quando se faz a extração do urânio, a fase aquosa deve conter água oxigenada para que ocorra a redução do cério, impedindo que este seja extraído pelo HDEHP junto com o urânio.

Para explicar os baixos valores encontrados para a porcentagem de extração do nióbio deve-se levar em conta que além da sua habilidade em formar peroxo-complexos^(34,15), soluções de Nb(V) livres de carregador são susceptíveis de sofrer hidrólise em soluções de baixa acidez. Fez-se então um estudo da variação da porcentagem de extração dos radioisótopos mencionados, na presença do urânio, para se determinar quais as melhores condições para que ocorra extração quantitativa de ^{95}Zr e ^{95}Nb , simultaneamente com a extração do urânio. Conseguir-se-ia desta forma, numa primeira etapa da extração, separar zircônio, nióbio e urânio dos demais radioisótopos em estudo.

Irradiação da Amostra

Uma mistura de produtos de fissão foi obtida pela irradiação de 3g de U_3O_8 (pastilha) por 97,55 horas e dissolvidas com HNO_3 4 Molar. Diluiu-se a solução a 25 ml sendo o tempo de resfriamento da amostra de um ano e dois meses.

OBSERVAÇÃO – Devido ao longo tempo de resfriamento observado para a amostra, o radioisótopo de rutênio presente é o ^{106}Ru .

III.5.a – Estudo da Variação da Porcentagem de Extração dos Radioisótopos ^{144}Ce , ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{95}Zr e ^{95}Nb em Função da Acidez da Fase Aquosa, Mantendo-se Constante e em 0,1M a Concentração de HDEHP em Hexano

A fase aquosa foi constituída por 1 ml do nitrato de urânio, 4 ml da solução de ácido nítrico de concentração definida resultando a concentração de HNO_3 0,5M, 1,0M, 4,1M e 10M e a solução contém H_2O_2 5%.

A fase orgânica foi constituída por 40 ml de uma solução 0,1M de HDEHP em hexano.

Colocaram-se 5 ml da fase aquosa e 40 ml da fase orgânica, em um funil de separação e este foi colocado em um banho termostático à temperatura de 25°C.

O tempo de agitação das fases variou de 5 minutos a 1 hora. Procedeu-se à extração. Centrifugaram-se as duas fases e retiraram-se alíquotas de 2 ml de cada fase, cujas atividades foram medidas com um detector de Ge-Li.

As Tabelas III.8 a III.10 mostram os valores das porcentagens de extração dos radioisótopos em estudo, para diversos tempos de agitação, usando o sistema:

- 1) HNO_3 0,5M (H_2O_2 5%) e HDEHP 0,1M (Tab. III.8)
- 2) HNO_3 1,0M (H_2O_2 5%) e HDEHP 0,1M (Tab. III.9)
- 3) HNO_3 4,1M (H_2O_2 5%) e HDEHP 0,1M (Tab. III.10)
- 4) HNO_3 10,1M (H_2O_2 5%) e HDEHP 0,1M (Tab. III.10)

Tabela III.8

Porcentagem de Extração (%), no Sistema HNO_3 0,5M (H_2O_2 5%)
e HDEHP 0,1 Molar, na Presença de U

| t agitação (minutos) | ^{144}Ce (%) | ^{106}Ru (%) | ^{137}Cs (%) | ^{95}Zr (%) | ^{95}Nb (%) |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 5 | 4,5 ± 0,2 | 4,4 ± 1,7 | 25,0 ± 0,7 | 100 | 8,8 ± 1,0 |
| 10 | 7,2 ± 0,2 | 0 | 27,9 ± 0,4 | 100 | 9,4 ± 1,0 |
| 30 | 2,5 ± 0,2 | 0 | 9,4 ± 0,4 | 100 | 12,2 ± 1,0 |
| 60 | 1,0 ± 0,1 | 0 | 1,7 ± 0,2 | 96,6 ± 4,0 | 23,9 ± 1,0 |

Tabela III.9

Porcentagem de Extração (%), no Sistema HNO_3 1,0M (H_2O_2 5%)
e HDEHP 0,1 Molar, na Presença de U

| t agitação (minutos) | ^{144}Ce (%) | ^{106}Ru (%) | ^{137}Cs (%) | ^{95}Zr (%) | ^{95}Nb (%) |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 5 | 0,35 ± 0,10 | 0 | 1,5 ± 0,2 | 57,4 ± 5,7 | 48,2 ± 2,7 |
| 10 | 0,22 ± 0,10 | 0 | 4,9 ± 0,3 | 82,8 ± 9,1 | 51,9 ± 2,7 |
| 30 | 0,30 ± 0,09 | 0 | 3,6 ± 0,2 | 90,7 ± 8,5 | 55,5 ± 2,8 |
| 60 | 0,25 ± 0,11 | 3,0 ± 1,3 | 0 | 95,3 ± 9,8 | 48,4 ± 3,9 |

Tabela III.10

Porcentagem de Extração para ^{95}Zr e ^{95}Nb

| Sistema | HNO_3 4,1Molar (H_2O_2 5%) | | HNO_3 10Molar (H_2O_2 5%) | |
|-----------------------------------|--|-------------------------|---|-------------------------|
| | HDE HP 0,1 Molar | | HDE HP 0,1 Molar | |
| Tempo de agitação (minutos) | ^{95}Zr Radioisótopos (%) | ^{95}Nb (%) | ^{95}Zr (%) | ^{95}Nb (%) |
| 5 | 35,6 ± 5,2 | 1,5 ± 0,5 | 40,1 ± 5,2 | 16,0 ± 2,1 |
| 10 | 71,0 ± 8,5 | 0 | 54,1 ± 5,3 | 25,8 ± 1,2 |
| 30 | 84,0 ± 8,0 | 12,0 ± 1,0 | 70,9 ± 6,6 | 51,9 ± 0,7 |
| 60 | 87,0 ± 6,0 | 11,8 ± 0,8 | 87,0 ± 0,1 | 65,1 ± 3,0 |

Obs.: Praticamente não houve extração dos radioisótopos ^{144}Ce , ^{106}Ru , ^{137}Cs (A extração foi sempre menor que 3%).

Conclusões Referentes ao Ítem III.5.a

Nas fases aquosas do sistema HNO_3 0,5M – H_2O_2 5% houve formação de um precipitado (provavelmente de ácido pér-urânico) que adsorve de 1 a 3% dos radioisótopos cério, rutênio, cério e nióbio em todos os tempos de agitação empregados.

A adsorção de zircônio foi de 8%, quando o tempo de agitação foi 10 minutos.

Aumentando-se o tempo de agitação para 30 minutos, a adsorção do zircônio aumentou para 23%. A fase aquosa correspondente ao experimento em que o tempo de agitação foi de 60 minutos não apresentou formação de precipitado e sim um aspecto leitoso, e ao se proceder à centrifugação não houve depósito de precipitado.

Todas as fases aquosas do sistema HNO_3 1,0M (H_2O_2 5%) apresentaram um aspecto leitoso. Nos sistemas em que foram usadas concentrações mais elevadas de HNO_3 (4,1 e 10,0M) desapareceu o aspecto leitoso das fases.

O precipitado formado nas fases aquosas ao se trabalhar em HNO_3 0,5M na presença de água oxigenada pode ser devido à precipitação do urânio com a água oxigenada. O urânio⁽³³⁾ é quantitativamente precipitado por água oxigenada em soluções de pH = 0,5-3,5 na presença de um excesso de água oxigenada, ocorrendo em um estágio intermediário a formação de ácido pér-urânico.

As porcentagens de extração para zircônio e nióbio não foram de 100%, pois na presença de água oxigenada há complexação desses elementos, impedindo que haja uma extração total ao se utilizar o HDEHP como agente extraente.

III.5.b – Estudo da Variação da Porcentagem de Extração de Cada um dos Radioisótopos Mencionados, em Função da Variação da Acidez da Fase Aquosa, Mantendo-se Constante a Concentração de HDEHP em 1,0M

A técnica adotada foi a mesma para a determinação em solução 0,1M de HDEHP em hexano.

As Tabelas III.11 e III.12 mostram os valores das porcentagens de extração, para diversos tempos de agitação, usando o sistema HNO_3 1,0M (H_2O_2 5%) e HNO_3 10M (H_2O_2 5%), respectivamente.

Tabela III.11

Porcentagem de Extração, no Sistema HNO_3 1,0M (H_2O_2 5%) e HDE HP 1,0M

| t agitação (minutos) | ^{144}Ce (%) | ^{95}Zr (%) | ^{95}Nb (%) |
|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 5 | $5,9 \pm 0,1$ | $74,8 \pm 2$ | $5,0 \pm 1,2$ |
| 10 | $5,9 \pm 0,1$ | – | – |
| 30 | $5,7 \pm 0,1$ | $63,8 \pm 2$ | $13,0 \pm 0,3$ |
| 60 | $5,2 \pm 0,1$ | $90,1 \pm 3$ | $18,8 \pm 0,3$ |

Tabela III.12

Porcentagem de Extração, no Sistema HNO_3 10M (H_2O_2 5%) e HDEHP 1.0M

| t agitação (minutos) | ^{144}Ce (%) | ^{95}Zr (%) | ^{95}Nb (%) |
|-------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 5 | $1,4 \pm 0,04$ | $64,1 \pm 1,4$ | $48,2 \pm 0,6$ |
| 10 | $1,5 \pm 0,03$ | $53,6 \pm 1,1$ | $39,0 \pm 0,5$ |
| 30 | $1,4 \pm 0,03$ | $46,8 \pm 1,3$ | $48,4 \pm 0,5$ |

Obs.: ^{106}Ru e ^{137}Cs não foram extraídos nos sistemas considerados nas Tabelas III.11 e III.12.

Conclusões Referentes ao Ítem III.5.b

Na fase aquosa do sistema HNO_3 1,0M- H_2O_2 5% com tempo de agitação igual a 10 minutos, houve formação de um precipitado que adsorveu 50% de ^{95}Zr e 3-4% dos demais radioisótopos. Nos outros tempos de agitação as fases aquosas apresentaram um aspecto leitoso.

Os radioisótopos ^{144}Ce , ^{106}Ru , ^{137}Cs , praticamente não são extraídos nas condições experimentais descritas no Ítem III.5.a e III.5.b.

Em nenhum sistema estudado, conseguiu-se simultaneamente uma extração quantitativa para zircônio e nióbio pelo HDEHP, devido à presença da água oxigenada, que é necessária para a redução do cério.

Com os dados até agora obtidos, dados esses baseados nos resultados dos Ítems III.4.a a III.4.c., na etapa de extração do cério, a fase aquosa deve conter bromato de potássio que atuando como agente oxidante para o cério, possibilita a extração deste para uma fase orgânica separando-o do rutênio e cério. A etapa anterior à extração do cério corresponde à extração do urânio, em que a fase aquosa contém água oxigenada que é adicionada com a finalidade de reduzir o cério e impedir que este seja extraído junto com o urânio. Portanto, antes de se proceder à extração do cério tem que se eliminar a água oxigenada, levando-se a fase aquosa à secura, para a seguir adicionar o bromato de potássio. Um dos motivos de escolher a água oxigenada como redutor é a facilidade de sua remoção.

Como a água oxigenada impede uma extração quantitativa de zircônio e nióbio pelo HDEHP, foram utilizados outros agentes redutores para o cério, a hidroxilamina, a hidrazina e o ácido ascórbico.

Na presença da hidroxilamina, não há extração quantitativa de zircônio e nióbio pelo HDEHP (%E ^{95}Zr foi 48% e %E ^{95}Nb foi 63%). Ao se levar a solução à secura houve depósito de resíduo não solúvel em ácido nítrico, ficando aí adsorvidos 57% de cério, 30% de rutênio e cério e ainda o restante de zircônio e nióbio que não foram extraídos. Obtiveram-se resultados semelhantes ao se empregar hidrazina.

Utilizando-se o ácido ascórbico como agente redutor, obteve-se apenas 50% de extração de ^{95}Zr e ^{95}Nb , pelo HDEHP e no processo de secura houve formação de um resíduo preto, não solúvel em ácido nítrico. Em vista dos resultados obtidos, o agente redutor a ser utilizado será a água oxigenada.

III.6 – Estudo do Comportamento de ^{95}Zr e ^{95}Nb em Uma Coluna de Sílica-Gel

Foram feitos, a seguir, novos experimentos com o objetivo de encontrar a condição mais favorável para a separação de zircônio e nióbio dos demais produtos de fissão. Para isto estudou-se o comportamento (retenção e eluição) dos radioisótopos $^{141-144}\text{Ce}$, $^{103-106}\text{Ru}$, ^{137}Cs , ^{95}Zr e ^{95}Nb , em uma coluna de sílica-gel.

O uso de colunas de sílica-gel para a retenção de zircônio e nióbio é de uso generalizado nos processos de purificação do urânio⁽¹³⁾.

Fizeram-se estudos preliminares percolando na coluna de sílica-gel fases aquosas contendo zircônio e nióbio na presença de água oxigenada. Embora se tenha variado a acidez da solução-carga de 3 a 10M em HNO_3 não houve retenção desses radioisótopos na coluna. Levando-se em conta que a fase aquosa apresenta água oxigenada, não há retenção dos radioisótopos em estudo na coluna de sílica-gel, e que zircônio e nióbio não são quantitativamente extraídos pelo HDEHP e se distribuem por todos os passos do esquema de separação, tentou-se então percolar o nitrato de urânio em uma coluna de sílica-gel, na ausência de água oxigenada, para desta forma reter o zircônio e o nióbio na coluna. Nestas condições já haveria uma separação: zircônio e nióbio ficam retidos na coluna e urânio, cério, césio, rutênio não são retidos na coluna.

Para se empregar a coluna de sílica-gel, as condições experimentais foram baseadas no trabalho de Akatsu⁽¹¹⁾ que consegue reter ^{95}Zr e ^{95}Nb em uma coluna de sílica-gel, utilizando uma solução de nitrato de urânio 2M em HNO_3 . O autor conclui que zircônio é retido na sílica-gel em todas as concentrações de ácido nítrico na ausência de um complexante. Procede à eluição de ^{95}Zr com HNO_3 10M e o ^{95}Nb permanece retido na coluna.

Irradiação da Amostra

Uma mistura de produtos de fissão foi obtida pela irradiação de 3g de U_3O_8 (pastilha) por 93,5 horas e dissolvidos em HNO_3 4 Molar. Diluiu-se a solução a 50 ml sendo o tempo de resfriamento observado para a amostra de 2 meses.

III.6.a – Retenção de ^{95}Zr e ^{95}Nb na Coluna de Sílica-Gel

Para realizar o experimento, utilizou-se 1 ml de nitrato de urânio da solução aquosa, que foi diluída a 5 ml com ácido nítrico de tal forma a ter solução 3 M em HNO_3 . Percolou-se a solução-carga na sílica-gel.

Características da Coluna diâmetro 0,8 cm
 altura em sílica = 20 cm
 vazão = 4 gotas/minuto
 condicionamento \approx 20 ml HNO_3 3 M

Procedeu-se à lavagem com água para retirar cério, césio, rutênio e urânio, que ficam adsorvidos mecanicamente na coluna de sílica-gel.

Para a eluição de ^{95}Zr e ^{95}Nb , foram utilizados:

- 1) 10 ml de HNO_3 10M, para eluir apenas ^{95}Zr ,
- 2) 20 ml de HNO_3 3M – H_2O_2 5%, para eluir apenas ^{95}Nb .

A Tabela III.13 mostra as porcentagens dos radioisótopos em estudo, nas etapas de retenção e eluição dos radioisótopos.

Tabela III.13

Porcentagem dos Radioisótopos nas Etapas de Retenção e Eluição

| | ^{144}Ce (%) | ^{141}Ce (%) | ^{103}Ru (%) | ^{106}Ru (%) | ^{137}Cs (%) | ^{95}Zr (%) | ^{95}Nb (%) |
|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| efluente | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| lavagem | 91,3 | 92,1 | 90,8 | 90 | 93,5 | 1,2 | 0,3 |
| HNO_3 10M | 2 | 2 | 2 | 2,2 | 7 | 9 | 1 |
| 10ml HNO_3 3M H_2O_2 5% | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,6 | 45 |
| 5 ml HNO_3 3M H_2O_2 5% | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4,5 | 25,4 |
| 5 ml HNO_3 3M H_2O_2 5% | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5,8 | 14,4 |

Quando se procede à lavagem com água, tem-se urânio e 90% de cério, rutênio e césio na lavagem, enquanto que 99% de ^{95}Zr e ^{95}Nb ficam retidos na coluna. Portanto, utilizando uma solução carga, com acidez 3M em HNO_3 , tem-se uma condição favorável para a retenção de ^{95}Zr e ^{95}Nb na coluna. Na solução de lavagem será estudada a separação dos radioisótopos pelo método da extração com solventes.

Tentou-se eluir ^{95}Zr com HNO_3 10 M, porém o volume utilizado foi muito pequeno, para que se possa tirar alguma informação sobre esse efluente.

Quando se utilizou 10 ml de HNO_3 3 M – H_2O_2 5%, obteve-se 45% de ^{95}Nb inicial e apenas 1,6% de ^{95}Zr inicial, sendo este um eluente adequado para ^{95}Nb . Com a adição posterior desse eluente, há um aumento na eluição de ^{95}Zr .

Para a eluição de ^{95}Zr , percolou-se a seguir na coluna, 14 ml da mistura de HNO_3 5 M – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 Molar.

A Figura 3.2 mostra os valores das porcentagens de ^{95}Zr , obtida em cada fração.

Nos 14 ml de eluente, tem-se a eluição de 31% do ^{95}Zr inicial (que corresponde a eluição de 48% de ^{95}Zr que restava na sílica) e 3,7% de ^{95}Nb inicial.

A eluição de ^{95}Zr não foi completa, pensou-se então em usar um eluente como HF para que a eluição fosse completa.

III.6.b – Reprodutibilidade de Retenção de ^{95}Zr e ^{95}Nb na Coluna de Sílica-Gel, e Estudo da Eluição dos Radioisótopos Mencionados

Procedeu-se a execução deste experimento da forma análoga ao do ítem III.6.a no que se refere à retenção dos radioisótopos ^{95}Zr e ^{95}Nb na coluna.

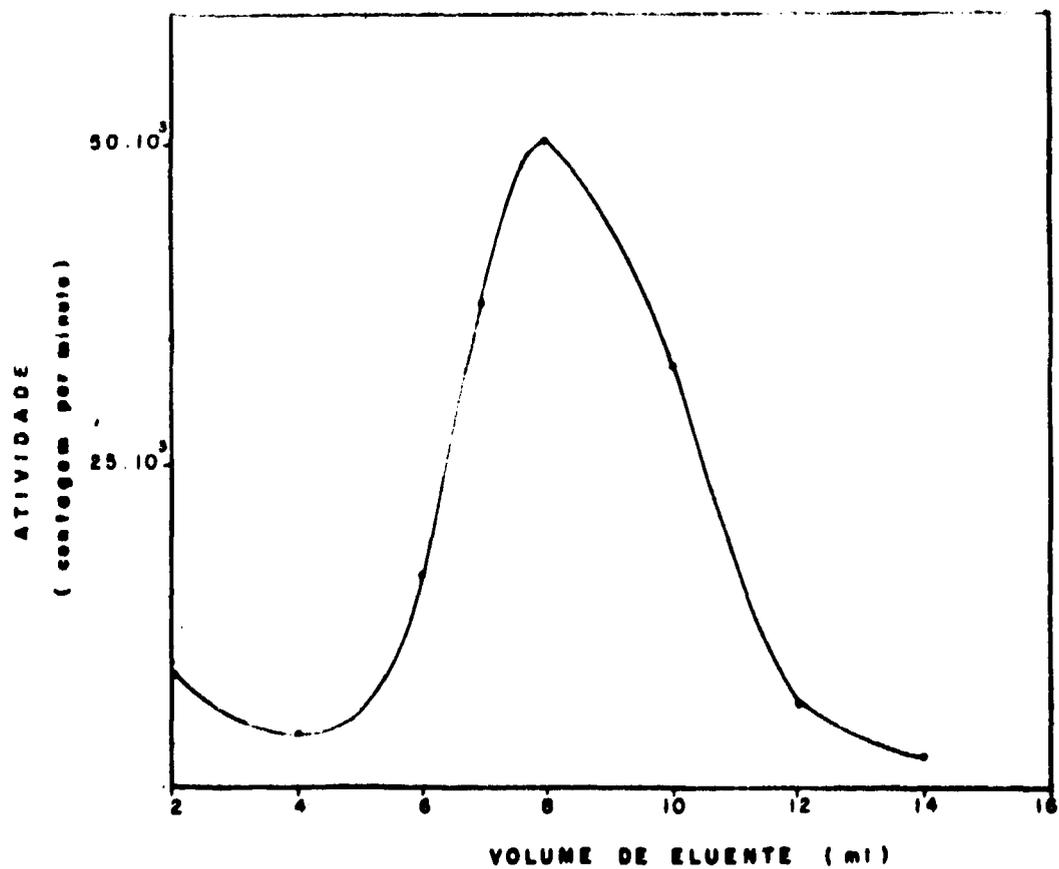


Figura 3.2 - Eluição de ^{95}Zr com o Eluente HNO_3 , 5M - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 0,1M

Para a eluição não foram utilizados os 10 ml de HNO_3 10 M, cujo objetivo era eluir ^{95}Zr . Depois de proceder à lavagem com a água, percolou-se na coluna o eluente HNO_3 3M – H_2O_2 5%, para eluir todo o nióbio, e a seguir seria percolado um eluente adequado para eluir o ^{95}Zr .

Na eluição de ^{95}Nb com HNO_3 3M – H_2O_2 (5%), foram coletadas frações de 2 ml. Em vez de se obter frações puras de ^{95}Nb , como no experimento anterior, essas estavam altamente contaminadas com ^{95}Zr .

Em 41 ml do eluente, foram obtidos: 56% de eluição de ^{95}Zr e 97% de eluição de ^{95}Nb .

A diferença entre os experimentos descritos no ítem III.6.a. e III.6.b. consiste na passagem de 10 ml de HNO_3 10M antes de se proceder à eluição do ^{95}Nb . Portanto, de alguma forma, a passagem de HNO_3 10M, na coluna de sílica-gel, afeta o comportamento de ^{95}Zr , que restava na sílica-gel.

A seguir procedeu-se à eluição de ^{95}Zr , que restava na sílica, com o eluente HNO_3 5M + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 M.

Em 25 ml do eluente, houve eluição de apenas 8% do ^{95}Zr inicial, enquanto que no experimento anterior houve eluição de 31% do ^{95}Zr inicial em 14 ml do mesmo eluente. Novamente se verifica uma mudança no comportamento do ^{95}Zr , em sua eluição com HNO_3 – $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, quando se percolou na coluna HNO_3 10 M, antes de se eluir o nióbio.

Decidiu-se então que após a retenção de ^{95}Zr e ^{95}Nb na coluna de sílica-gel, seria primeiro eluído o ^{95}Zr com um volume adequado de HNO_3 , para a seguir proceder à eluição de ^{95}Nb com HNO_3 3M – H_2O_2 5%.

Procedeu-se então à execução deste experimento, de forma análoga a descrita no ítem III.6.b no que se refere a retenção dos radioisótopos ^{95}Zr e ^{95}Nb na coluna.

Depois de proceder à lavagem com 10 ml de água para retirar céσιο, cério, rutênio e urânio, que ficam retidos mecanicamente procedeu-se à eluição do ^{95}Zr com 115 ml HNO_3 10M (frações coletadas de 5 ml), para a seguir eluir ^{95}Nb com HNO_3 3M – H_2O_2 5% (frações coletadas = 2 ml).

A Tabela III.14 mostra os valores das porcentagens dos radioisótopos obtidos nas etapas de retenção e eluição dos radioisótopos em estudo.

Tabela III.14

Porcentagem dos Radioisótopos nas Etapas de Retenção e Eluição

| | ^{144}Ce (%) | ^{141}Ce (%) | ^{103}Ru (%) | ^{106}Ru (%) | ^{137}Cs (%) | ^{95}Zr (%) | ^{95}Nb (%) |
|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| efluente | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| lavagem 10ml H_2O | 100 | 100 | 99,9 | 96,3 | 93,3 | 0,25 | 0,6 |
| eluição ^{95}Zr 115ml HNO_3 10M | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 74 | 0,13 |
| eluição ^{95}Nb 27,5ml HNO_3 3M (H_2O_2 5%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2,7 | 92,3 |

Utilizando-se uma solução carga 3 M em HNO_3 , ocorreu a retenção de ^{95}Zr e ^{95}Nb na coluna de sílica-gel, enquanto que os demais radioisótopos em estudo saíram na lavagem.

Nos primeiros 5 ml de eluente HNO_3 10 M, tem-se a eluição de 8% do ^{137}Cs que ainda restava na coluna.

Com a passagem de 45 ml de eluente HNO_3 10 M, não há eluição de ^{95}Zr (Figura 3.3). A partir desse volume começa a eluição do ^{95}Zr . Reunindo as frações de 10 a 17, que corresponde à passagem de 45 ml a 85 ml de eluente, tem-se a eluição de 65,3% de ^{95}Zr contaminado com 0,06% de ^{95}Nb inicial.

O ^{95}Nb começa a ser eluído com a passagem de 8 ml de eluente HNO_3 3 M H_2O_2 5% (Figura 3.4).

Dependendo da pureza de ^{95}Nb desejado, tem-se:

- fração 27 - fração 31(6 ml) - 52% de ^{95}Nb contaminado com 1,3% de ^{95}Zr .
- fração 27 - fração 32(8 ml) - 62,4% de ^{95}Nb contaminado com 1,7% de ^{95}Zr .
- fração 27 - fração 35(20,5 ml) - 92,3% de ^{95}Nb contaminado com 2,7% de ^{95}Zr .

Em vista dos resultados obtidos, esses serão os eluentes a serem utilizados para a eluição de ^{95}Zr e ^{95}Nb .

III.6.c - Estudo da Influência da Variação da Altura da Coluna de Sílica-Gel na Retenção e Eluição de ^{95}Zr e ^{95}Nb

Procedeu-se à execução deste experimento de maneira análoga ao anterior, mudando-se a altura da sílica-gel na coluna de 20 cm para 10 cm.

O objetivo deste experimento é diminuir o volume de eluente necessário a eluição de ^{95}Zr (no experimento anterior foram necessários 45 ml de HNO_3 10 M, para começar a eluição do ^{95}Zr , e um total de 115 ml de HNO_3 para se eluir 65,3% de ^{95}Zr).

Os dados da Tabela III.15, mostram as porcentagens dos radioisótopos em estudo nas etapas de retenção e eluição desses radioisótopos.

Os experimentos realizados com a coluna de sílica-gel com altura de 10 cm mostraram que houve reprodutibilidade nos dados quanto à retenção dos radioisótopos, ou seja ^{95}Zr e ^{95}Nb são retidos na coluna de sílica-gel.

Os dados na etapa da lavagem não são comparáveis, por que neste experimento utilizou-se apenas 6 ml de água, ao invés de 10 ml.

É necessária a passagem de 15 ml de eluente, para que se inicie a eluição de ^{95}Zr (Figura 3.5)

Reunindo as frações 4 a 14, que correspondem à passagem de 15 ml a 70 ml de eluente, tem-se a eluição de 66% de ^{95}Zr contaminado com 0,3% de ^{95}Nb .

Com a diminuição da altura da coluna de sílica-gel, começou haver eluição de ^{95}Zr em um volume menor de eluente (de 45 ml passou para 15 ml). O ^{95}Nb começou a ser eluído com a passagem de 5 ml de eluente (Figura 3.6).

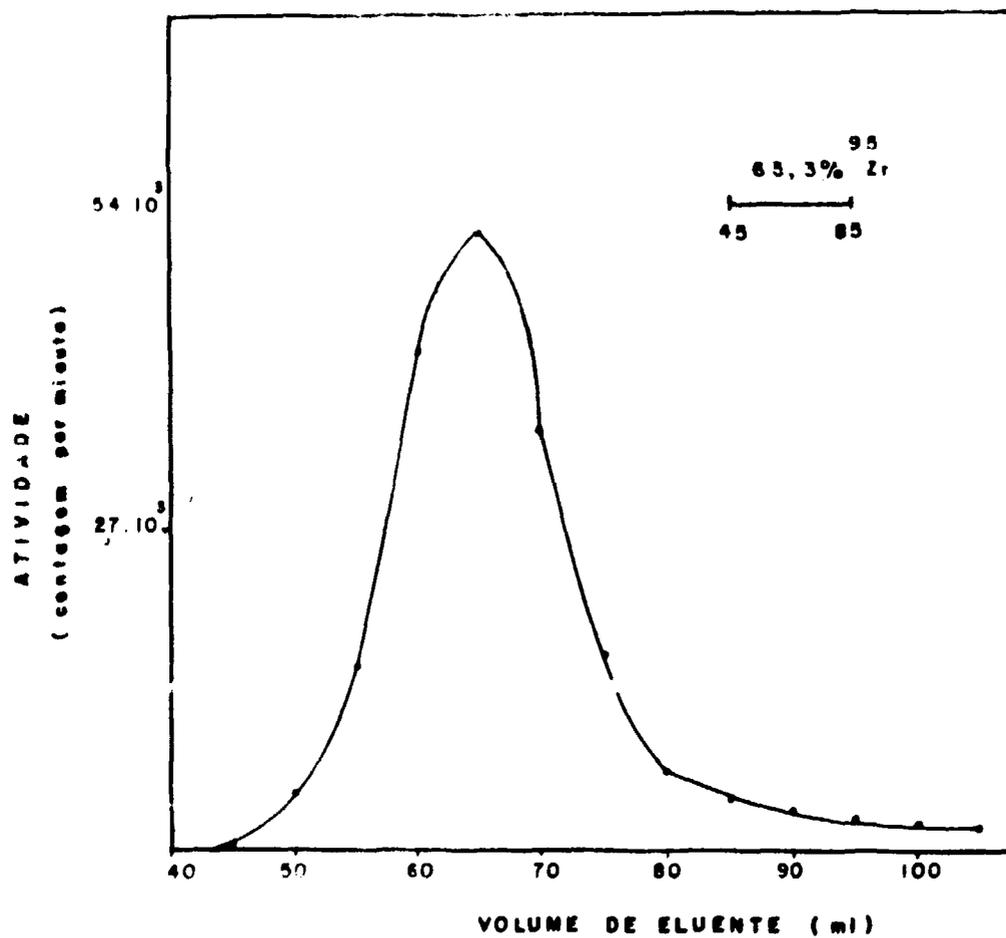


Figura 3.3 - Eluição de ^{95}Zr com o Eluente HNO_3 , 10M

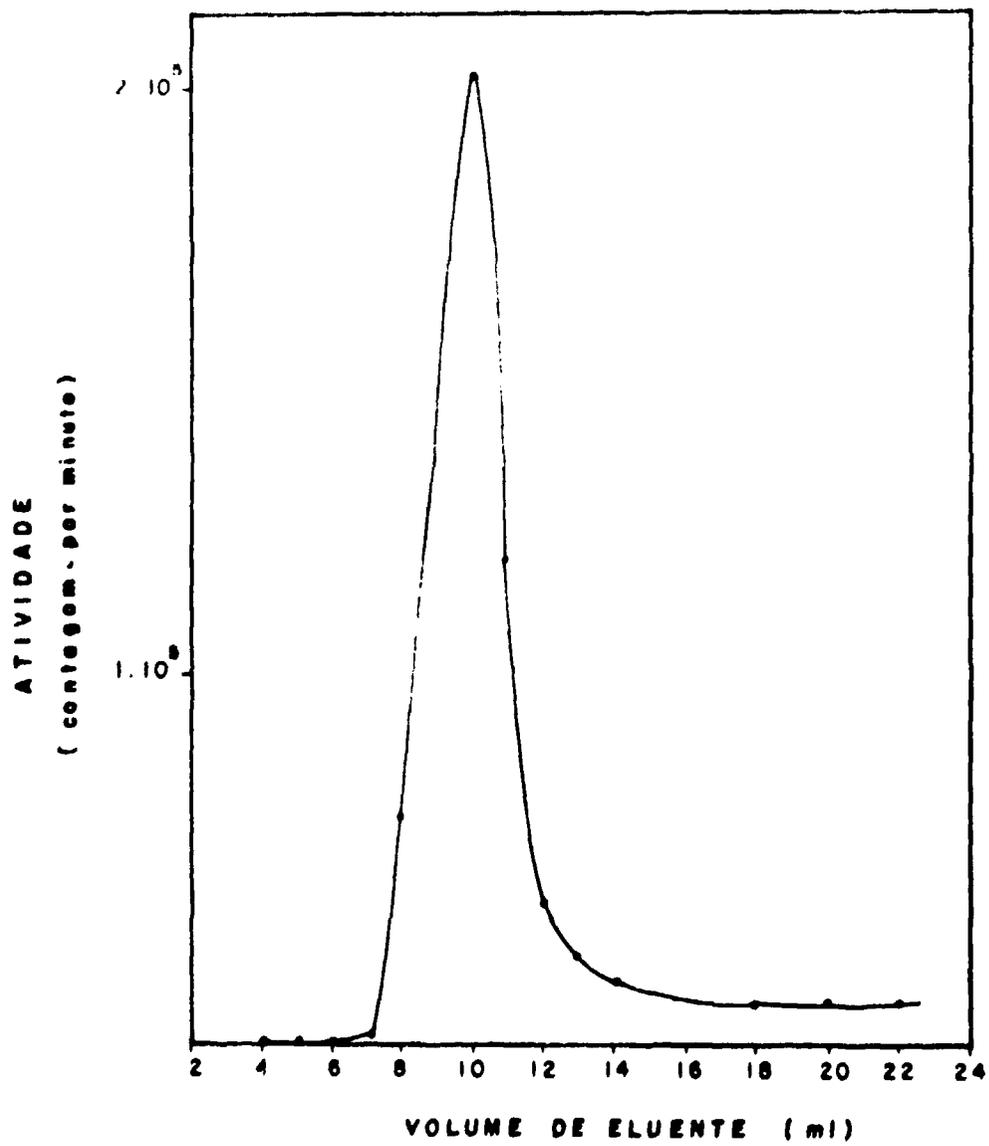


Figura 3.4 - Eluição de ^{95}Nb com o Eluente HNO_3 3M - H_2O_2 5%

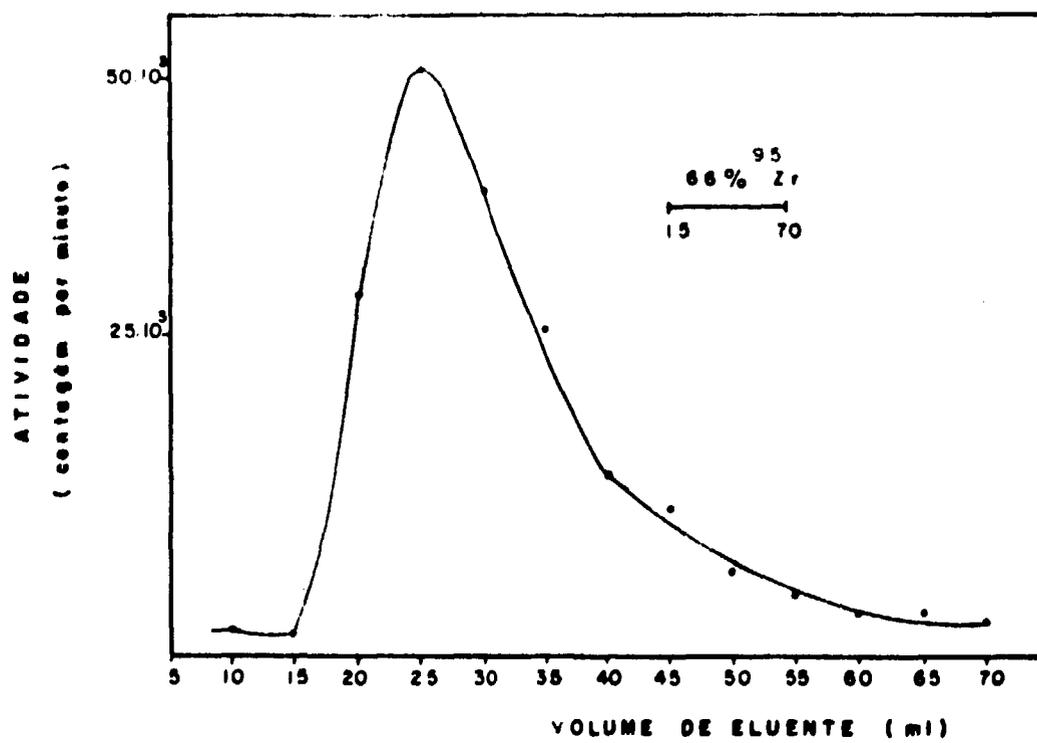


Figura 3.5 - Eluição de ^{95}Zr com o Eluente HNO_3 , 10M

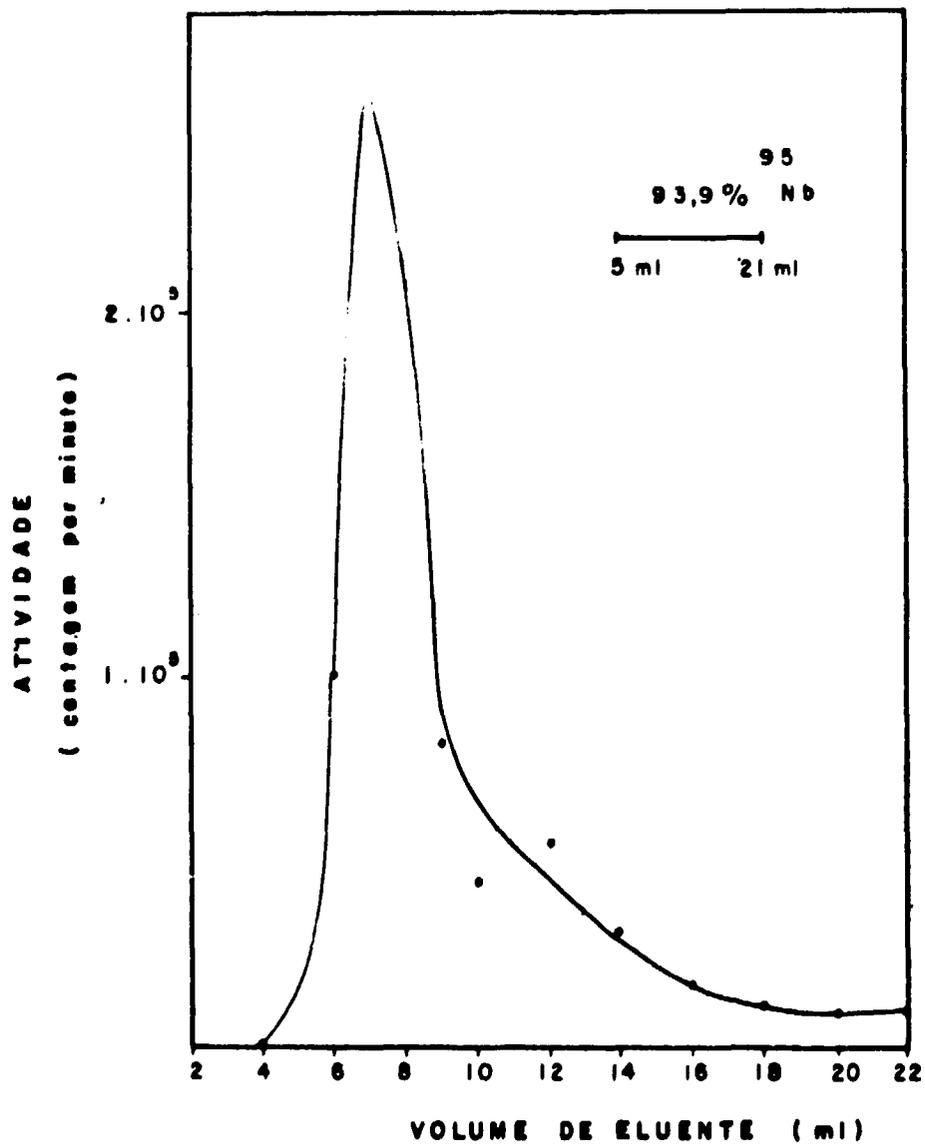


Figura 3.6 - Eluição de ^{95}Nb com o Eluente HNO_3 3M - H_2O_2 5%

Tabela III.15

Porcentagem dos Radioisótopos Obtidos na Etapa de Retenção e Eluição

| | ^{144}Ce (%) | ^{141}Ce (%) | ^{103}Ru (%) | ^{106}Ru (%) | ^{137}Cs (%) | ^{95}Zr (%) | ^{95}Nb (%) |
|---|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| efluentes | 1,6 | 1,6 | 1,6 | 1,4 | 0,2 | 0,1 | 0,05 |
| lavagem (6ml H_2O) | 95,3 | 94,5 | 93,2 | 80 | 95 | 0,25 | 0,64 |
| eluição ^{95}Zr 70ml HNO_3 10M eluição ^{95}Nb | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 66 | 0,32 |
| 21ml HNO_3 3M H_2O_2 5% | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,80 | 93,9 |

Reunindo as frações que correspondem ao volume de 6 ml-21 ml de eluente, tem-se a eluição de 93,9% de ^{95}Nb contaminado com 0,8% de ^{95}Zr .

Com a diminuição da altura da coluna de sílica-gel, ocorreu eluição do ^{95}Nb em um volume menor de eluente (de 8 ml passou para 6 ml), e em 15 ml do eluente tem-se 93,9% de ^{95}Nb , enquanto que na experiência anterior foram necessários 20,5 ml de eluente para eluir 93% de ^{95}Nb .

Em vista dos resultados obtidos, ou seja, da reprodutibilidade da retenção dos radioisótopos em estudo, e da necessidade de uso de um volume menor de eluente para a eluição de ^{95}Zr e ^{95}Nb , está justificada a diminuição da altura da coluna de sílica-gel de 20 cm para 10 cm.

A seguir, fez-se um novo experimento para verificar a reprodutibilidade dos dados obtidos, quando se diminui a altura da coluna de sílica-gel para 10 cm.

Os dados da Tabela III.16, mostram os valores das porcentagens dos radioisótopos em estudo, obtidos na etapa de retenção e eluição.

Comparando-se os resultados da Tabela III.15 e Tabela III.16, verifica-se que houve reprodutibilidade nos dados de retenção e eluição dos radioisótopos em estudo.

III.7 – Estudos Realizados para Verificar a Possibilidade de Separação entre os Radioisótopos ^{137}Cs e ^{106}Ru

Devido à química muito complexa apresentada pelo rutênio, alguns autores^(22,15), preferem removê-lo antes de iniciar o esquema de separação para os demais radioisótopos, levando uma solução aquosa contendo ácido perclórico à secar, ou transformando-o em complexo nitro-nitroso rutênio (III) pela adição de nitrito de sódio. Foram feitos experimentos para separar o rutênio dos demais produtos de fissão nas condições acima citadas, porém os resultados não foram satisfatórios.

Neste trabalho, tentou-se, portanto, estudar a possibilidade de separação entre rutênio e cério utilizando o HDEHP como agente extrator.

Tabela III.16

Porcentagem dos Radioisótopos Obtidos na Etapa de Retenção e Eluição

| | ¹⁴⁴ Ce (%) | ¹⁴¹ Ce (%) | ¹⁰³ Ru (%) | ¹⁰⁶ Ru (%) | ¹³⁷ Cs (%) | ⁹⁵ Zr (%) | ⁹⁵ Nb (%) |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| efluente | 0,4 | 0,4 | 0,5 | 0,5 | 0 | 0,05 | 0,05 |
| lavagem 10ml H ₂ O | 99,2 | 100 | 99 | 100 | 100 | 0,01 | 2,8 |
| eluição ⁹⁵ Zr 70ml HNO ₃ 10M | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 73,2 | 0,3 |
| eluição ⁹⁵ Nb 22ml HNO ₃ 3M (H ₂ O ₂ 5%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,1 | 90,2 |

III.7.a – Extração do Rutênio com HDEHP

Nos itens III.4.a a III.4.c foi feito o estudo da variação da porcentagem de extração dos radioisótopos ¹⁴⁴Ce, ¹⁰³Ru e ¹³⁷Cs em função da acidez da fase aquosa e da concentração do reagente orgânico. Os resultados mostraram que em presença da água oxigenada não há extração de ¹⁰³Ru e ¹³⁷Cs, e em presença de bromato de potássio, o céσιο não é extraído em nenhuma condição estudada, enquanto que o rutênio só é parcialmente extraído : (Tabela III.2 a III.4).

Foram feitos a seguir experimentos nos quais se aumentou a concentração do agente extraente (HDEHP) para 1,5 M e 2,0 M, para verificar se nestas condições haveria um aumento na extração do rutênio. Variou-se a acidez da fase aquosa de 0,5M-6,0M em HNO₃ mantendo-se constante a concentração de bromato de potássio em 0,5 M. Novamente os resultados mostraram que o rutênio não é quantitativamente extraído. A porcentagem de extração máxima obtida para o rutênio foi de 48% (HNO₃ 1,4 M—KBrO₃ 0,5M e 1,5 M de HDEHP em hexano). Ao se aumentar a concentração de HDEHP para 2,0M não houve extração de rutênio e céσιο.

Foram feitos vários experimentos para verificar a reprodutibilidade da extração do rutênio com HDEHP, nas condições em que a sua extração foi máxima. Os valores das porcentagens de extração variaram de 10 a 80%, não havendo portanto reprodutibilidade nos resultados de extração.

Os diferentes valores obtidos para a porcentagem de extração do rutênio, podem ser explicados levando-se em conta que a extração do rutênio depende do estado de oxidação em que esse elemento se apresenta, e como o rutênio pode apresentar oito estados de oxidação o seu comportamento frente à extração pode variar bastante.

Como os resultados obtidos para a extração do rutênio pelo HDEHP como objetivo de separá-lo do céσιο não foram satisfatórios, tentou-se então um método para extrair o céσιο.

Healy⁽¹²⁾ obteve a separação entre o rutênio e o céσιο, pela extração deste último com soluções 0,01 Molar de dipicrilamina em nitrobenzeno, sendo a fase aquosa alcalinizada com NaOH até ser obtido pH = 7 – 9. O tempo de agitação é de 30 minutos sendo a retro-extração do céσιο feita com solução de HCl 1 M.

III.7.b – Extração do ^{137}Cs com Dipicrilamina

Para verificar o comportamento da extração do ^{137}Cs com a dipicrilamina, foram feitos três experimentos, utilizando uma fase aquosa, isenta de urânio que contém os radioisótopos ^{144}Ce , ^{137}Cs e ^{103}Ru . Alcalinizou-se a fase aquosa com solução de NaOH, até pH 9. Procedeu-se à extração do cério com 5 ml de uma solução 0,01 M de dipicrilamina em nitrobenzeno. O tempo de agitação foi de 30 minutos. Centrifugaram-se as fases. Retirou-se uma alíquota de 2 ml de cada fase para medir a atividade das amostras no detector de Ge-Li.

Em todos os experimentos a extração do cério foi maior que 96%, enquanto que a extração do rutênio foi inferior a 5%. Nestes experimentos houve adsorção de 83% de cério nas paredes de funil de separação.

Para separar o rutênio do cério, extraindo esse último com a dipicrilamina, o cério deve ser separado anteriormente.

Como a fase aquosa deve ser alcalinizada até ser atingido o pH entre 7 e 9, o cério já deve ter sido separado anteriormente porque neste meio pode ocorrer a adsorção de cério ou a sua precipitação, se presente o seu carregador. Os dados até agora obtidos mostraram que para separar o cério dos demais produtos de fissão, a fase aquosa isenta de urânio deve conter um agente oxidante para que ocorra a extração do cério; Ce(III) não é extraído nas condições até agora estudadas. O agente oxidante usado é o bromato de potássio. Para que se possa efetuar a extração do cério com a dipicrilamina, a fase aquosa não pode conter íons K^+ , Na^+ , ou NH_4^+ que interferem na determinação do cério. A dipicrilamina é utilizada para a análise gravimétrica desses íons, e com a formação de um precipitado este adsorveria rutênio e cério impedindo a separação entre ambos. Desta forma é necessário encontrar um outro agente oxidante para o cério ou então encontrar uma condição favorável a extração de Ce(III), pelo HDEHP.

Devido à dificuldade de se encontrar outro agente oxidante para o cério, de tal forma que este não interfira na etapa seguinte, que corresponde à extração do cério com a dipicrilamina, tentou-se encontrar uma condição favorável à extração de Ce(III), baseando-se no trabalho apresentado por Healy⁽¹²⁾.

Healy⁽¹²⁾ ao isolar os produtos de fissão em diversos grupos, primeiro procede-se à separação do rutênio e cério extraindo as terras raras de uma fase aquosa, cuja acidez é 0,01 M em HNO_3 para uma fase orgânica 1,5 M de HDEHP em hexano.

III.8 – Estudo da Variação da Porcentagem de Extração dos Radioisótopos ^{144}Ce , ^{106}Ru e ^{137}Cs em Função da Concentração do Reagente Orgânico, Mantendo-se Constante a Concentração de HNO_3 em 0,03 M

Estudou-se apenas esses três radioisótopos, porque nesta etapa ^{95}Zr e ^{95}Nb já foram retidos em uma coluna de sílica-gel.

Para essa determinação utilizou-se uma fase aquosa estoque, isenta de urânio. A fase aquosa foi constituída por 4 ml da solução estoque da mistura de produtos de fissão, 1 ml de solução de ácido nítrico de concentração definida resultando a concentração de HNO_3 em 0,03 M e H_2O_2 (5%), sendo esta utilizada para a redução do cério. A fase orgânica foi constituída por 5 ml de HDEHP 0,5M, 1,0M e 1,5M em hexano. O tempo de agitação variou de 10 minutos a 1 hora.

As Tabelas III.17 a III.19 mostram os valores das porcentagens de extração, para os radioisótopos ^{144}Ce , ^{106}Ru e ^{137}Cs , para diversos tempos de agitação, usando o sistema HNO_3 0,03 M (H_2O_2 5%) sendo a concentração de HDEHP 1,5 M, 1,0 M e 0,5 M, respectivamente.

Tabela III.17

Porcentagem de Extração, no Sistema HNO_3 0,03M (H_2O_2 5%) e HDEHP 1,5M

| t de agitação (minutos) | ^{144}Ce (%) | ^{106}Ru (%) | ^{137}Cs (%) |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 10 | $97,9 \pm 1,2$ | $1,8 \pm 0,5$ | $4,3 \pm 0,2$ |
| 15 | 100 | $1,3 \pm 0,4$ | $4,2 \pm 0,1$ |
| 60 | 100 | $1,9 \pm 0,8$ | $4,8 \pm 0,2$ |

Tabela III.18

Porcentagem de Extração, no Sistema HNO_3 0,03M (H_2O_2 5%) e HDEHP 1,0M

| t de agitação (minutos) | ^{144}Ce (%) | ^{106}Ru (%) | ^{137}Cs (%) |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 10 | $98,7 \pm 0,6$ | $10,9 \pm 0,7$ | $0,97 \pm 0,1$ |
| 60 | 100 | $13,5 \pm 0,5$ | $0,9 \pm 0,1$ |

Tabela III.19

Porcentagem de Extração, no Sistema HNO_3 0,03M (H_2O_2 5%) e HDEHP 0,5M

| t de agitação (minutos) | ^{144}Ce (%) | ^{106}Ru (%) | ^{137}Cs (%) |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 10 | 77 ± 1 | $3,3 \pm 0,4$ | $0,5 \pm 0,1$ |
| 60 | $99,4 \pm 0,4$ | $5,5 \pm 0,6$ | $0,3 \pm 0,1$ |

Conclusões Referentes ao Ítem III.8

Levando-se em conta que esse estudo tem como objetivo encontrar a melhor condição de extração para o cério, para separá-lo do rutênio e césio, pelos dados das Tabelas III.17 a III.19, tem-se que a melhor condição a ser usada para a extração de Ce(III) é:

fase aquosa (HNO_3) = 0,03 M e H_2O_2 (5%)

fase orgânica (HDEHP) = 1,5 M

Tempo de agitação = 15 minutos.

III.9 – Esquema de Separação Proposto

Com os dados até agora obtidos e tendo como objetivo procurar separar os radioisótopos ^{137}Cs , ^{95}Zr , ^{95}Nb e os pares $^{103-106}\text{Ru}$ e $^{141-144}\text{Ce}$ entre si e do urânio, pode-se propor o seguinte esquema de separação (Página 42).

Neste esquema de separação há dois pontos a serem discutidos:

1) Até o presente momento, para a extração do urânio a acidez da fase aquosa foi mantida próxima a 2M em HNO_3 , em vista dos resultados obtidos nos ítems III.5.a e III.5.b. Para realizar a etapa seguinte que corresponde à extração do cério, a acidez da fase deve ser diminuída para 0,03M em HNO_3 . O primeiro método utilizado para diminuir a acidez foi levar a fase aquosa isenta de urânio à secura, e a seguir retomá-la em solução de HNO_3 0,03M. Porém, retomando-se a solução em HNO_3 0,03M verificou-se ser essa acidez insuficiente para remover os radioisótopos adsorvidos nas paredes do recipiente de vidro. No experimento realizado, a perda por adsorção para o cério foi de 78%, para o rutênio foi de 0,9% e para o césio foi de 15%.

Para contornar esse problema, em vez de levar a fase aquosa à secura, adiciona-se NaOH até ser atingido pH = 1,52 (que corresponde à concentração de HNO_3 0,03 Molar). Esse processo é preferível ao processo da secura levando-se em consideração, principalmente, o problema de segurança, devido à possibilidade de volatilização dos radioisótopos.

2) Foram feitos vários experimentos para verificar a reprodutibilidade do esquema proposto, sendo que apareceu um novo problema.

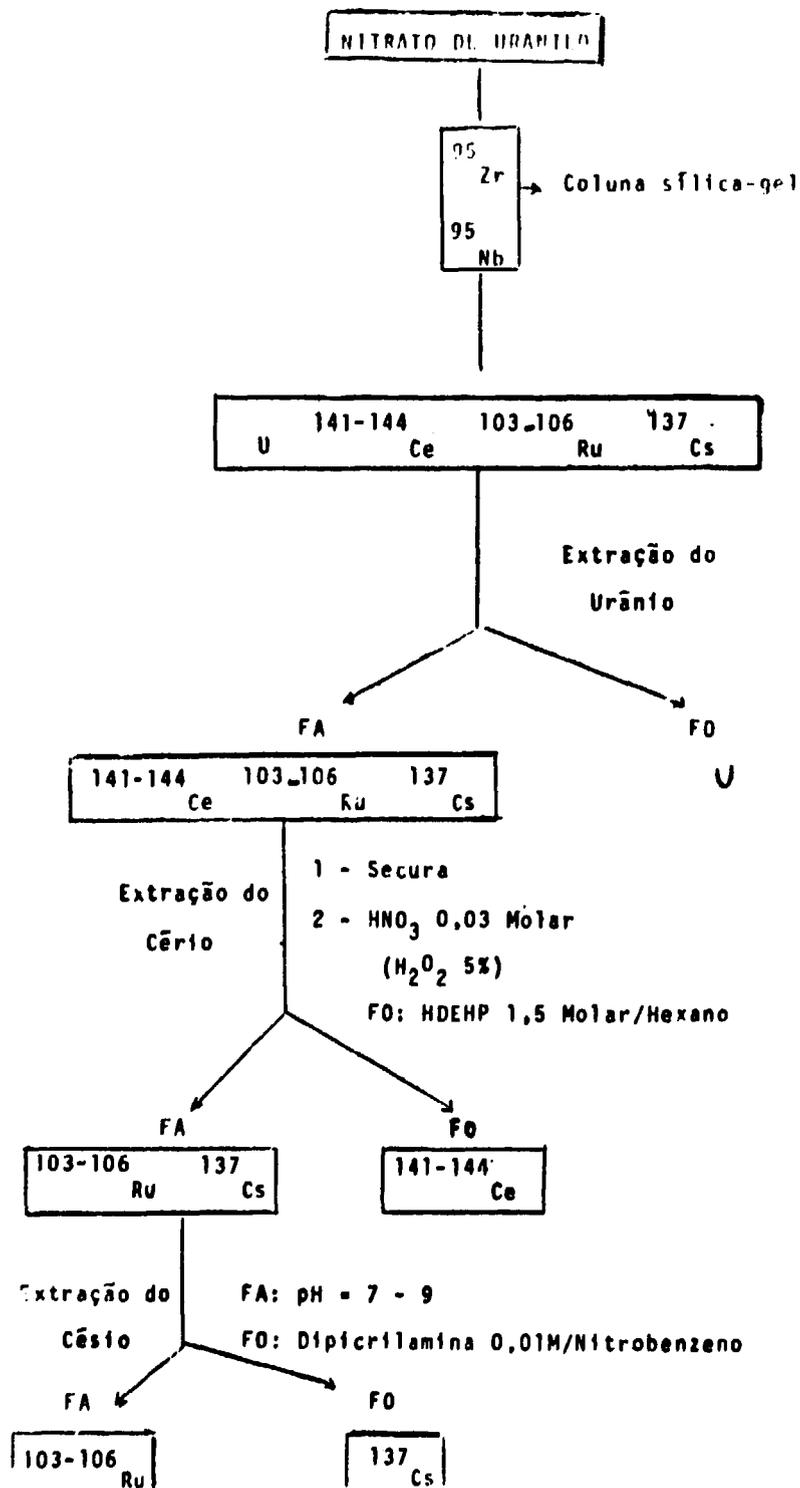
Depois de proceder à extração do urânio sendo a fase aquosa 2 Molar em HNO_3 e a concentração de HDEHP 1,5M), adicionou-se NaOH 2 M até ser atingido pH = 1,52. Com a adição de NaOH houve formação de um precipitado na fase aquosa, provavelmente de ácido per-urânio, mostrando que a extração do urânio pelo HDEHP não foi quantitativa.

Com o objetivo de encontrar uma condição em que ocorra uma extração quantitativa do urânio pelo HDEHP, variou-se a acidez da fase aquosa de 2 a 10 Molar em HNO_3 , mantendo-se constante a concentração de HDEHP em 0,1 Molar.

Procedeu-se à extração do urânio no intervalo de acidez mencionado, e com a adição de hidróxido de sódio, levou-se o pH da fase aquosa a 1,5.

Quando a acidez da fase aquosa foi 10 Molar em HNO_3 , com a adição de hidróxido de sódio houve a formação de um precipitado que adsorveu 33% de cério, 4% de rutênio e 2,4% de césio.

Com a diminuição de acidez de fase aquosa para 4 e 2M em HNO_3 , também houve a formação



de um precipitado, porém, em ambos os casos este precipitado adsorveu apenas 1% dos radioisótopos $^{141-144}\text{Ce}$, $^{103-106}\text{Ru}$ e ^{137}Cs .

Embora a extração de urânio não tenha sido quantitativa, o urânio que permanece na fase aquosa não interfere na determinação do cério, na etapa seguinte, visto que a adsorção dos radioisótopos foi de apenas 1%.

Em vista dos resultados obtidos, a acidez da fase aquosa na etapa de extração do urânio deverá ser mantida no intervalo de 2 a 4 M em HNO_3 .

Levando-se em conta os resultados obtidos:

- 1) Nos estudos da variação da porcentagem de extração dos radioisótopos em estudo, em função da acidez da fase aquosa e concentração do reagente orgânico (HDEHP).
- 2) No comportamento desses radioisótopos frente à eluição e retenção, quando se utiliza a coluna de sílica-gel, chegou-se a estabelecer para a separação dos radioisótopos em estudo o esquema de separação, que está indicado na Figura 2.1.

III.10 – Separação dos Radioisótopos $^{141-144}\text{Ce}$, $^{103-106}\text{Ru}$, ^{137}Cs , ^{95}Zr e ^{95}Nb pelo Esquema de Separação Proposto

Procedeu-se então à execução de seis experimentos para verificar a reprodutibilidade do esquema de separação proposto, e a pureza dos radioisótopos obtidos na separação.

Irradiação da Amostra

Uma mistura de produtos de fissão foi obtida pela irradiação de 3 g de U_3O_8 (pastilha) por 93,5 horas e dissolvidos em HNO_3 4 M. Diluiu-se a solução a 50 ml, sendo o tempo de resfriamento observado para a amostra de 2 meses.

1 – Retenção de ^{95}Zr e ^{95}Nb na Coluna de Sílica-Gel

1 ml de nitrato de urânio foi diluído a 5 ml, de tal forma a ter solução de HNO_3 3 Molar.

Percolou-se essa solução carga na coluna de sílica-gel (altura em sílica-gel = 10 cm, vazão = 4 gotas/minuto).

Procedeu-se à lavagem com 10 ml de água para retirar cério, césio, rutênio e urânio que ficam adsorvidos mecanicamente.

A eluição de ^{95}Zr foi feita com 60 ml de HNO_3 10 M, e a eluição de ^{95}Nb , com 23,5 ml de HNO_3 3 M (H_2O_2 5%).

A seguir, procedeu-se à eluição simultânea de ^{95}Zr e ^{95}Nb remanescentes na coluna com 26 ml de HF 0,05 + HNO_3 0,5 M.

2 – Separação do Cério, Césio, Rutênio e Urânio pelo Método de Extração com Solventes

a) Etapa de Extração do Urânio

À solução de lavagem que contém os radioisótopos acima mencionados, adicionou-se HNO_3 de tal forma que a acidez da fase aquosa, estivesse no intervalo de 2-4M em HNO_3 (H_2O_2 5%). Procedeu-se à extração do urânio com 40 ml de solução de HDEHP 0,1M. O tempo de agitação foi de 30 minutos.

b) Etapa de Extração do Cério

À fase aquosa isenta de urânio, adicionou-se NaOH 2 Molar, até ser atingido o $\text{pH} = 1,52$ (acidez 0,03M em HNO_3). A extração do cério foi feita com solução 1,5 M de HDEHP em hexano sendo o tempo de agitação de 15 minutos. A retro-extração do cério é feita com HNO_3 10 M – H_2O_2 5%.

c) Etapa de Extração do Césio

A fase aquosa contendo rutênio e cério, é alcalinizada com NaOH 2M, e o cério é extraído com solução 0,01 M de dipicrilamina em nitrobenzeno, sendo o tempo de agitação de 30 minutos. A retro-extração do cério é feita com HCl 1,0 M.

III.11 – Determinação da Queima do Óxido de Urânio Irradiado, pelo Método Destrutivo

Para a determinação da queima usando-se o método destrutivo, procedeu-se à execução de seis experimentos, utilizando o esquema descrito na Figura 2.1, em que se procurou isolar cada um dos radioisótopos escolhidos como monitores da queima. A determinação da quantidade de cada radioisótopo de interesse, formado na irradiação do óxido de urânio, foi feita utilizando-se a técnica de espectrometria de raios gama, empregando-se um detector de Ge-Li.

Para o cálculo do valor da queima, é necessário o conhecimento do número de átomos do monitor considerado, ou seja tem que ser determinada a atividade absoluta dos padrões de ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{137}Cs , ^{106}Ru , ^{95}Zr e ^{95}Nb , o que foi feito isolando cada um dos monitores pelo esquema proposto, e os valores de suas atividades absolutas foram determinados pela área de Física Nuclear do Instituto de Energia Atômica.

Além do número de átomos do monitor é necessário também o conhecimento do número de átomos do ^{235}U e ^{238}U presentes no combustível no início da irradiação.

A determinação da massa de urânio natural, (e portanto do número de átomos) presentes no combustível após a irradiação, foi feita baseando-se no trabalho de Currah e colaboradores⁽⁷⁾, empregando-se o tiocianato para a determinação colorimétrica do urânio. O valor obtido para a massa de urânio natural, corresponde à média de três determinações.

A relação utilizada para o cálculo da queima já referida no capítulo I, é a que segue:

$$\% \text{ Queima} = \frac{n^{\circ} \text{ de fissões} \times 100}{\text{número inicial de átomos pesados}}$$

PARTE II

III.1 – Determinação da Queima do Óxido de Urânio Irradiado pelo Método Direto

Para a determinação da queima de óxido de urânio irradiado usando-se o método direto, será usada a técnica de espectrometria de raios gama, sem separação química, em que cada um dos radioisótopos escolhidos como monitores será contado um na presença do outro, usando-se um detector de Ge-Li e multi-analisadores.

A amostra de U_3O_8 foi irradiada por 93,5 horas e os produtos de fissão ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{137}Cs , ^{106}Ru , ^{95}Zr e ^{95}Nb foram determinados medindo-se a intensidade dos raios gama correspondentes, depois de decorridos 58 dias de resfriamento.

Conhecendo-se o número de átomos do produto de fissão escolhido como monitor, o cálculo do valor da queima é feito de maneira análoga ao descrito no ítem III.11

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

Este capítulo foi dividido em duas partes. Na primeira parte encontram-se os resultados referentes à separação dos radioisótopos $^{141-144}Ce$, $^{103-106}Ru$, ^{137}Cs , ^{95}Zr e ^{95}Nb de uma mistura de produtos de fissão, empregando-se a técnica de extração com solventes e a coluna de sílica-gel, como também são apresentados os resultados da determinação da queima do óxido de urânio irradiado, utilizando o método destrutivo.

Na segunda parte são apresentados os resultados da determinação da queima de óxido de urânio utilizando o método direto, sem separação química.

PARTE I

IV.1 – Separação dos Radioisótopos Escolhidos como Monitores para a Determinação da Queima de um Óxido de Urânio Irradiado

Tendo como objetivo final o cálculo da queima do óxido de urânio irradiado, pelo método destrutivo, baseando-se nas medidas das intensidades dos raios gama dos produtos de fissão ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{137}Cs , ^{95}Zr e ^{95}Nb , foi proposto um esquema de separação para esses radioisótopos (Figura 2.1). Esse esquema baseou-se nos estudos da variação de porcentagem de extração desses radioisótopos em função da acidez da fase aquosa e concentração do reagente orgânico (HD e HP), como também no comportamento desses radioisótopos (retenção e eluição) na coluna de sílica-gel.

O método de análise dos produtos de fissão foi desenvolvido considerando somente os radioisótopos emissores de raios gama de meias vidas longas e que apresentam alto rendimento de fissão. Os principais produtos de fissão que permanecem depois de três meses de resfriamento são: ^{141}Ce , ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{95}Zr e ^{95}Nb .

Foram feitos seis experimentos para verificar a reprodutibilidade do esquema de separação proposto. Os dados da Tabela IV.1 mostram os valores dos rendimentos químicos obtidos na separação dos radioisótopos e a contaminação mútua em cada experimento.

Com o objetivo de mostrar o grau de purificação com que os radioisótopos em estudo foram obtidos, tirou-se o espectro de raios gama da amostra inicial e de cada fração que contém os radioisótopos ^{137}Cs , $^{141-144}Ce$, $^{103-106}Ru$, ^{95}Zr e ^{95}Nb purificados, e que estão representados nas Figuras de IV.1 a IV.6. Para essa ilustração utilizaram-se amostras do experimento 5.

Tabela IV.1

Rendimentos Químicos Obtidos na Separação dos Radioisótopos e a Contaminação Mútua em cada Experimento Realizado

| Experimento Realizado | ¹⁴⁴ Ce | | ¹⁴¹ Ce | ¹⁰³ Ru | | | ¹⁰⁶ Ru | ¹³⁷ Cs | | | ⁹⁵ Zr | | ⁹⁵ Nb | | | |
|-----------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-------------------|------------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--|------------------|------|------------------|---------------|-----|------------------|
| | r(%) | c(%) | r(%) | r(%) | c(%) | | r(%) | r(%) | c(%) | r(%) | c(%) | r(%) | c(%) | | | |
| 1 | 98,9 ± 1,4 | 25 28 2,1 | 98,7 ± 0,4 | 55,1 ± 0,4 | 8 0,1 0,6 0,2 | Cs ¹⁴¹ Ce Nb Zr | 55,7 ± 11,1 | 83,6 ± 5,1 | 0,6 0,2 0,3 | ¹⁰³ Ru Zr Nb | 54,4 | 0,18 | ⁹⁵ Nb | 87,5 | 2,8 | ⁹⁵ Zr |
| 2 | 85,6 ± 0,6 | 16 17 | 86,2 ± 1,7 | 63,5 ± 0,6 | 8 0,1 0,05 | Cs Nb Zr | 61,5 ± 16,8 | 90,9 ± 6,9 | 0,3 | ¹³³ Ru | 53,3 | 0,14 | ⁹⁵ Nb | 82,6 | 2,6 | ⁹⁵ Zr |
| 4 | 98,0 ± 1,4 | 13 12 | 91,9 ± 0,4 | 54,3 ± 0,4 | 11 0,17 0,14 | Cs Zr Nb | 43,9 ± 6,9 | 89,8 ± 4,8 | | Puro | 46,4 ± 0,3 | 0,12 | ⁹⁵ Nb | 74,5 ± 0,3 | 3,0 | ⁹⁵ Zr |
| 3 | 89,3 ± 1,2 | 12 14 | 90,5 ± 0,4 | 43,9 ± 0,2 | 0,1 | ⁹⁵ Nb | 46,8 ± 3,9 | 84,7 ± 3,9 | 1,3 0,2 0,1 | ¹⁰³ Ru Zr ¹⁴¹ Ce | 47,5 ± 0,3 | 0,16 | ⁹⁵ Nb | 85,5 ± 0,4 | 2,1 | ⁹⁵ Zr |
| 5 | 95,6 ± 1,3 | 14 14 | 94,4 ± 0,4 | 61,3 ± 0,5 | 1,6 0,1 0,4 | ¹³⁷ Cs Zr Nb | 58,2 ± 5,3 | 81,5 ± 4,5 | 0,07 | ¹⁰³ Ru | 40,2 ± 0,3 | 0,13 | ⁹⁵ Nb | 90,4 ± 0,4 | 1,4 | ⁹⁵ Zr |
| 6 | 84,2 ± 1,2 | 11 11 | 84,3 ± 0,4 | 41,6 ± 0,4 | 0,07 0,2 | Zr Nb | 38,9 ± 7,0 | 80,9 ± 4,3 | 0,16 0,03 | ¹⁰³ Ru Nb | 47,8 ± 0,4 | 0,11 | ⁹⁵ Nb | 74,6 ± 0,3 | 1,5 | ⁹⁵ Zr |

Obs.: r = rendimento químico
c = contaminação do radioisótopo, na fração "pura".

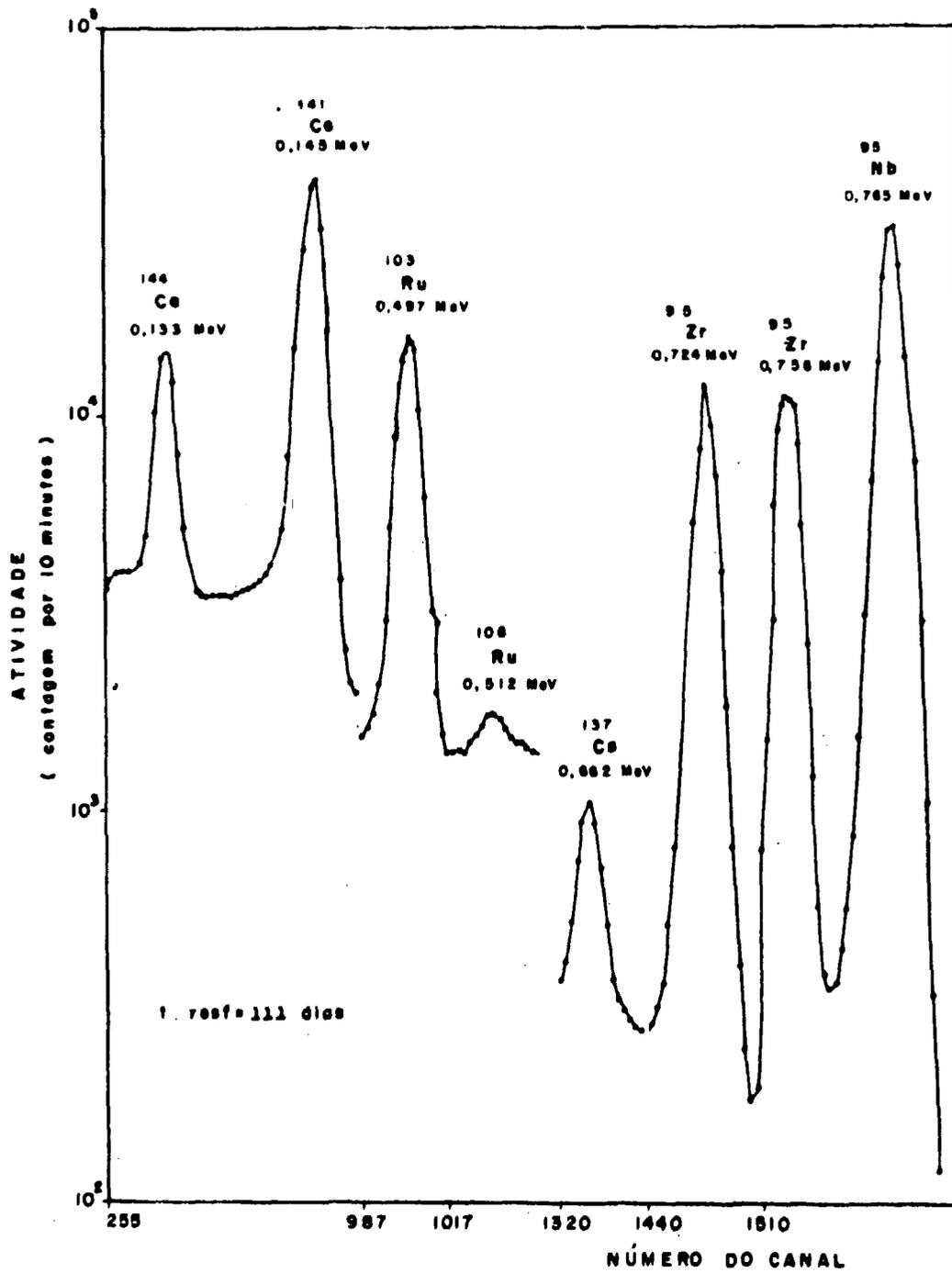


Figura 4.1 – Espectro de Raios Gama da Mistura de Produtos de Fissão, Antes da Separação Radioquímica

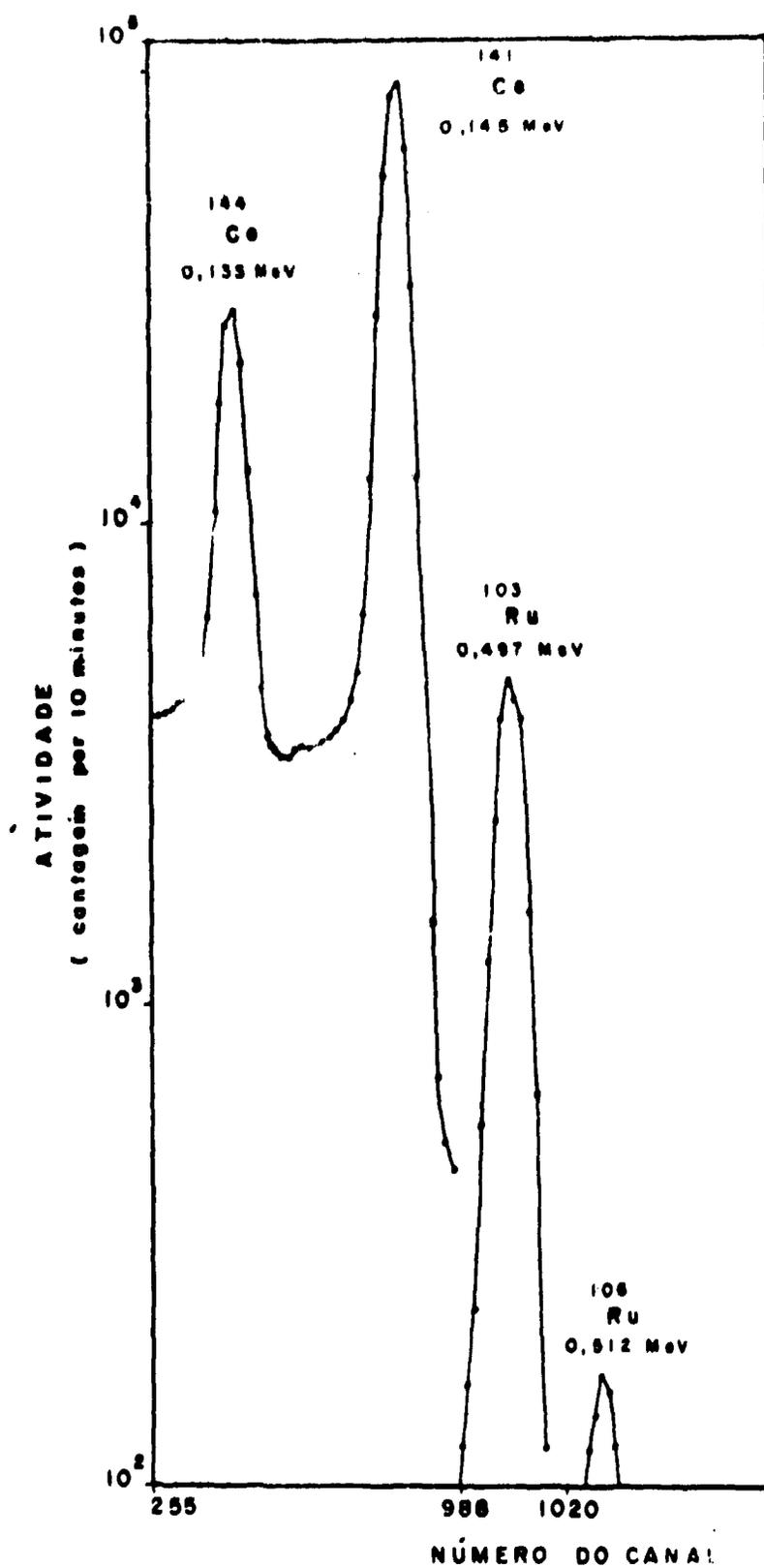


Figura 4.2 - Espectro de Raios Gama da Fração Cério Após a Separação

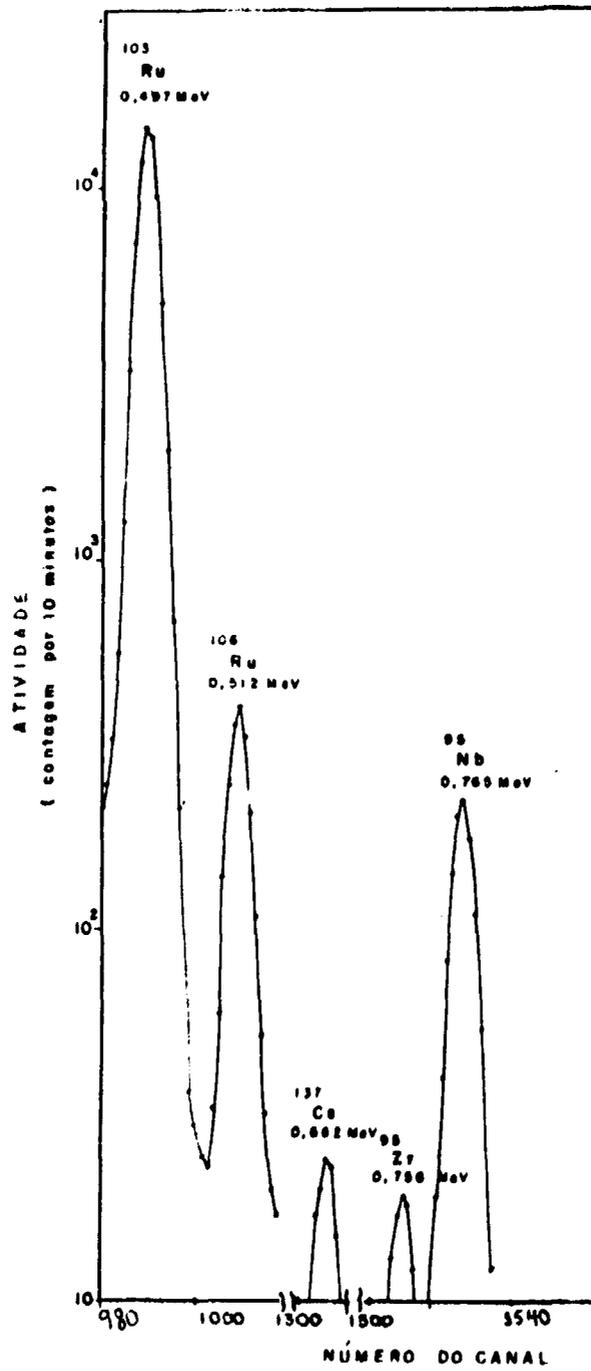


Figura 4.3 – Espectro de Raios Gama da Fração Rutênio Após a Separação

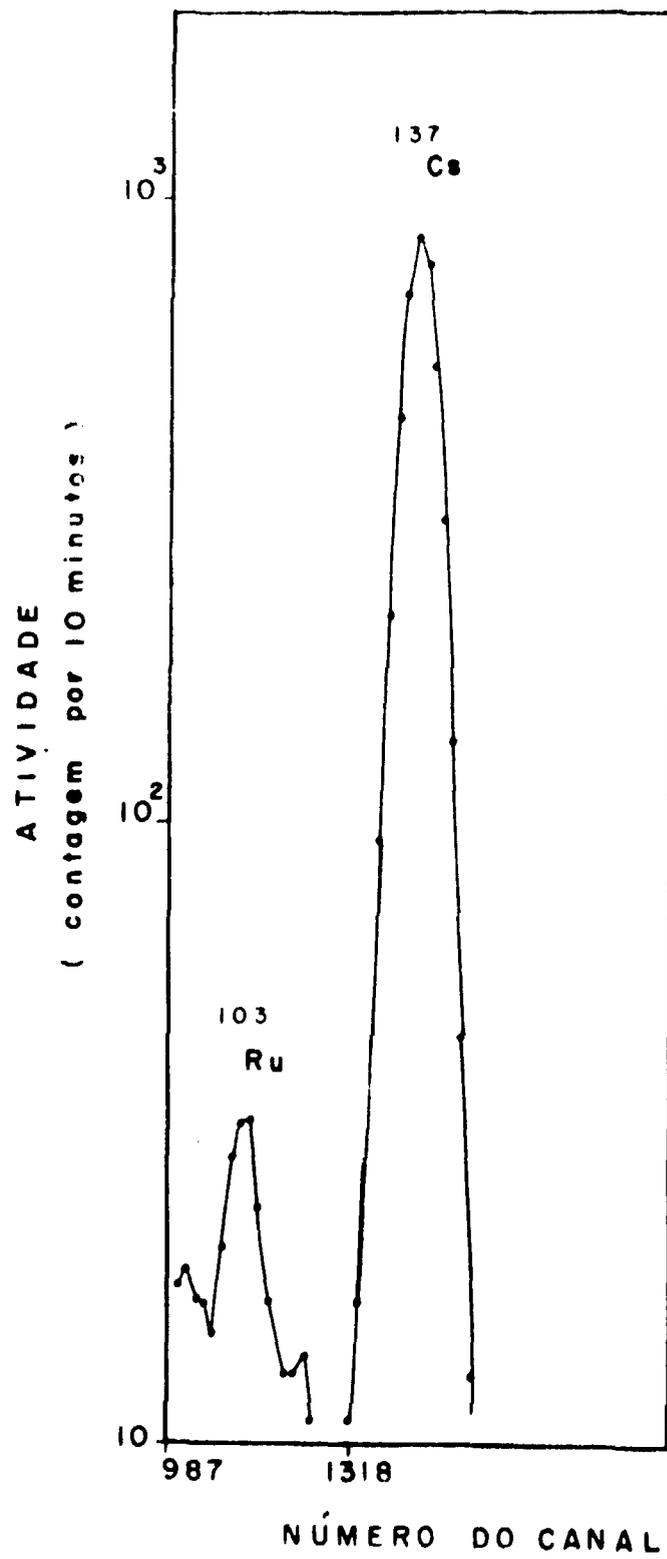


Figura 4.4 - Espectro de Raios Gama da Fração Césio Após a Separação

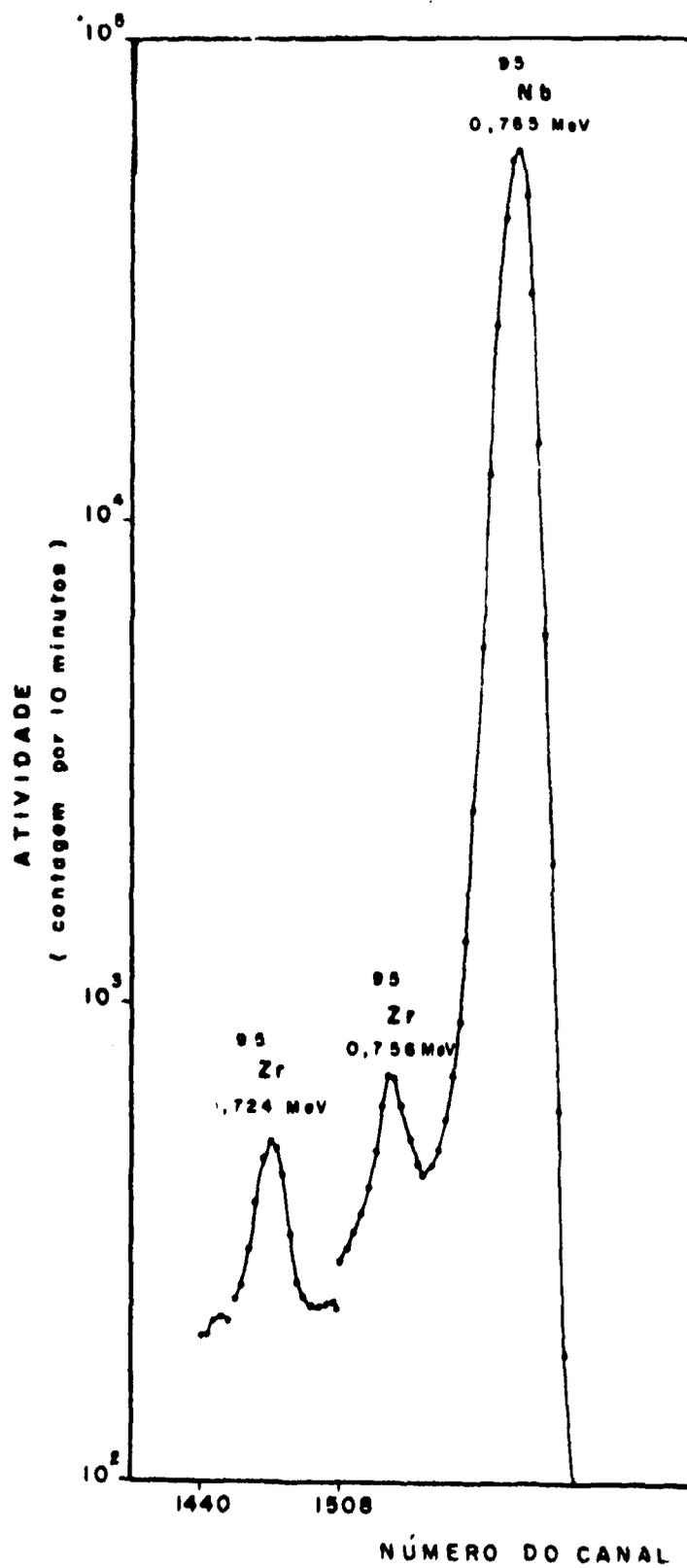


Figura 4.5 - Espectro de Raios Gama da Fração Nióbio Após a Separação.

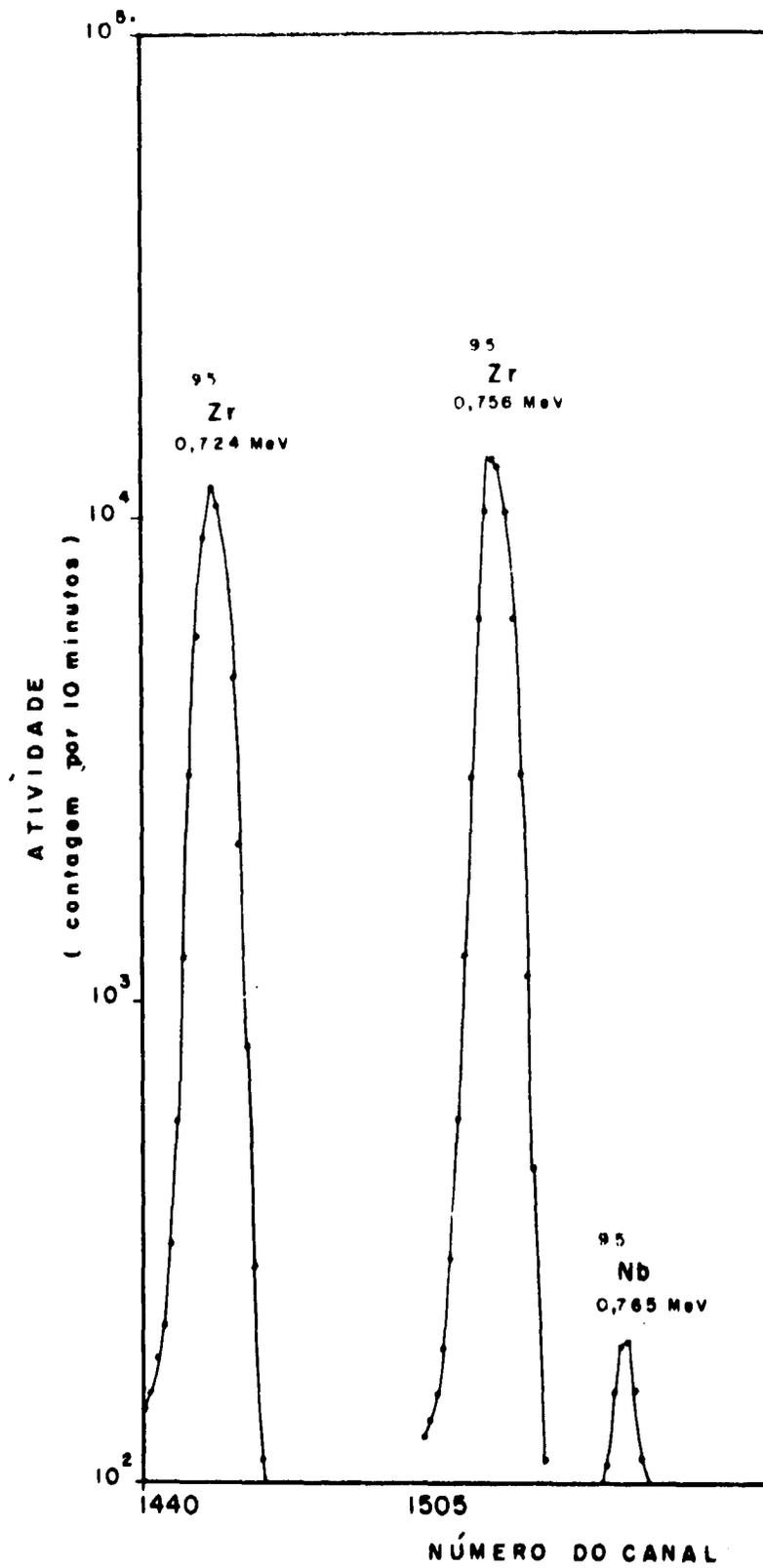


Figura 4.6 – Espectro de Raios Gama da Fração Zircônio Após a Separação

IV.2 -- Considerações sobre a Recuperação e a Contaminação dos Radioisótopos em Estudo, Utilizando o Esquema de Separação Proposto

IV.2.a – Cério

O ^{144}Ce apresenta um comportamento definido em todo esquema de separação (Tabela IV.2):

- 1) Quando se procede à lavagem da coluna de sílica-gel, nos seis experimentos, a média de ^{144}Ce encontrada nos primeiros 10 ml de água, foi de 95,6%.

O restante do ^{144}Ce é encontrado no efluente (a média obtida nos seis experimentos foi de 0,97%), e nos primeiros 10 ml de HNO_3 10M, utilizados para eluir o ^{95}Zr . Essa fração de ácido nítrico contém não somente o ^{144}Ce , mas também os demais radioisótopos, incluindo uma pequena porcentagem de ^{95}Zr (2,5%) e ^{95}Nb (0,1%). Para a separação dos radioisótopos $^{141-144}\text{Ce}$, $^{103-106}\text{Ru}$, ^{137}Cs , pelo método de extração com solventes, foi utilizada apenas a fração correspondente à lavagem com água. Os primeiros 10 ml de HNO_3 foram desprezados, porque além de conter uma pequena porcentagem dos radioisótopos (< 5%), iria aumentar a contaminação desses em relação ao ^{95}Zr e ^{95}Nb .

- 2) Não é extraído nas condições de extração do urânio.
- 3) Na presença de água-oxigenada, Ce(III) é extraído de soluções de $\text{pH} = 1,5$ para soluções de 1,5 Molar de HDEHP em hexano, sendo que o valor médio da porcentagem de extração do ^{144}Ce com HDEHP foi de 99,9%.
- 4) A média da retro-extração do ^{144}Ce com HNO_3 10M – H_2O_2 (5%) obtida nos seis experimentos foi de 95,1%.

Tabela IV.2

Porcentagem de ^{144}Ce nas Diversas Etapas do Esquema de Separação

| Experimento | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | Média |
|----------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|
| Efluente | 1,6 | 0,8 | 1,9 | 0,9 | 0 | 0,7 | 0,97 ± 0,03 |
| Lavagem | 97,9 ± 1,8 | 94,0 ± 1,7 | 88,7 ± 0,8 | 102,2 ± 1,2 | 95,9 ± 1,2 | 94,9 ± 1,2 | 95,6 ± 1,4 |
| Extração do Urânio | 0 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | |
| Extração do Cério | 99,5 ± 0,5 | 99,5 ± 0,8 | 100 ± 0,5 | 100 ± 0,6 | 100 ± 0,7 | 100 ± 0,7 | 99,9 ± 0,6 |
| Retro Extração Cério | 97,4 ± 0,8 | 99,3 ± 1,1 | 95,3 ± 1,4 | 97,9 ± 1,2 | 98,0 ± 0,9 | 92,6 ± 0,9 | 95,1 ± 1,1 |

Tabela IV.3

Porcentagem de ^{141}Ce nas Diversas Etapas do Esquema de Separação

| Experimento | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | Média |
|----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| Efluente | 1,5 | 0,8 | 1,9 | 0,8 | 0 | 0,7 | 0,98 ± 0,01 |
| Lavagem | 96,9 ± 0,5 | 94,6 ± 0,6 | 88,9 ± 0,3 | 95,9 ± 0,4 | 95,2 ± 0,4 | 95,2 ± 0,4 | 94,5 ± 0,4 |
| Extração do Urânio | 0,1 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0,1 |
| Extração do Cério | 99,7 ± 0,1 | 100 ± 0,3 | 99,7 ± 0,2 | 100 ± 0,2 | 100 ± 0,2 | 100 ± 0,2 | 99,9 ± 0,2 |
| Retro Extração Cério | 97,5 ± 0,2 | 89,2 ± 0,4 | 95,4 ± 0,5 | 97,9 ± 0,4 | 98,0 ± 0,3 | 92,6 ± 0,4 | 95,2 ± 0,4 |

Nos dois primeiros experimentos, a separação do cério feita pelo esquema de separação proposto. Para tentar diminuir a contaminação do rutênio em relação ao cério nos quatro últimos experimentos foi feita uma etapa adicional, que consiste em retro-extrair primeiro o rutênio que está contaminando o cério na fase orgânica, para depois proceder à retro-extração do cério de maneira usual. A retro-extração do rutênio foi feita com solução de tiouréia, baseando-se no trabalho de Floh⁽⁸⁾.

Floh extrai o rutênio com o agente extraente TBP e retro-extrai o rutênio da fase orgânica, com solução de 100g/l de tiouréia (acidez 0,01M em HNO_3). O tempo de agitação empregada foi de 1 minuto. Em dois estádios e retro-extração do rutênio foi de 83%.

Os dados da Tabela IV.4 mostram as porcentagens de rutênio inicial que acompanham o cério nas diversas etapas de extração, com os correspondentes fatores de descontaminação.

Na etapa de extração do cério, a porcentagem de ^{103}Ru inicial que contamina o ^{144}Ce variou de 20% a 30%. Nos dois primeiros experimentos ao se proceder à retro-extração do cério, o rutênio se redistribuiu entre as duas fases diminuindo de muito pouco a sua contaminação, sendo que o aumento no fator de descontaminação foi de apenas 1,2. No primeiro experimento a contaminação diminui de 31% para 25% e no segundo de 23,7% para 15,9%.

Nos quatro últimos experimentos foi introduzida a etapa de retro-extração do rutênio com a solução de tiouréia, sendo que uma parte do rutênio foi retro-extraída para a solução de tiouréia, enquanto que o restante se redistribuiu entre a fase aquosa e orgânica da etapa de retro-extração do cério.

Com a introdução desta etapa o fator de descontaminação aumenta de um fator 2. (Os dados da Tabela IV.5 mostram que, em uma única etapa, a porcentagem de rutênio que é retro-extraída com a solução de tiouréia variou de 21% a 40%).

Tabela IV.4

Porcentagem e Fatores de Descontaminação do Rutênio, em Relação ao Cério

| | % ^{103}Ru etapa extração cério | % ^{103}Ru na fase aquosa de retro extração do rutênio | % ^{103}Ru na fase aquosa de retro extração do cério | FD_1 | FD_2 | $\frac{\text{FD}_2}{\text{FD}_1}$ |
|---|---|---|---|---------------|---------------|-----------------------------------|
| 1 | 31,2 ± 0,2 | — | 25,2 ± 0,2 | ,32 | 3,9 | 1,2 |
| 2 | 23,7 ± 0,3 | — | 15,9 ± 0,2 | 4,2 | 5,4 | 1,3 |
| 3 | 22,5 ± 0,1 | 7,0 ± 0,1 | 11,9 ± 0,2 | 4,0 | 7,5 | 1,9 |
| 4 | 21,5 ± 0,2 | 4,5 ± 0,1 | 13,4 ± 0,2 | 4,3 | 7,3 | 1,7 |
| 5 | 28,0 ± 0,2 | 8,1 ± 0,1 | 14,2 ± 0,2 | 3,6 | 6,7 | 1,9 |
| 6 | 25,1 ± 0,2 | 10,0 ± 0,2 | 10,9 ± 0,1 | 3,7 | 7,7 | 2,1 |

$$\text{FD}_1 = \frac{\text{atividade } ^{103}\text{Ru na F.O.}}{\text{atividade } ^{103}\text{Ru inicial}} \times \frac{\text{atividade } ^{144}\text{Ce inicial}}{\text{atividade } ^{144}\text{Ce na F.O.}}$$

$$\text{FD}_2 = \frac{\text{atividade } ^{103}\text{Ru na FA}}{\text{atividade } ^{103}\text{Ru inicial}} \times \frac{\text{atividade } ^{144}\text{Ce inicial}}{\text{atividade } ^{144}\text{Ce na FA}}, \text{ onde}$$

F.O = fase orgânica da etapa da extração do Cério

FA = fase aquosa da etapa da retro-extração do Cério.

Com uma repetição nas operações de retro-extração do rutênio com solução de tiouréia, pode-se obter cério praticamente puro.

Recuperação do Cério

Em três experimentos, a recuperação do ^{144}Ce foi maior que 96%. No segundo experimento a recuperação do ^{144}Ce foi de 86%, sendo que houve um problema em sua etapa de retro-extração (em vez de se ter uma retro-extração total, 10% de cério permaneceram na fase orgânica), no sexto experimento, ocorreu o mesmo problema.

No terceiro experimento, ao se proceder à lavagem com água, em vez de se obter uma retirada de acima de 95%, obteve uma retirada de apenas 90% de ^{144}Ce . Os dados da Tabela IV.3 mostram que o isótopo ^{141}Ce apresenta os resultados em bom acordo com os do ^{144}Ce em todas as etapas do esquema de separação.

IV.2.b – Rutênio

Como não foi possível obter dados reprodutíveis para a extração do rutênio com o HDEHP, na fase aquosa contendo rutênio e cério, procedeu-se à extração deste com solução de dipicrilamina. Do seu comportamento no esquema de separação proposto, pode-se dizer que (Tabela IV.5):

Tabela IV.5

Porcentagem de ^{103}Ru nas Diversas Etapas do Esquema de Separação

| Experimento | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | Média |
|------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| Efluente | 1,5 | 0,8 | 1,9 | 0,8 | 0 | 0,7 | 0,96 ± 0,02 |
| Lavagem | 95,2 ± 0,8 | 93,4 ± 0,9 | 87,9 ± 0,4 | 95,9 ± 0,6 | 93,4 ± 0,6 | 95,3 ± 0,7 | 93,3 ± 0,7 |
| Extração do Cério | 33,2 ± 0,2 | 24,3 ± 0,2 | 26,7 ± 0,1 | 24,6 ± 0,1 | 31,1 ± 0,2 | 28,7 ± 0,2 | 28,1 ± 0,2 |
| Retro Extração Cério | 77,1 ± 0,6 | 69,1 ± 1,2 | 73,2 ± 1,4 | 72,3 ± 1,2 | 76,3 ± 1,0 | 73,0 ± 1,1 | 73,5 ± 1,1 |
| Retro Extração Rutênio | | | 30,9 ± 0,6 | 20,9 ± 0,3 | 28,9 ± 0,8 | 40,0 ± 0,7 | 30,2 ± 0,6 |
| Extração do Césio | 0,6 ± 0,1 | 4,6 ± 0,1 | 0,5 ± 0,1 | 0,6 ± 0,1 | 0 | 0,6 ± 0,1 | 1,9 ± 0,1 |

- 1) Quando se procede à lavagem da coluna de sílica-gel com água, acima de 94% de ^{103}Ru é encontrado nesta fração.
- 2) Não é extraído nas condições de extração do urânio.
- 3) É parcialmente extraído nas condições de extração do cério. A porcentagem de extração média para o ^{103}Ru com o HDEHP nesta etapa foi de 28,1%.
- 4) Praticamente não é extraído nas condições de extração de cério. Nesta etapa, a média obtida para a extração do rutênio em 5 experimentos foi de 0,6%. Em um único experimento é que se obteve o valor de 4,6% para a extração do rutênio.
- 5) A porcentagem de extração do ^{103}Ru com a tiouréia variou de 21% a 40%.
- 6) Ao se proceder à retro-extração do cério, do restante do rutênio que não foi retro-extraído pela tiouréia e que ainda permanece com o cério na fase orgânica, 73,5% (média de 6 experimentos) de ^{103}Ru é retro-extraído junto com o cério, o que significa que aproximadamente 12% do ^{103}Ru inicial contamina o ^{144}Ce .

O rutênio além de contaminar o cério, apresenta outro problema; na etapa de extração do cério, ao se levar o pH da fase aquosa entre 7 e 9 ocorre uma perda de rutênio por adsorção nas paredes do vidro. Essa perda do rutênio por adsorção não foi reprodutível, e sim variou de 0 – 27%.

A recuperação do ^{103}Ru variou de 41% a 64%, sendo que o restante se encontra contaminando o cério, ou é adsorvido na etapa de extração do cério.

Nos três primeiros experimentos a contaminação do cério foi da ordem de 10%, porque na etapa de extração do cério com a dipicrilamina a extração deste foi de 90%. Para diminuir a contaminação do cério em relação ao rutênio, nos três últimos experimentos procedeu-se a uma segunda extração de cério. Com a introdução desta etapa adicional, em dois experimentos obteve-se rutênio puro em relação ao cério e num terceiro experimento, a contaminação do cério foi de 1,6%. Os dados da Tabela IV.6 mostram que o isótopo ^{103}Ru apresenta os resultados em bom acordo com os do ^{106}Ru em todas as etapas do esquema de separação.

Tabela IV.6

Porcentagem de ^{106}Ru nas Diversas Etapas do Esquema de Separação

| Experimento | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | Média |
|------------------------|-------|-------|------|------|------|------|-------|
| Efluente | 2,5 | 1,2 | 2,0 | 0,7 | | 0,6 | 0,9 |
| | ± | ± | ± | ± | 0 | ± | ± |
| | 0,8 | 0,5 | 0,3 | 0,1 | | 0,1 | 0,4 |
| Lavagem | 106,8 | 114,9 | 87,7 | 83,8 | 87,7 | 86,3 | 95,3 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 34,8 | 41,2 | 12,4 | 12,9 | 7,4 | 15,4 | 24,2 |
| Extração do Cério | 32,8 | 23,7 | 27,0 | 23,8 | 31,5 | 29,1 | 28,2 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 2,1 | 2,5 | 1,7 | 1,7 | 2,1 | 2,3 | 2,1 |
| Retro Extração Cério | 77,3 | 71,9 | 100 | 71,8 | 81,5 | 74,2 | 80,1 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 7,8 | 13,4 | 29,7 | 19,2 | 15,5 | 15,5 | 18,1 |
| Retro Extração Rutênio | | | 32,7 | 23,1 | 34,0 | 37,2 | 32,2 |
| | | | ± | ± | ± | ± | ± |
| | | | 6,1 | 3,4 | 3,7 | 6,7 | 5,2 |
| Extração do Cério | 0 | 5,0 | 0,5 | 0 | 0 | 0 | |
| | | ± | ± | | | | |
| | | 1,4 | 0,1 | | | | |

IV.2.c – Cério

O cério apresenta um comportamento definido no esquema de separação (Tabela IV.7).

- 1) O seu comportamento na coluna de sílica-gel é semelhante ao ^{144}Ce e ^{103}Ru . A média de ^{137}Cs encontrado na etapa de lavagem com água foi de $95,7 \pm 5,4\%$.
- 2) Não é extraído nas condições de extração do urânio.

- 3) Praticamente não é extraído nas condições de extração do cério (extração menor que 2,5%).
- 4) A média obtida em seis experimentos para a sua extração com a dipicrilamina foi de $88,7 \pm 3,2\%$.
- 5) Com solução 1,0M de HCl a média da retro-extração do cério obtida em seis experimentos, foi de 99,7%.

Ao se efetuar o esquema de separação proposto, consegue-se em um único estágio, uma extração de cério de $88,7 \pm 3,2\%$. Com a repetição desta operação, consegue-se um aumento em sua recuperação. Além de apresentar um alto rendimento químico, o ^{137}Cs se encontra praticamente puro. A maior contaminação foi no 4º experimento, onde o ^{137}Cs se encontra contaminado com 1,3% de ^{103}Ru . Aqui deve-se levar em conta a grande diferença existente entre as meias vidas desses radioisótopos ($^{137}\text{Cs} = 30,0$ anos e $^{103}\text{Ru} = 39,7$ dias).

Tabela IV.7

Porcentagem de ^{137}Cs nas Diversas Etapas do Esquema de Separação

| Experimento | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | Média |
|-------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|
| Efluente | 0,3 ± 0,1 | 0 | 3,7 ± 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0,7 |
| Lavagem | 95,5 ± 7,3 | 87,8 ± 6,2 | 92,9 ± 3,8 | 100 ± 4,9 | 103,4 ± 4,5 | 94,4 ± 4,9 | 95,7 ± 5,4 |
| Extração do Cério | 2,4 ± 0,7 | 1,9 ± 0,7 | 1,7 ± 0,5 | 1,6 ± 0,5 | 1,4 ± 0,7 | 0 | 1,5 ± 0,6 |
| Extração do Cério | 91,4 ± 3,9 | 91,6 ± 5,8 | 89,6 ± 1,3 | 89,1 ± 2,6 | 81,7 ± 1,8 | 88,5 ± 1,8 | 88,7 ± 3,2 |
| Retro Extração do Cério | 100 ± 4,7 | 98,4 ± 2,6 | 100 ± 3,3 | 100 ± 3,3 | 100 ± 3,1 | 100 ± 2,3 | 99,7 ± 3,3 |

IV.2.d – Zircônio

Para separar ^{95}Zr dos demais produtos de fissão escolhidos como monitores para a determinação da queima de um óxido de urânio irradiado foi utilizada uma coluna de sílica-gel. Quando se utiliza uma solução carga de nitrato de urânio com acidez 3,0M em HNO_3 , ocorre a retenção de ^{95}Zr e ^{95}Nb na coluna de sílica-gel.

Para separar ^{95}Zr do ^{95}Nb procedeu-se à eluição desses radioisótopos em 3 etapas:

- 1) A eluição seletiva de ^{95}Zr foi feita com solução de HNO_3 10M.
- 2) A eluição seletiva de ^{95}Nb foi feita com solução de HNO_3 3M – H_2O_2 5%.
- 3) O restante de ^{95}Zr e ^{95}Nb que ainda permanecem retidos na coluna são eluídos simultaneamente com uma mistura de HF – 0,5M e HNO_3 0,5M.

Os dados da Tabela IV.8 mostram que acima de 98% de ^{95}Zr foram retidos na coluna de sílica-gel.

Nos dois primeiros experimentos as frações de ^{95}Zr foram coletadas de 5 em 5 ml. A curva de eluição para o ^{95}Zr para o 1º experimento está representada na Figura 4.7, verificando-se que nos primeiros 15 ml de eluente tem-se apenas 3,1% de ^{95}Zr , e com a passagem de 35 ml de HNO_3 10M tem-se 54,4% de ^{95}Zr contaminado com 0,80% de ^{95}Nb (este valor de contaminação é dado pela razão das atividades do ^{95}Nb e ^{95}Zr , encontradas neste volume de eluente). Se for considerar a quantidade de ^{95}Nb inicial que contamina o ^{95}Zr , este valor é de apenas 0,18%. Com a passagem posterior de mais 10 ml de HNO_3 10M, ocorre a eluição de mais de 2,9% de ^{95}Zr .

A curva de eluição ^{95}Zr para o 2º experimento é apresentada na Figura 4.8. Nos primeiros 15 ml de eluente tem-se apenas 2,3% de ^{95}Zr . Com a passagem de mais 35 ml de HNO_3 , ocorre a eluição de 53,3% de ^{95}Zr contaminados com 0,76% de ^{95}Nb (que representa 0,17% de ^{95}Nb inicial).

Com base nos resultados obtidos nos dois primeiros experimentos (Figura 4.7 e 4.8) e no item III.6, nos quatro últimos experimentos, a coleta de ^{95}Zr que é eluído com HNO_3 foi feita em 3 frações:

Fração 1 = corresponde a passagem de 15 ml de HNO_3 10M

Fração 2 = corresponde a passagem de 35 ml de HNO_3 10M

Fração 3 = corresponde a passagem de 10 ml de HNO_3 10M.

A recuperação de ^{95}Zr (Tabela IV.1) se refere a porcentagem de ^{95}Zr encontrada na fração 2, e esta variou de 40,2% a 54,4%. A fração 1 que corresponde a passagem dos primeiros 15 ml de HNO_3 10M foi desprezada para evitar que ^{95}Zr seja contaminado com $^{141-144}\text{Ce}$, $^{103-106}\text{Ru}$ e ^{137}Cs .

A fração 3 não foi considerada na determinação da recuperação do ^{95}Zr porque nestes 15 ml a eluição de ^{95}Zr foi muito baixa (variou de 1,2% a 4,1%, o que acarretaria uma diluição de atividade do ^{95}Zr na solução).

Na fração 2, nos seis experimentos realizados o ^{95}Zr está contaminado com menos de 0,2% da quantidade inicial de ^{95}Nb .

Com a passagem de 60 ml do eluente HNO_3 10M não se obteve uma eluição quantitativa de ^{95}Zr . Procedeu-se então à eluição do ^{95}Nb com a mistura HNO_3 3M – H_2O_2 (5%), sendo que nesta etapa praticamente não ocorre a eluição de ^{95}Zr (menos de 3% do ^{95}Zr inicial é eluído junto com o ^{95}Nb), nos seis experimentos, a média obtida para a eluição do ^{95}Nb foi de 82%.

Para a eluição de ^{95}Zr e ^{95}Nb que ainda permanecem retidos na coluna, foi utilizado o eluente HNO_3 0,5M HF 0,5M. Com a passagem deste eluente, praticamente todo o ^{95}Zr foi eluído da coluna de sílica-gel. Ao se contar a sílica-gel, esta estava contaminada com menos de 3% de ^{95}Zr .

Tabela IV.8

Porcentagem de ^{95}Zr nas Etapas de Retenção e Eluição na Coluna de Sílica-Gel

| | Efluente | Retenção ^{95}Zr Coluna Sil-Gel | Lavagem com H_2O (10 ml) | Fração 1 Eluição ^{95}Zr HNO_3 | Fração 2 Eluição ^{95}Zr HNO_3 | Fração 3 Eluição ^{95}Zr HNO_3 | Eluição Simultânea ^{95}Zr e ^{95}Nb | ^{95}Zr Eluído na Fração 2 do Nióbio | Sílica | Total Encontrado |
|--------------------------------|----------|---|--|--|--|--|--|---|----------------|---------------------|
| 1. ^o Experimento | 0 | 94,3 | $6,0 \pm 0,8$ | $3,1 \pm 0,04$ | $54,5 \pm 0,5$ | $2,90 \pm 0,003$ | $29,0 \pm 0,3$ (26 ml) | $4,00 \pm 0,04$ | ND | $99,4 \pm 1,0$ |
| 2. ^o Experimento | 0 | 99,6 | $0,40 \pm 0,04$ | $2,3 \pm 0,03$ | $53,4 \pm 0,1$ | $4,10 \pm 0,02$ | $37,9 \pm 0,3$ (25 ml) | $3,30 \pm 0,04$ | ND | $101,4 \pm 0,8$ |
| 3. ^o Experimento | 0,05 | 97,8 | $2,20 \pm 0,03$ | $2,4 \pm 0,02$ | $47,5 \pm 0,2$ | $1,80 \pm 0,02$ | $28,0 \pm 0,4$ (38 ml) | $2,8 \pm 0,1$ | ND | $84,7 \pm 0,5$ |
| 4. ^o Experimento | 0 | 99,1 | $0,86 \pm 0,03$ | $2,9 \pm 0,03$ | $46,4 \pm 0,3$ | $3,80 \pm 0,04$ | $42,9 \pm 0,4$ (32 ml) | $3,98 \pm 0,1$ | $2,9 \pm 0,1$ | $103,7 \pm 0,5$ |
| 5. ^o Experimento | 0 | 98,1 | $1,90 \pm 0,04$ | $5,3 \pm 0,05$ | $40,2 \pm 0,3$ | $1,20 \pm 0,02$ | $38,5 \pm 0,3$ (29 ml) | $1,8 \pm 0,2$ | $1,8 \pm 0,08$ | $90,7 \pm 0,5$ |
| 6. ^o Experimento | 0 | 99,5 | $0,51 \pm 0,04$ | $1,3 \pm 0,03$ | $47,8 \pm 0,4$ | $4,6 \pm 0,1$ | $36,0 \pm 0,3$ (28 ml) | $3,0 \pm 0,03$ | $0,9 \pm 0,1$ | $94,1 \pm 0,5$ |

OBS.: ND - não determinado.

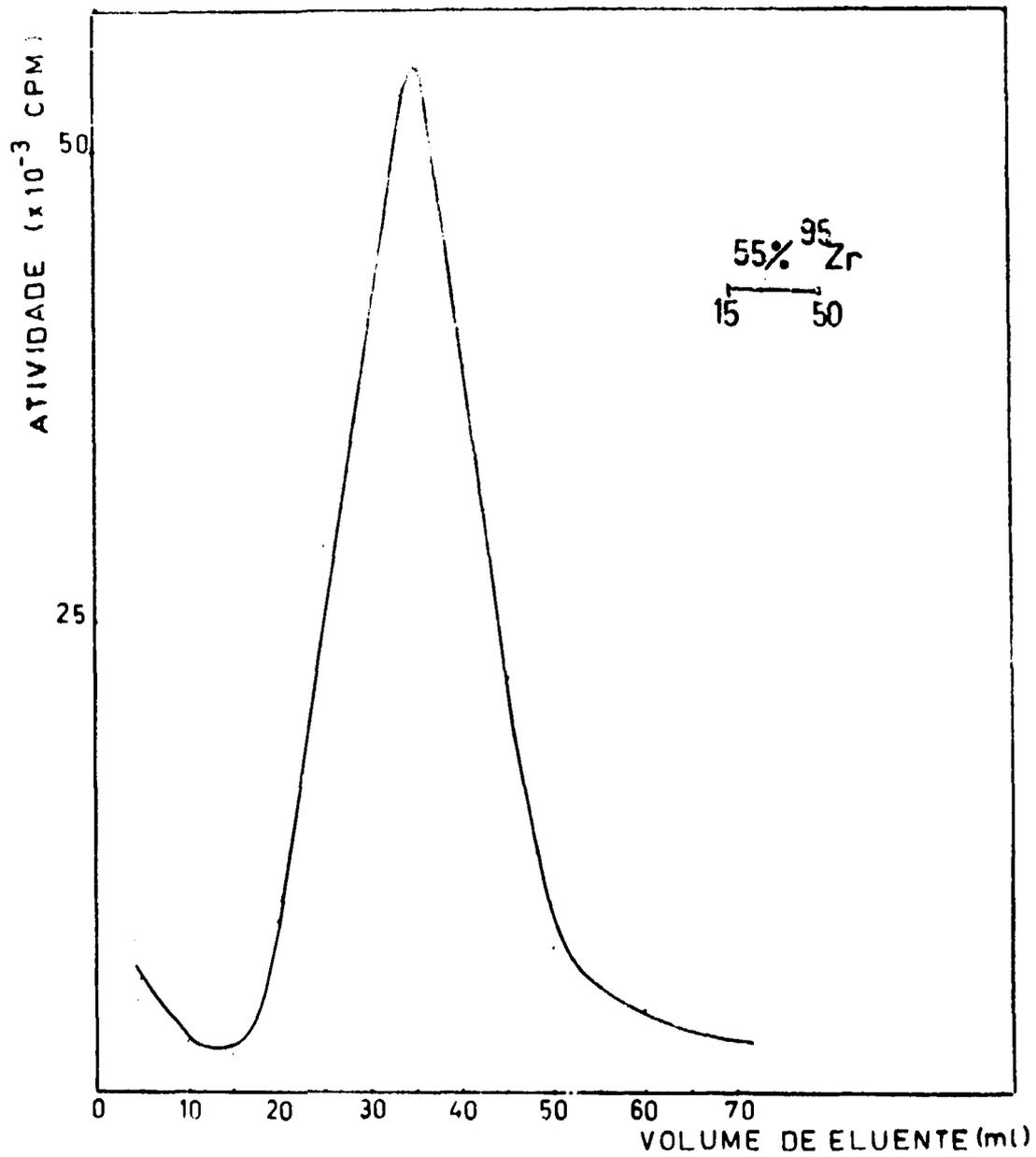
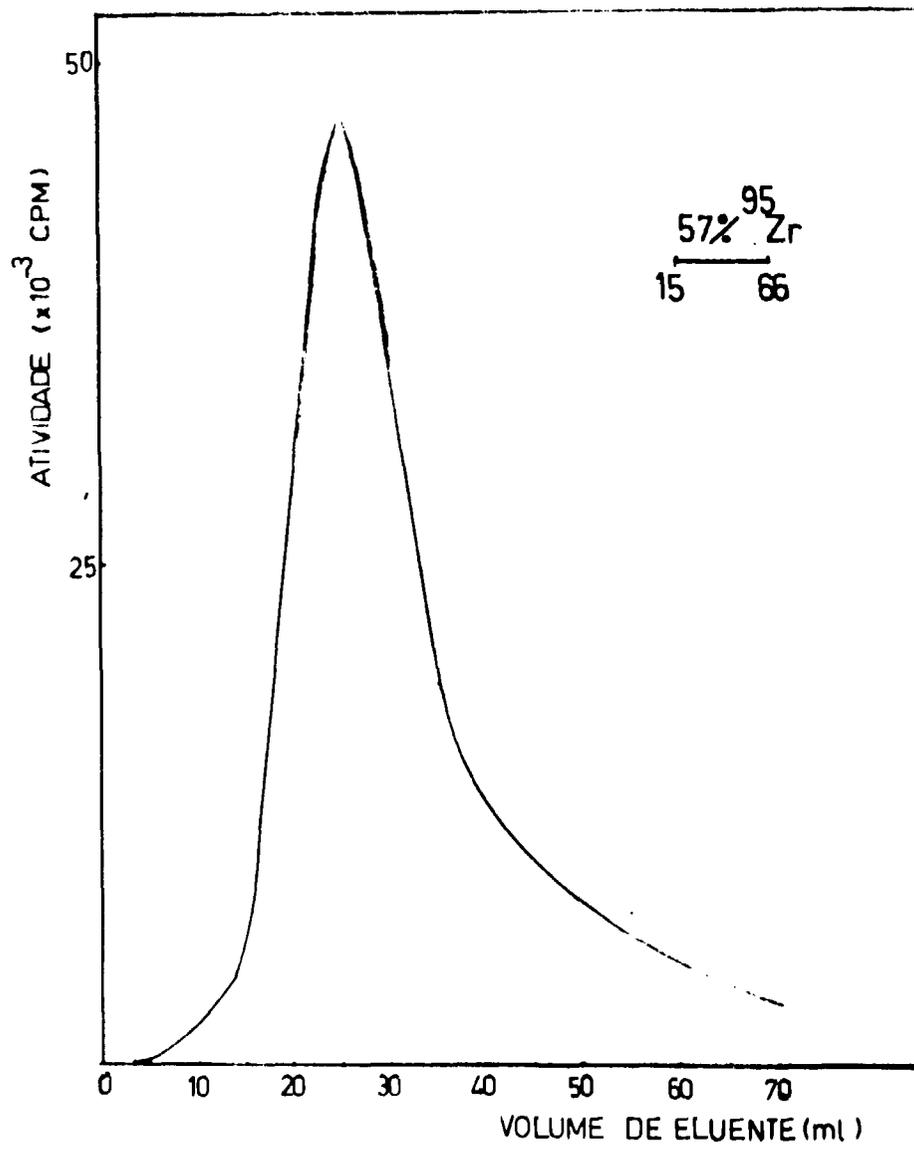


Figura 4.7 - Eluição de ^{95}Zr

Figura 4.8 - Eluição de ^{95}Zr

IV.2.e – Nióbio

Os dados da Tabela IV.9 mostram que acima de 99% de ^{95}Nb foram retidos na coluna de sílica-gel.

Nos dois primeiros experimentos as frações de ^{95}Nb foram coletadas de 2 em 2 ml. A curva de eluição de ^{95}Nb para o 1º experimento é apresentada na Figura 4.9, verificando-se que após a passagem de 7 ml de eluente HNO_3 3M – H_2O_2 (5%) tem-se o início da eluição do nióbio. Com a passagem de mais 6,5 ml de eluente tem-se 80% de eluição de ^{95}Nb , contaminado com apenas 0,6% de ^{95}Zr , valor esse calculado com a relação das atividades do ^{95}Zr e ^{95}Nb nessa fração considerada. A quantidade de ^{95}Zr inicial que acompanha o nióbio corresponde a 1,1%.

Com a passagem de total de 23,5 ml de eluente, tem-se 87,5% de ^{95}Nb , contaminado com 1,3% de ^{95}Zr (que corresponde 2,8% de ^{95}Zr inicial).

A curva de eluição de ^{95}Nb para o 2º experimento é apresentada na Figura 4.10, verificando-se que após a passagem de 5 ml de eluente tem início a eluição de ^{95}Nb . Com a passagem de mais de 9 ml de eluente tem-se a eluição de 80,2% de ^{95}Nb contaminado com 0,94% de ^{95}Zr (1,9% do Zr inicial). Com a passagem de um total de 24,5 ml de eluente, tem-se 82,6% de ^{95}Nb contaminado com 1,2% de ^{95}Zr (que corresponde a 2,6% de ^{95}Zr inicial).

Com base nos resultados obtidos nos dois primeiros experimentos (Figura 4.9 e 4.10) e nos resultados obtidos no ítem III.6, nos quatro últimos experimentos, a eluição de ^{95}Nb com HNO_3 3M – H_2O_2 5%, foi feita em 2 etapas:

Fração 1 = corresponde à passagem de 5 ml de eluente

Fração 2 = corresponde à passagem de 20 ml de eluente.

Coletou-se uma primeira fração correspondente à passagem de 5 ml de eluente que foi desprezada, e uma segunda fração correspondendo à passagem de um volume de eluente que variou de 16,5 a 20 ml. A recuperação do ^{95}Nb apresentada na Tabela IV.1 corresponde à porcentagem de ^{95}Nb encontrada nessa segunda fração, e que variou de 74,5% a 87,5%.

Em todos os experimentos realizados a porcentagem de ^{95}Zr inicial que contamina o ^{95}Nb , não excede a 3%. Uma parte do ^{95}Nb que ainda permanecia retida na coluna foi eluída com a mistura HNO_3 0,5M – HF 0,5M, porém o volume de eluente utilizado não foi suficiente para remover todo o ^{95}Nb , uma parte se encontra ainda retido na coluna de sílica-gel.

IV.3 – Determinação da Queima do Óxido de Urânio Irradiado, pelo Método Destrutivo, a Partir da Quantidade Formada de um ou mais Produtos de Fissão

A queima é calculada pela relação entre o número total de fissões ocorridas no combustível, que é obtido pela medida da quantidade absoluta do produto de fissão escolhido como monitor dividido pelo rendimento de fissão, e o número total de átomos pesados, inicialmente presentes no combustível, que é obtido somando-se ao número de fissões ocorridas, o número de átomos de ^{235}U , ^{238}U e ^{239}Pu presentes após a irradiação.

Para a determinação da quantidade formada do produto de fissão considerado, o procedimento envolveu dissolução e diluição do óxido de urânio irradiado, a separação química dos produtos de fissão escolhidos como monitores, entre si e do urânio, e a análise radioquímica desses elementos foi feita utilizando-se a técnica da espectrometria de raios gama.

Tabela IV.9

Porcentagem de ^{95}Nb nas Etapas de Retenção e Eluição na Coluna de Sílica-Gel

| | Efluente | Retenção ^{95}Nb Coluna | Lavagem H_2O (10 ml) | Fração 1 Eluição Nb $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ | Fração 2 Eluição Nb $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ | Eluição Simultânea | ^{95}Nb Eluído Junto com ^{95}Zr na Fração 2 | Sílica | Total Encontrado |
|-------------------------------|----------|-------------------------------------|---|---|---|-----------------------|--|----------------|---------------------|
| 1 ^o Experimento | 0 | 99,2 | $0,80 \pm 0,02$ | 0 | $87,5 \pm 0,4$ (16,5 ml) | $9,3 \pm 0,1$ | 0,18 | ND | $97,8 \pm 0,4$ |
| 2 ^o Experimento | 0 | 99,1 | $0,90 \pm 0,02$ | 0 | $82,1 \pm 0,4$ (19,5 ml) | $11,3 \pm 0,1$ | 0,52 | ND | $94,8 \pm 0,4$ |
| 3 ^o Experimento | 0,1 | 98,9 | $1,10 \pm 0,01$ | 0 | $85,5 \pm 0,3$ (18,0 ml) | $10,5 \pm 0,1$ | $0,33 \pm 0,01$ | ND | $98,8 \pm 0,3$ |
| 4 ^o Experimento | 0,1 | 99,3 | $0,69 \pm 0,01$ | $0,63 \pm 0,01$ | $74,5 \pm 0,3$ (17,0 ml) | $14,7 \pm 0,1$ | $0,44 \pm 0,01$ | $4,3 \pm 0,0$ | $95,5 \pm 0,3$ |
| 5 ^o Experimento | 0 | 99,1 | $0,93 \pm 0,01$ | $0,055 \pm 0,003$ | $90,4 \pm 0,4$ (17,0 ml) | $13,2 \pm 0,1$ | $0,44 \pm 0,01$ | $6,5 \pm 0,1$ | $111,6 \pm 0,4$ |
| 6 ^o Experimento | 0,05 | 99,1 | $0,88 \pm 0,02$ | 0 | $74,6 \pm 0,3$ (20,0 ml) | $10,5 \pm 0,1$ | $0,52 \pm 0,01$ | $10,9 \pm 0,2$ | $97,4 \pm 0,3$ |

OBS.: ND - não determinado.

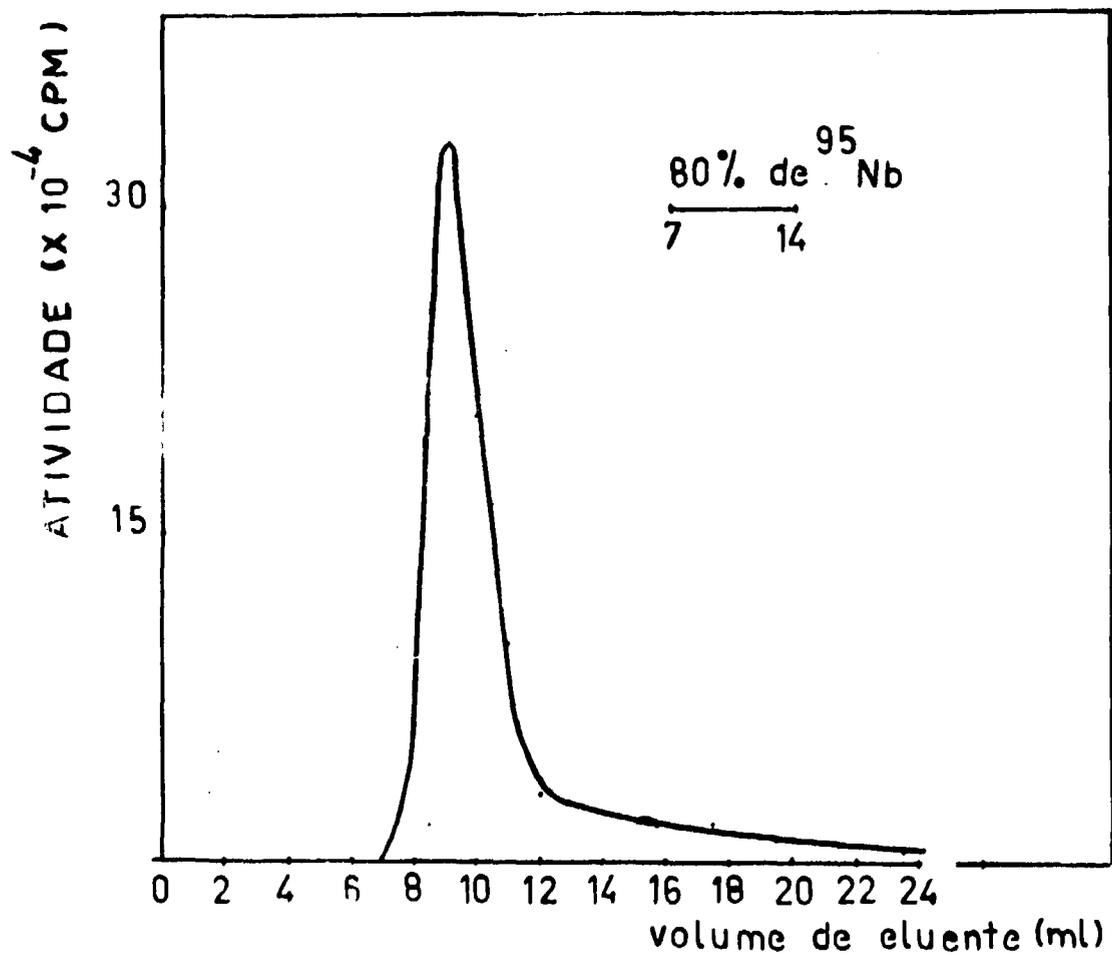
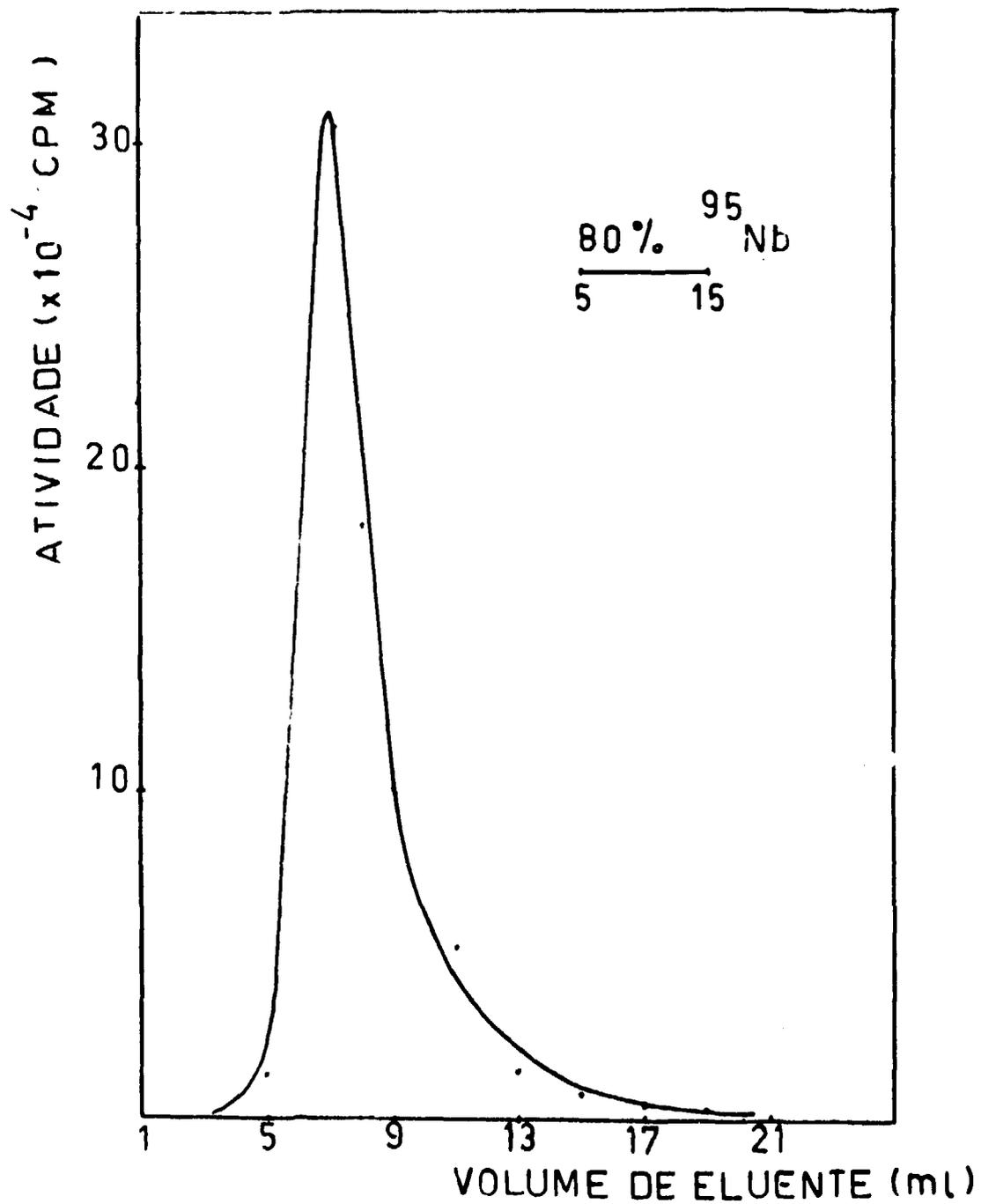


Figura 4.9 - Eluição de ^{95}Nb

Figura 4.10 - Eluição de ^{95}Nb

IV.3.a – Características do Óxido de Urânio Irradiado

| Composição Química | Peso (g) | ^{235}U , % | $\text{N}^\circ \times 10^{-20}$ | Tempo de Irradiação horas |
|------------------------|-----------|----------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| U_3O_8 | 2,74 | 0,713 | 1,176 | 93,5 |
| (pastilha) | ± 0,16 | | ± 0,071 | |

A massa de urânio corresponde a uma média de três determinações, e foi obtida baseando-se no trabalho apresentado por Currah e colaboradores⁽⁷⁾ que utiliza o tiocianato para a determinação colorimétrica do urânio.

Depois de um período de resfriamento de 55 dias, a pastilha U_3O_8 irradiada foi dissolvida com HNO_3 4M e a seguir diluída a 50 ml. Em cada experimento realizado pipetou-se 1,0 ml desse estoque e os produtos de fissão $^{144-141}\text{Ce}$, $^{103-106}\text{Ru}$, ^{137}Cs , ^{95}Zr e ^{95}Nb foram separados conforme a Figura 2.1, sendo medida a intensidade da radiação gama desses produtos de fissão, utilizando um detector de Ge-Li.

IV.3.b – Determinação da Atividade Absoluta

Para eliminar as dificuldades em relação às medidas absolutas das amostras de cada um dos produtos de fissão isolados foram determinadas as atividades absolutas de fontes padrões de ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{137}Cs e ^{95}Zr , sendo que 2 ml da solução das amostras dos padrões são colocadas no detector de Ge-Li, na mesma geometria de contagem.

Os padrões dos produtos de fissão em estudo foram obtidos isolando-se cada um dos radioisótopos pelo esquema de separação proposto neste trabalho, e a seguir a Área de Física Nuclear determinou a atividade absoluta desses padrões.

A atividade absoluta dos radioisótopos escolhidos como monitores de queima foram obtidos por comparação com os respectivos padrões.

| FONTE PADRÃO | ATIVIDADE ABSOLUTA (μCi) | | |
|-------------------|---------------------------------------|------|-----|
| ^{144}Ce | 6,17 | erro | 10% |
| ^{103}Ru | 0,34 | erro | 3% |
| ^{106}Ru | 0,06 | erro | 10% |
| ^{137}Cs | 1,75 | erro | 2% |
| ^{95}Zr | 5,31 | erro | 5% |

IV.3.c – Decaimento do Produto de Fissão Após a Irradiação

É necessário fazer a correção para o decaimento dos radioisótopos do final de irradiação até a

realização do experimento. A correção para o decaimento dos radioisótopos ocorrido após terminada a irradiação é feita dividindo-se a atividade obtida para o radioisótopo no dia do experimento por $e^{-\lambda t}$, onde t é o tempo em dias entre o final da irradiação e o dia em que é feita a contagem, e λ é a constante de decaimento do radioisótopo, em dias^{-1} . Nos seis experimentos realizados o tempo de resfriamento da solução estoque variou de 104 a 119 dias de resfriamento.

IV.3.d – Decaimento do Produto de Fissão Durante a Irradiação

A correção para o decaimento radioativo do produto de fissão durante a irradiação foi feita usando-se a expressão apresentada por Krtil⁽¹⁷⁾.

$$A^0 = \frac{\lambda \sum_i t_i}{\sum_i (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda T_i}} A_t$$

onde

A^0 = atividade corrigida

A_t = atividade medida no final da irradiação

λ = constante de decaimento (s^{-1})

t_i = tempo de irradiação para ciclo i (s)

T_i = tempo de resfriamento em segundos medido a partir do final da irradiação do ciclo i .

IV.3.e – Cálculo do Número de Átomos (N)

O número de átomos do produto de fissão formado foi determinado dividindo-se a atividade absoluta do produto de fissão pela respectiva constante de decaimento.

$$A = \lambda \cdot N \quad , \text{ onde}$$

A = atividade absoluta do produto de fissão

λ = constante de decaimento do produto de fissão

N = número de átomos do produto de fissão formado.

IV.3.f – Cálculo do Número de Fissões (Ne)

Quando o número de átomos de um núcleo formado na fissão é conhecido, é possível determinar diretamente o número de fissões utilizando o rendimento de fissão do nuclídeo.

$$N_e = \frac{N}{Y}$$

N_e = número de fissões ocorridas no urânio irradiado

N = número de átomos do produto de fissão formado durante a irradiação.

Y = rendimento de fissão do monitor considerado na fissão de ^{235}U com nêutrons térmicos.

IV.3.g – Determinação da Queima do Óxido de Urânio Irradiado

Para a determinação da queima do óxido de urânio utilizou-se a expressão,

$$\% \text{ Queima} = \frac{\text{número de fissões} \times 100}{\text{número inicial de átomos pesados}}$$

Na definição de Maecks⁽²⁴⁾ os átomos pesados são os átomos físseis mais férteis. Na determinação da massa de urânio natural presente em 1,0 ml de nitrato de urânio utilizado nos experimentos, essa massa corresponde à massa de urânio presente no combustível após a irradiação.

Para se obter o número de átomos de ^{235}U e ^{238}U (número de átomos de ^{239}Pu nas condições dos experimentos foi desprezível) presente no combustível antes da irradiação tem-se que somar o número de fissões ocorridas ao número de átomos de ^{235}U e ^{238}U presentes após a irradiação.

A queima do óxido de urânio irradiado além de ser determinada em relação ao número de átomos do ^{235}U e ^{238}U , foi também determinada em relação apenas ao número de átomos do ^{235}U .

Os dados da Tabela IV-10 a IV.14, mostram os resultados da determinação da queima do óxido de urânio irradiado, calculado em relação ao número inicial de átomos pesados, e em relação apenas ao número inicial de átomos de ^{235}U , utilizando como monitores os radioisótopos ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{137}Cs e ^{95}Zr , respectivamente.

Cada conjunto de resultados das Tabelas IV.10 a IV.14 pode ser considerado homogêneo dentro de um nível de significância de 0,05 quando se aplica o critério de r máximo e r mínimo. Quando a determinação da queima do óxido de urânio irradiado, utilizando como monitor o ^{137}Cs , foi calculada somente em relação ao número inicial de átomos ^{235}U , um dos valores obtidos (r mínimo) teve que ser desprezado. Os valores de r máximo e r mínimo obtidos para se verificar a homogeneidade dos resultados da determinação da queima para cada monitor estudado estão reunidos nas Tabelas IV.15 e IV.16.

Os resultados para a determinação da queima do óxido de urânio irradiado pelo método destrutivo estão reunidos nas Tabelas IV.17 e IV.18.

Para comparar os valores médios da queima obtidos com os diferentes monitores, empregou-se a análise da variância.

IV.4 – Aplicação da Análise da Variância aos Valores da Queima Obtidos com os Diferentes Monitores

Para ser possível a comparação de médias pela análise da variância, é necessário que as variâncias dos conjuntos sejam estatisticamente iguais.

IV.4.a – Porcentagem de Queima Calculada em Relação ao Número Inicial de Átomos do ^{235}U

O teste de Cochran⁽²⁷⁾ aplicado às variâncias deu como resultado que são estatisticamente

Tabela IV.11

Porcentagem de Queima Determinada pelo Método Destrutivo, Usando como Monitor o ^{103}Ru

| Experimento | Atividade μCi | Decaimento após irradiação | Conversão dps ($\times 10^{-4}$) | Decaimento durante irra- dição ($\times 10^{-4}$) | Número de átomos ($\times 10^{13}$) | Número de fissões ($\times 10^{-15}$) | % Queima (n.º át. ^{235}U) | % Queima n.º át. pesados ($\times 10^{+3}$) |
|-------------|-----------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|---|---|--|---|---|
| 1.º | 31,673 | 194,552 | 719,841 | 904,327 | 4,476 | 1,434 | 0,169 | 1,220 |
| | ± 0,960 | ± 5,897 | ± 21,819 | ± 27,411 | ± 0,136 | ± 0,043 | ± 0,011 | ± 0,081 |
| 2.º | 27,521 | 184,475 | 682,491 | 857,399 | 4,244 | 1,360 | 0,160 | 1,157 |
| | ± 0,856 | ± 5,737 | ± 21,227 | ± 26,667 | ± 0,132 | ± 0,042 | ± 0,011 | ± 0,078 |
| 3.º | 28,707 | 199,354 | 737,609 | 926,644 | 4,587 | 1,470 | 0,173 | 1,250 |
| | ± 0,863 | ± 5,993 | ± 22,174 | ± 27,857 | ± 0,138 | ± 0,044 | ± 0,012 | ± 0,083 |
| 4.º | 26,947 | 200,648 | 742,397 | 932,658 | 4,616 | 1,479 | 0,174 | 1,259 |
| | ± 0,817 | ± 6,083 | ± 22,507 | ± 28,275 | ± 0,139 | ± 0,045 | ± 0,012 | ± 0,085 |
| 5.º | 25,709 | 198,219 | 733,410 | 921,368 | 4,560 | 1,462 | 0,172 | 1,243 |
| | ± 0,784 | ± 6,045 | ± 22,367 | ± 28,099 | ± 0,139 | ± 0,045 | ± 0,012 | ± 0,084 |
| 6.º | 24,340 | 194,300 | 719,910 | 903,152 | 4,470 | 1,433 | 0,169 | 1,219 |
| | ± 0,743 | ± 5,931 | ± 21,944 | ± 27,567 | ± 0,136 | ± 0,044 | ± 0,011 | ± 0,082 |

Tabela IV.13

Porcentagem de Queima Determinada pelo Método Destrutivo, Usando como Monitor o ^{137}Cs

| Experimento | Atividade μCi | Decaimento após irradiação | Conversão dps ($\times 10^{-4}$) | Decaimento durante irra- diação ($\times 10^{-4}$) | Número de átomos ($\times 10^{-13}$) | Número de fissões ($\times 10^{-15}$) | % Queima (n.º át. ^{235}U) | % Queima n.º át. pesados ($\times 10^{+3}$) |
|-------------|-----------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|--|--|--|---|---|
| 1º | 1,5418 | 1,542 | 5,705 | 5,710 | 8,157 | 1,299 | 0,153 | 1,105 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| 2º | 0,083 | 0,083 | 0,307 | 0,307 | 0,439 | 0,070 | 0,012 | 0,089 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| 3º | 1,485 | 1,495 | 5,533 | 5,538 | 7,911 | 1,260 | 0,149 | 1,072 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| 4º | 0,122 | 0,123 | 0,453 | 0,454 | 0,648 | 0,103 | 0,015 | 0,108 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| 5º | 1,479 | 1,489 | 5,509 | 5,514 | 7,877 | 1,254 | 0,148 | 1,067 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| 6º | 0,061 | 0,061 | 0,226 | 0,227 | 0,324 | 0,052 | 0,011 | 0,077 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| 7º | 1,472 | 1,483 | 5,487 | 5,492 | 7,845 | 1,249 | 0,147 | 1,062 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| 8º | 0,087 | 0,088 | 0,325 | 0,326 | 0,465 | 0,074 | 0,012 | 0,089 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| 9º | 1,392 | 1,402 | 5,188 | 5,192 | 7,417 | 1,181 | 0,139 | 1,004 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| 10º | 0,042 | 0,042 | 0,156 | 0,156 | 0,223 | 0,036 | 0,009 | 0,067 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| 11º | 1,492 | 1,503 | 5,562 | 5,567 | 7,952 | 1,266 | 0,149 | 1,077 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| 12º | 0,079 | 0,080 | 0,295 | 0,295 | 0,421 | 0,067 | 0,012 | 0,086 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |

Tabela IV.14

Porcentagem de Queima Determinada pelo Método Destrutivo, Usando como Monitor o ^{95}Zr

| Experimento | Atividade μCi | Decaimento após irradiação | Conversão dps ($\times 10^{-4}$) | Decaimento durante irra- dição ($\times 10^{-4}$) | Número de átomos ($\times 10^{-13}$) | Número de fissões ($\times 10^{-15}$) | % Queima (nº át. ^{235}U) | % Queima nº át. pesados ($\times 10^{-3}$) |
|-------------|-----------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|---|--|--|--|--|
| 1º | 80,846 | 245,018 | 906,568 | 1 044,880 | 8,474 | 1,314 | 0,155 | 1,117 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 4,153 | 12,586 | 46,568 | 53,673 | 0,435 | 0,067 | 0,012 | 0,088 |
| 2º | 73,111 | 233,709 | 864,722 | 996,653 | 8,083 | 1,253 | 0,148 | 1,066 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 3,786 | 12,101 | 44,774 | 51,605 | 0,419 | 0,067 | 0,012 | 0,084 |
| 3º | 82,150 | 268,263 | 992,572 | 1 144,009 | 9,278 | 1,434 | 0,169 | 1,219 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 4,207 | 13,739 | 50,833 | 58,588 | 0,475 | 0,074 | 0,013 | 0,096 |
| 4º | 54,317 | 222,590 | 823,583 | 949,345 | 7,699 | 1,194 | 0,141 | 1,015 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 3,474 | 11,838 | 43,800 | 50,483 | 0,409 | 0,063 | 0,011 | 0,081 |
| 5º | 66,053 | 229,949 | 850,813 | 980,621 | 7,953 | 1,233 | 0,145 | 1,049 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 3,392 | 11,807 | 43,686 | 50,351 | 0,408 | 0,063 | 0,011 | 0,082 |
| 6º | 69,086 | 245,692 | 909,059 | 1 047,755 | 8,498 | 1,317 | 0,155 | 1,120 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 3,560 | 12,662 | 46,848 | 53,995 | 0,438 | 0,068 | 0,012 | 0,088 |

Tabela IV.15

Aplicação do Teste r_{\max} e r_{\min} para a Determinação da Queima,
em Relação ao ^{235}U (Método Destrutivo)

| Monitores | ^{144}Ce | ^{103}Ru | ^{106}Ru | ^{137}Cs | ^{95}Zr |
|------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|------------------|
| r_{\max} | 1,30 | 1,07 | 1,83 | 1,17 | 1,88 |
| r_{\min} | 1,83 | 1,93 | 0,92 | 2,10 (desprezar) | 1,22 |

r tabelado 0,05 (4) = 2,00

Tabela IV.16

Aplicação do Teste r_{\max} e r_{\min} para a Determinação da Queima, em
Relação ao ^{235}U e ^{238}U (Método Destrutivo)

| Monitores | ^{144}Ce | ^{103}Ru | ^{106}Ru | ^{137}Cs | ^{95}Zr |
|------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| r_{\max} | 1,34 | 1,01 | 1,80 | 1,32 | 1,84 |
| r_{\min} | 1,81 | 2,01 | 0,96 | 2,01 | 1,26 |

r tabelado 0,05 (4) = 2,00

Tabela IV.17

Valores de Queima* Obtidos para o Óxido de Urânio Irrradiado, pelo Método Destrutivo

| Experimento | Monitor | ^{144}Ce | ^{103}Ru | ^{137}Cs | ^{106}Ru | ^{95}Zr |
|-------------|---------|-------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|
| 1 | | $0,158 \pm 0,019$ | $0,169 \pm 0,011$ | $0,153 \pm 0,012$ | $0,184 \pm 0,042$ | $0,155 \pm 0,012$ |
| 2 | | $0,152 \pm 0,018$ | $0,160 \pm 0,011$ | $0,149 \pm 0,015$ | $0,186 \pm 0,055$ | $0,148 \pm 0,012$ |
| 3 | | $0,164 \pm 0,019$ | $0,173 \pm 0,012$ | $0,148 \pm 0,011$ | $0,184 \pm 0,034$ | $0,169 \pm 0,013$ |
| 4 | | $0,158 \pm 0,019$ | $0,174 \pm 0,012$ | $0,147 \pm 0,012$ | $0,215 \pm 0,041$ | $0,141 \pm 0,010$ |
| 5 | | $0,162 \pm 0,019$ | $0,172 \pm 0,012$ | $0,139 \pm 0,009$ (desprezado) | $0,199 \pm 0,044$ | $0,145 \pm 0,011$ |
| 6 | | $0,161 \pm 0,019$ | $0,169 \pm 0,011$ | $0,149 \pm 0,012$ | $0,199 \pm 0,042$ | $0,155 \pm 0,012$ |
| Média | | $0,159 \pm 0,019$ | $0,169 \pm 0,012$ | $0,149 \pm 0,012$ | $0,194 \pm 0,043$ | $0,152 \pm 0,012$ |

$$\% \text{ Queima}^* = \frac{\text{número de fissões} \times 100}{\text{número inicial de átomos de } ^{235}\text{U}}$$

Tabela IV.18

Valores de Queima* Obtidos para o Óxido de Urânio Irradiado pelo Método Destrutivo

| Experimento | Monitor | ^{144}Ce ($\times 10^3$) | ^{103}Ru ($\times 10^3$) | ^{137}Cs ($\times 10^3$) | ^{106}Ru ($\times 10^3$) | ^{95}Zr ($\times 10^3$) |
|-------------|---------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 1 | | $1,142 \pm 0,136$ | $1,220 \pm 0,081$ | $1,105 \pm 0,089$ | $1,324 \pm 0,304$ | $1,117 \pm 0,088$ |
| 2 | | $1,099 \pm 0,131$ | $1,157 \pm 0,078$ | $1,072 \pm 0,108$ | $1,339 \pm 0,397$ | $1,066 \pm 0,084$ |
| 3 | | $1,186 \pm 0,141$ | $1,250 \pm 0,083$ | $1,067 \pm 0,077$ | $1,326 \pm 0,242$ | $1,219 \pm 0,096$ |
| 4 | | $1,140 \pm 0,135$ | $1,259 \pm 0,085$ | $1,062 \pm 0,089$ | $1,549 \pm 0,298$ | $1,015 \pm 0,081$ |
| 5 | | $1,168 \pm 0,139$ | $1,243 \pm 0,084$ | $1,004 \pm 0,067$ | $1,434 \pm 0,314$ | $1,049 \pm 0,082$ |
| § | | $1,163 \pm 0,138$ | $1,219 \pm 0,082$ | $1,077 \pm 0,086$ | $1,442 \pm 0,304$ | $1,120 \pm 0,088$ |
| Média | | $1,149 \pm 0,137$ | $1,225 \pm 0,082$ | $1,065 \pm 0,087$ | $1,403 \pm 0,313$ | $1,098 \pm 0,087$ |

$$\% \text{ Queima}^* = \frac{\text{número de fissões} \times 100}{\text{número inicial de átomos pesados}}$$

iguais num nível de significância de 0,05. O valor de G máximo calculado para os resultados da Tabela IV.17 foi 0,51 (G máximo tabelado 0,51).

Os valores numéricos dos parâmetros necessários para a aplicação da análise da variância, para os resultados da queima calculados em relação ao número de átomos do ^{235}U estão reunidos na Tabela IV.19, e os mesmos são definidos como segue:

A soma dos resultados da amostra é:

$$T_i = \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij}$$

a média da amostra i é:

$$\bar{X}_i = \frac{T_i}{n_i}$$

a soma de todos os resultados é:

$$\sum_{i=1}^m T_i = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^{n_{ij}}$$

a média geral $\bar{X} = T/N$

“soma dos quadrados totais”

$$SQT = \sum_{ij} \sum x_{ij}^2 - \frac{T^2}{N}$$

“soma dos quadrados entre as amostras”

$$SQE = \sum_i T_i^2/n_i - T^2/N$$

“soma dos quadrados dos resíduos”

$$SQR = \sum_i \sum_j x_{ij}^2 - \sum_i \frac{T_i^2}{n_i}$$

F, o quociente de duas variâncias é definido como:

$$F = \frac{SE^2}{S_R^2} = \frac{SQE/(m-1)}{SQR/(N-m)} \quad \text{onde}$$

Tabela IV.19

Análise da Variância Aplicada aos Valores da Queima Calculada em Relação ao Número Inicial de Átomos do ^{235}U

| Det. | ^{144}Ce | | ^{103}Ru | | ^{137}Cs | | ^{106}Ru | | ^{95}Zr | |
|-------------------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|------------------|-------|
| 1 | 0,158 | 0,025 | 0,169 | 0,029 | 0,153 | 0,023 | 0,184 | 0,034 | 0,155 | 0,024 |
| 2 | 0,152 | 0,023 | 0,160 | 0,026 | 0,149 | 0,022 | 0,186 | 0,035 | 0,148 | 0,022 |
| 3 | 0,164 | 0,027 | 0,173 | 0,030 | 0,148 | 0,022 | 0,184 | 0,034 | 0,169 | 0,029 |
| 4 | 0,158 | 0,025 | 0,174 | 0,030 | 0,147 | 0,022 | 0,215 | 0,046 | 0,141 | 0,020 |
| 5 | 0,162 | 0,026 | 0,172 | 0,030 | — | — | 0,199 | 0,040 | 0,145 | 0,021 |
| 6 | 0,161 | 0,026 | 0,169 | 0,029 | 0,149 | 0,022 | 0,199 | 0,040 | 0,155 | 0,024 |
| T_i | 0,955 | | 1,017 | | 0,746 | | 1,167 | | 0,913 | |
| $\sum_i x_{ij}^2$ | 0,152 | | 0,174 | | 0,111 | | 0,229 | | 0,140 | |
| T_i^2/n_i | 0,152 | | 0,172 | | 0,111 | | 0,227 | | 0,139 | |
| \bar{x} | 0,150 | | 0,169 | | 0,149 | | 0,195 | | 0,152 | |

$$T = 4,798$$

$$\sum_i \sum_j x_{ij}^2 = 0,806$$

$$\sum_i T_i^2/n_i = 0,801$$

$$N = 29$$

onde

N = número de determinações

m = número de médias

Os dados da Tabela IV.20 mostram que F experimental é maior que o F tabelado, portanto as médias da Tabela IV.17 não são iguais. Para saber quais são as médias estatisticamente diferentes aplica-se o teste de Sheffé⁽²⁷⁾. Sheffé demonstrou que se pode adotar como critério a menor diferença significativa no nível α desejado, pela seguinte fórmula:

$$\Delta\alpha = \sqrt{S_R^2 \left(\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j} \right)} \sqrt{(m-1) F_{\alpha(m-1), (N-m)}}$$

Para a comparação entre colunas com:

6 e 6 elementos: $\Delta\alpha = 0,028$

6 e 5 elementos: $\Delta\alpha = 0,029$

Estes resultados significam que a maior diferença entre as médias de duas colunas com seis elementos deve ser 0,028 e entre duas colunas com 5 e 6 elementos deve ser 0,029.

Fazendo uma comparação entre todas as colunas, concluiu-se que a média obtida na determinação da queima, usando como monitor o ¹⁰⁶Ru deve ser desprezada.

Tabela IV.20

Análise da Variância dos Resultados da Tabela IV.19

| Fonte de Variação | Soma dos Quadrados | Graus de Liberdade | Quadrado Médio | F |
|---------------------------|--------------------|--------------------|-------------------|------------------------|
| Entre os Resultados (SQE) | 0,007 | 4 | $S_E^2 = 0,00175$ | F = 8,41 |
| Resíduo (SQR) | 0,005 | 24 | $S_R^2 = 0,00021$ | |
| Total (SQT) | 0,012 | 28 | | $F_{0,05}(4,24) = 2,8$ |

IV.4.b – Porcentagem de Queima Calculada em Relação ao Número Inicial de Átomos Pesados

De forma análoga aplicou-se a análise da variância aos resultados obtidos para a determinação da queima pelo método destrutivo, quando calculada em relação ao número inicial de átomos pesados.

O valor de G máximo calculado para os resultados da Tabela IV.18 foi 0,48 (G máximo tabelado 0,51).

A Tabela IV.21 reúne os valores numéricos dos parâmetros necessários para a aplicação da análise da variância para os resultados da queima, calculado em relação ao número inicial de átomos pesados.

Os dados da Tabela IV.22 mostram que F experimental é maior que F tabelado, portanto as médias apresentadas na Tabela IV.18 não são iguais. Aplicando o teste de Sheffé, tem-se que para a comparação entre colunas com 6 e 6 elementos, $\Delta\alpha = 0,11$.

Estes resultados significam que a maior diferença entre as médias das duas colunas com seis elementos deve ser 0,11. Fazendo uma comparação entre as colunas, concluiu-se que a média obtida para a determinação da queima, usando como monitor o ^{103}Ru e o ^{106}Ru devem ser desprezadas.

IV.4.c – Cálculo do Valor Médio da Queima do Óxido de Urânio irradiado, pelo Método Destrutivo, Quando Determinado em Relação ao Número Inicial de Átomos de ^{235}U

Como os valores da queima do óxido do urânio irradiado calculados em relação ao número inicial de átomos de ^{235}U , são iguais, ao se empregar como monitores os radioisótopos ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{137}Cs e ^{95}Zr , o valor médio da queima pelo método destrutivo foi calculado somando-se todos os valores individuais de queima, obtidos com o uso dos monitores citados, nos seis experimentos realizados, sendo encontrado o valor de $0,158 \pm 0,014\%$.

Tabela IV.22

Análise da Variância dos Resultados da Tabela IV.21

| Fonte de Variação | Soma dos Quadrados | Graus de Liberdade | Quadrado Médio | F |
|---------------------------|--------------------|--------------------|----------------|------------------------|
| Entre os Resultados (SQE) | 0,432 | 4 | 0,108 | F = 33,75 |
| Resíduo (SQR) | 0,08 | 25 | 0,0032 | |
| Total (SQT) | 0,512 | 29 | | $F_{0,05}(4,25) = 2,8$ |

Tabela IV.21

Análise da Variância Aplicada aos Valores de Queima Calculada em Relação ao Número Inicial de Átomos Pesados

| | ^{144}Ce | | ^{103}Ru | | ^{137}Cs | | ^{106}Ru | | ^{95}Zr | |
|-------------------|-------------------|-------------|-------------------|-------------|-------------------|-------------|-------------------|-------------|------------------|-------------|
| | (x 10^3) | (x 10^6) | (x 10^3) | (x 10^6) |
| 1 | 1,142 | 1,304 | 1,220 | 1,488 | 1,105 | 1,221 | 1,324 | 1,753 | 1,117 | 1,248 |
| 2 | 1,099 | 1,208 | 1,157 | 1,339 | 1,072 | 1,149 | 1,339 | 1,793 | 1,066 | 1,136 |
| 3 | 1,186 | 1,407 | 1,250 | 1,563 | 1,067 | 1,138 | 1,326 | 1,758 | 1,219 | 1,486 |
| 4 | 1,140 | 1,299 | 1,259 | 1,585 | 1,062 | 1,128 | 1,549 | 2,399 | 1,015 | 1,030 |
| 5 | 1,168 | 1,364 | 1,243 | 1,545 | 1,004 | 1,008 | 1,434 | 2,056 | 1,049 | 1,100 |
| 6 | 1,163 | 1,353 | 1,219 | 1,486 | 1,077 | 1,159 | 1,442 | 2,079 | 1,120 | 1,254 |
| T_i | 6,898 | | 7,348 | | 6,387 | | 8,414 | | 6,586 | |
| $\sum_i x_{ij}^2$ | | 7,935 | | 9,006 | | 6,803 | | 11,838 | | 7,254 |
| T_i^2/n_i | | 7,930 | | 8,999 | | 6,799 | | 11,799 | | 7,229 |
| \bar{x} | 1,149 | | 1,225 | | 1,065 | | 1,403 | | 1,098 | |

$$T = 35,633 \cdot 10^{-3}$$

$$\sum_i \sum_j x_{ij}^2 = 42,836 \cdot 10^{-6}$$

$$\sum_i T_i^2/n_i = 42,756 \cdot 10^{-6}$$

$$N = 30$$

IV.4.d – Cálculo do Valor Médio da Queima do Óxido de Urânio Irradiado, pelo Método Destrutivo, Quando Determinado em Relação ao Número Inicial de Átomos Pesados

O valor médio para a determinação da queima, pelo método destrutivo, foi calculado somando-se todos os valores individuais de queima obtidos com o uso dos monitores ^{144}Ce , ^{137}Cs e ^{95}Zr , nos seis experimentos realizados, sendo encontrado o valor de $(1,104 \pm 0,106) \cdot 10^{-3}\%$.

IV.5 – Determinação da Queima do Óxido de Urânio Irradiado, pelo Método não Destrutivo, a partir da Quantidade Formada de um ou mais Produtos de Fissão

Determinações não destrutivas da queima do combustível nuclear, baseadas nas determinações da intensidade dos raios gama dos produtos de fissão, tem-se tornado de considerável interesse e desde que neste método as operações radioquímicas são desnecessárias, as medidas consomem menos tempo, e portanto tem-se um rápido controle para a determinação da queima.

Para a aplicação deste método, dependendo do tempo de resfriamento do combustível nuclear, há necessidade do uso de um detector de alta resolução, para a determinação seletiva dos produtos de fissão no combustível nuclear.

No presente trabalho, o tempo de resfriamento da amostra de óxido de urânio irradiado utilizada para a determinação da queima pelo método não destrutivo, foi de 58 dias, havendo portanto um número considerável de produtos de fissão na amostra em análise (Figura IV.11). As medidas das intensidades dos raios gama dos produtos de fissão, nesta amostra, sem separação química dos produtos de fissão, só foi possível empregando o detector de Ge-Li, que permite separação de fotopicos não resolvidos pelo detector de NaI(Tl).

IV.5.a – Comparação dos Espectros Obtidos com o Uso do Detector de NaI(Tl) e Ge-Li para a Amostra do Óxido de Urânio Irradiado.

Pipetou-se 10 λ da solução estoque de nitrato de urânio (tempo de resfriamento de 206 dias), e foram medidas a intensidade da radiação gama dos produtos de fissão utilizando-se detectores de NaI(Tl) e Ge-Li.

As Figuras 4.12 e 4.13 mostram o espectro da amostra do óxido de urânio utilizando o detector de NaI(Tl) e Ge-Li, respectivamente. Comparando-se essas Figuras conclui-se que devido à baixa resolução do detector de NaI(Tl) seria impossível a determinação da queima pelo método direto, sem separação química. Quando foi feita a determinação da queima do óxido de urânio pelo método destrutivo, a amostra tinha um tempo de resfriamento de 58 dias, e além dos radioisótopos emissores γ de meia vida longa aqui estudados, essa amostra tinha também os radioisótopos ^{140}La (40 horas), ^{140}Ba (12,8 dias), ^{147}Nd (11,1 dias), e ^{131}I (8,1 dias), como mostra a Figura 4.11.

Com a presença desses radioisótopos seria impossível determinar a intensidade dos raios gama dos produtos de fissão escolhidos como monitores da queima, sem uma separação radioquímica, ao se empregar o detector de NaI(Tl). Para uma melhor ilustração deveria ter sido feito o espectro gama da amostra utilizada para a determinação direta da queima, com um tempo de resfriamento de 58 dias. Com o uso de detector de Ge-Li foi possível a determinação da queima, pelos dois métodos, ou seja pelo método direto e pelo método com separação química (método destrutivo).

IV.5.b – Cálculo da Queima do Óxido de Urânio Irradiado, pelo Método Direto, sem Separação Química

No método direto, o cálculo da queima do óxido de urânio irradiado, também foi feito a partir da medida da quantidade absoluta do produto de fissão escolhido como monitor.

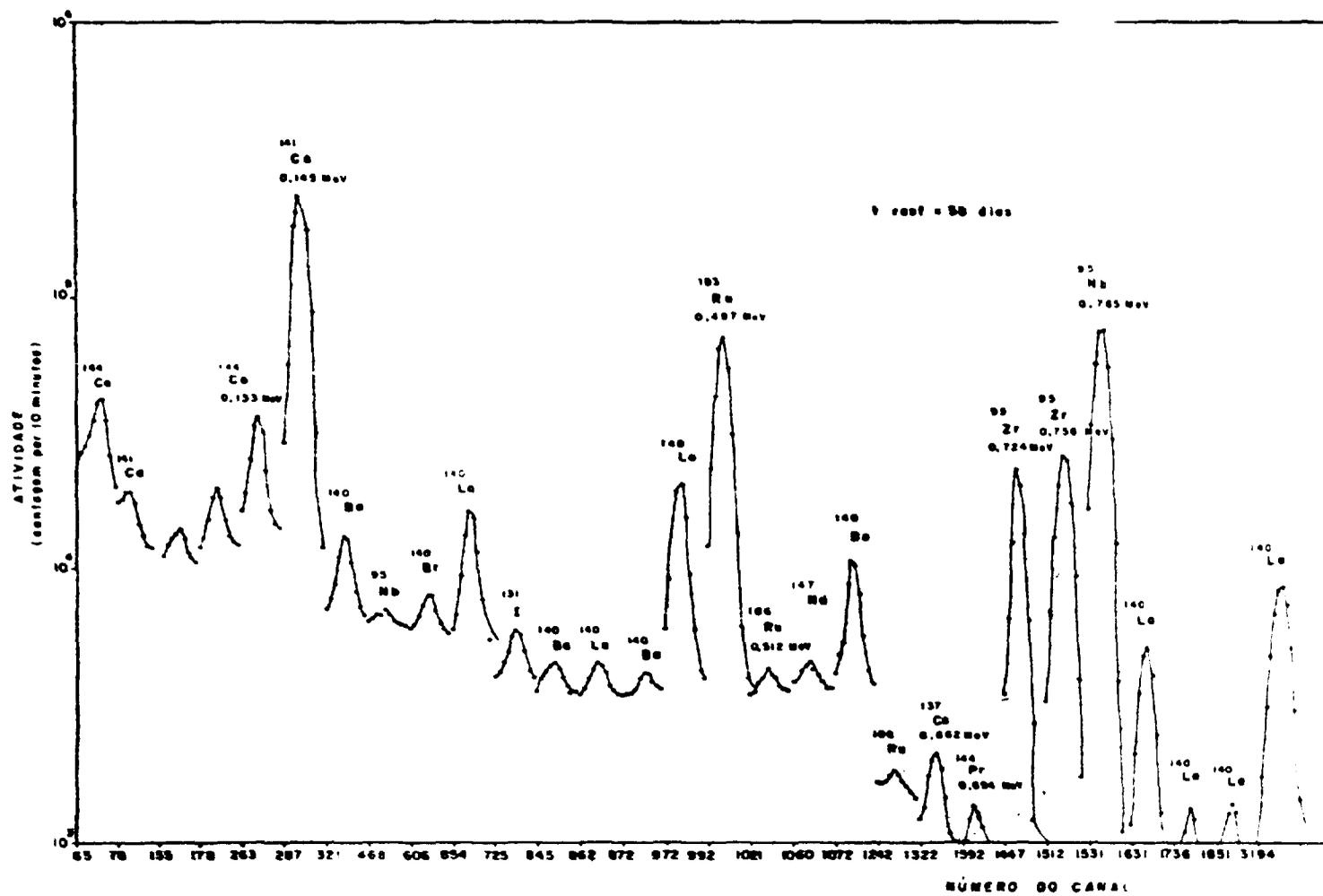


Figura 4.11 – Espectro de Raios Gama da Solução de Nitrato de Urânio Obtido no Detetor de Ge-Li

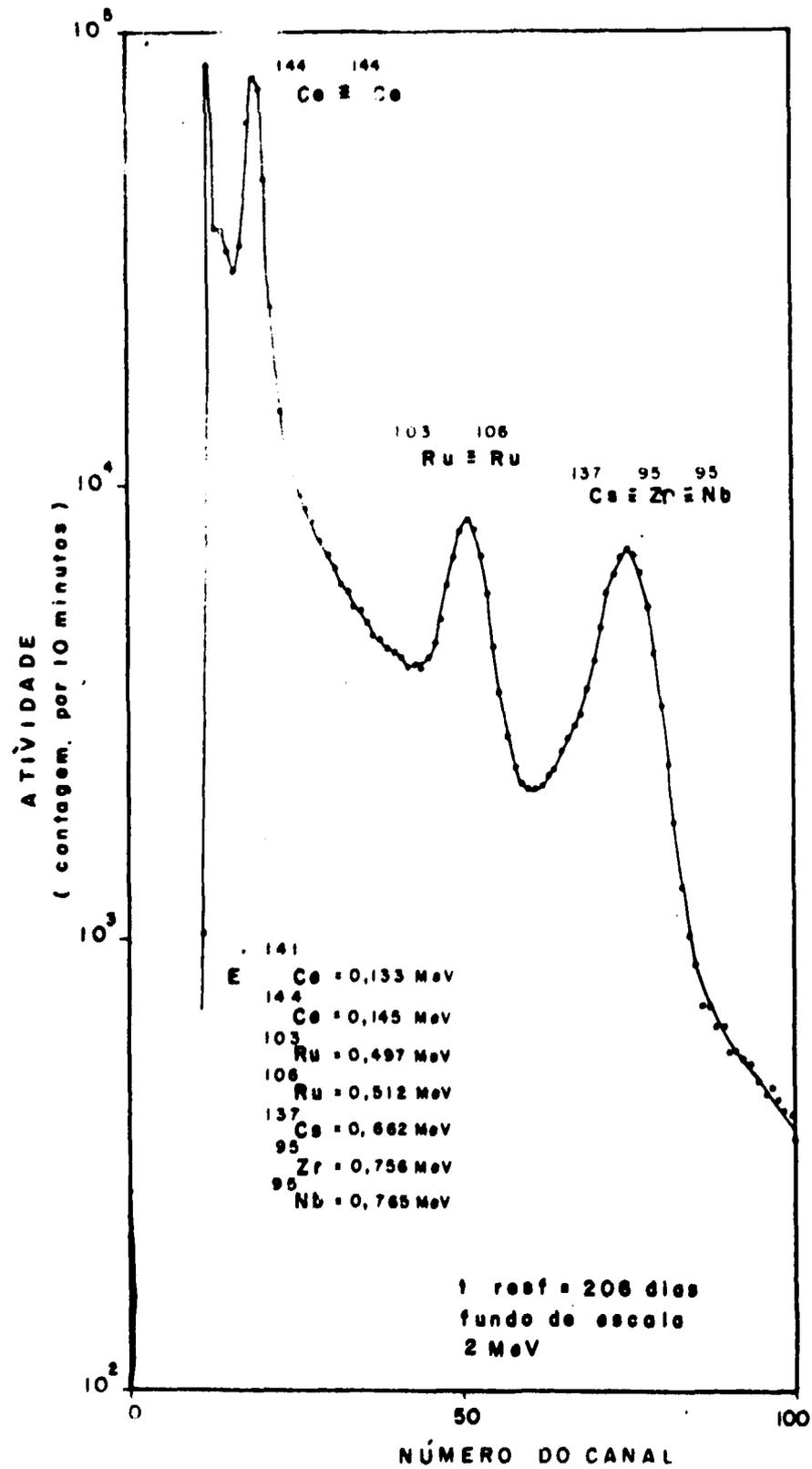


Figura 4.12 – Espectro de Raios Gama da Solução de Nitrato de Uranilo, Obtido com o Detetor de NaI(Tl)

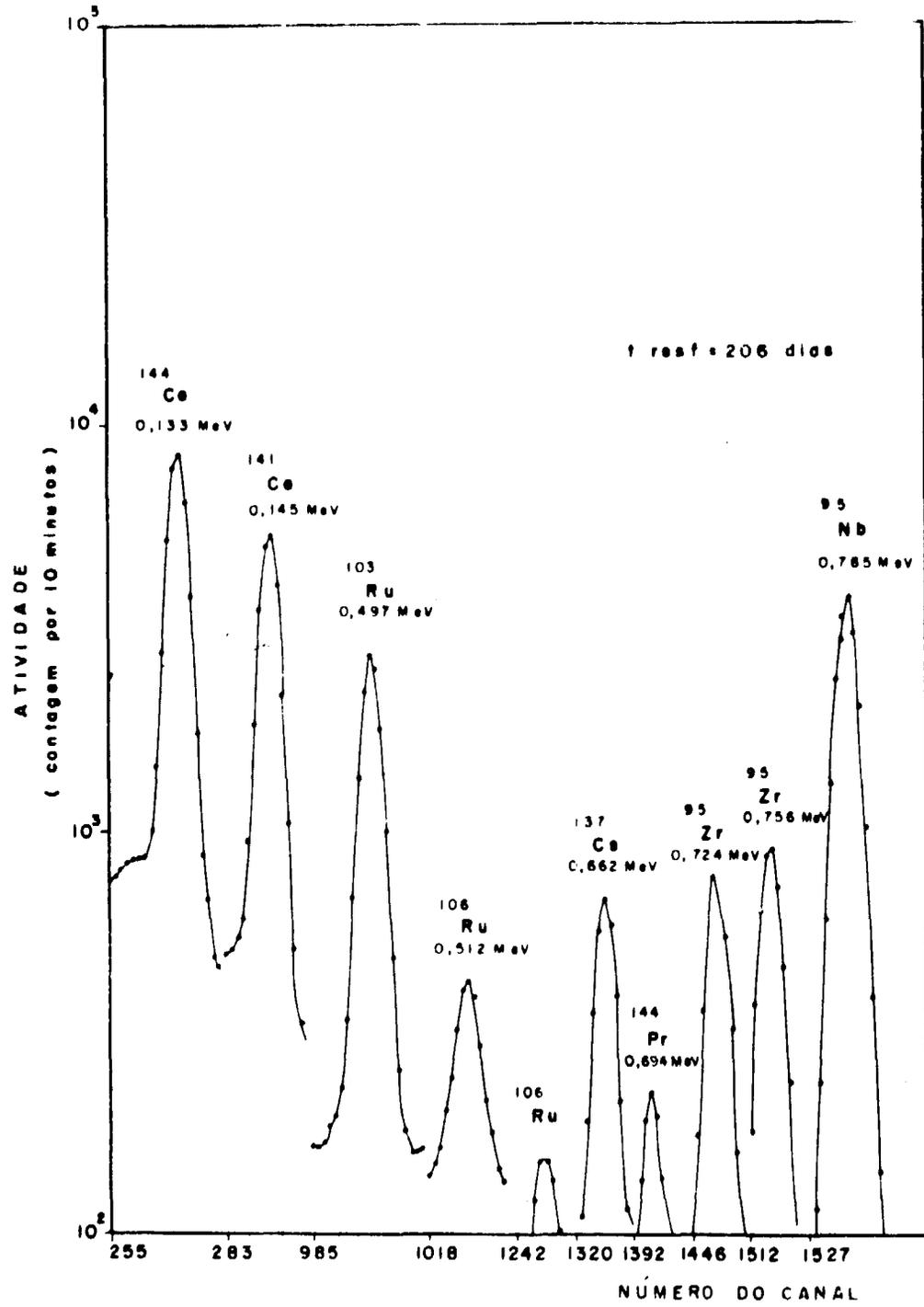


Figura 4.13 – Espectro de Raios Gama da Solução de Nitrato de Urânio, Usando Detector de Ge-Li

Para a determinação da quantidade formada do produto de fissão considerado, pipetou-se 10 λ da solução estoque de nitrato de urânio (tempo de resfriamento de 58 dias), descrita no ítem IV.3.a), e sem proceder à separação química dos produtos de fissão escolhidos como monitores, fez-se a análise desses elementos empregando a técnica de espectrometria de raios gama, sendo utilizado um detector de Ge-Li. O valor determinado para a queima, foi calculado da mesma maneira que pelo método com separação química, descrito nos ítems IV.3.a e IV.3.g.

Os dados da Tabela IV.23 mostram os resultados da determinação da queima do óxido de urânio irradiado, pelo método direto, sem separação química, utilizando os monitores ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{137}Cs e ^{95}Zr .

Cada conjunto de resultados para a determinação da queima calculado em relação ao número inicial de átomos de ^{235}U em relação ao número inicial de átomos pesados, apresentados na Tabela IV.23, pode ser considerado homogêneo dentro de um nível de significância de 0,05, quando se aplica o critério de r máximo e r mínimo, e esses valores estão reunidos na Tabela IV.24.

O valor médio obtido para a determinação da queima em relação ao número inicial de átomos de ^{235}U foi $(0,153 \pm 0,19)\%$, e em relação ao número inicial de átomos pesados foi de $(1,108 \pm 0,139) \cdot 10^{-3}\%$.

IV.6 – Comparação dos Valores Obtidos para a Determinação da Queima pelo Método Destrutivo e não Destrutivo

Uma vez que foi possível determinar o valor da porcentagem de queima do óxido de urânio irradiado pelo método destrutivo e não destrutivo (sem separação química dos produtos de fissão escolhidos como monitores da queima), fez-se uma comparação dos resultados obtidos pelos dois métodos. A comparação dos resultados foi feita aplicando-se o Test-t de Student⁽²⁷⁾. O valor de t foi calculado pela relação:

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\bar{s}_x} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad \text{onde}$$

\bar{X}_1 e \bar{X}_2 são as médias aritméticas dos resultados obtidos, respectivamente, pelos métodos destrutivos e não destrutivos.

\bar{s}_x é a média ponderada das variâncias.

n_1 e n_2 são os números de determinações paralelas efetuadas pelos métodos destrutivos e não destrutivos, respectivamente.

Os valores numéricos dos parâmetros necessários para a aplicação do teste, estão reunidos na Tabela IV.25.

Como os valores de t calculados em ambos os casos, são menores que os valores de t tabelados, conclui-se num nível de significância de 0,10 que a média dos resultados pelo método destrutivo e não destrutivo são iguais.

Tabela IV.23

Porcentagem da Queima do Óxido de Urânio Irradiado pelo Método Direto

| | Atividade μCi | Decaimento após irradiação | Conversão dps ($\times 10^{-4}$) | Decaimento durante irra- dição ($\times 10^{-4}$) | Número de átomos ($\times 10^{-23}$) | Número de fissões ($\times 10^{-15}$) | % Queima (n.º át. ^{235}U) | % Queima (n.º át. pesados) (10^{+3}) |
|-------------------|-----------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|---|--|--|---|--|
| ^{144}Ce | 44,615 | 51,373 | 190,080 | 196,485 | 6,992 | 1,290 | 0,152 | 1,097 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 4,580 | 5,274 | 19,513 | 20,171 | 0,718 | 0,132 | 0,019 | 0,130 |
| ^{103}Ru | 66,832 | 183,957 | 680,641 | 855,076 | 42,331 | 1,357 | 0,160 | 1,154 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 2,008 | 5,528 | 20,454 | 25,696 | 1,272 | 0,041 | 0,011 | 0,077 |
| ^{106}Ru | 3,451 | 3,853 | 14,257 | 14,630 | 0,668 | 1,717 | 0,202 | 1,461 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 0,562 | 0,628 | 2,322 | 2,383 | 0,109 | 0,279 | 0,035 | 0,253 |
| ^{137}Cs | 1,483 | 1,448 | 5,506 | 5,510 | 7,872 | 1,254 | 0,148 | 1,066 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 0,071 | 0,072 | 0,265 | 0,266 | 0,038 | 0,060 | 0,011 | 0,082 |
| ^{95}Zr | 89,819 | 166,703 | 616,800 | 710,906 | 5,766 | 0,894 | 0,105 | 0,760 |
| | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± | ± |
| | 4,691 | 8,707 | 32,214 | 37,129 | 0,301 | 0,047 | 0,007 | 0,060 |

Tabela IV.24

Aplicação do Teste r_{\max} e r_{\min} para a Determinação da Queima no Método Direto

| | % Queima em relação ao nº inicial át. ^{235}U | % Queima em relação ao nº inicial át. pesados |
|------------|--|---|
| r_{\max} | 1,57 | 1,58 |
| r_{\min} | 1,53 | 1,56 |

r tabelado $0,05(3) = 1,87$

Tabela IV.25

Parâmetros Usados na Comparação de Dois Métodos

| Parâmetros | % Queima calculada em relação ^{235}U | % Queima calculada em relação át. pesados |
|-------------------------------------|--|--|
| Médias Aritméticas | $x_1 = 0,158$ $x_2 = 0,153$ | $x_1 = 1,104 \times 10^{-3}$ $x_2 = 1,108 \times 10^{-3}$ |
| Variâncias | $s_1 = 0,014$ $s_2 = 0,019$ | $s_1 = 0,106 \times 10^{-3}$ $s_2 = 0,139 \times 10^{-3}$ |
| F calculado $(\frac{s_1^2}{s_2^2})$ | 1,84 | 1,72 |
| F tabelado | $F_{0,05}(23,5) = 2,6$ | $F_{0,05}(18,5) = 2,8$ |
| Média pond. variância | 0,015 | 0,114 |
| Nº de determinações | $n_1 = 23$ $n_2 = 5$ | $n_1 = 15$ $n_2 = 5$ |
| t calculado | 0,676 | 0,068 |
| t tabelado | $t(0,10) = 1,70$ $t(0,05) = 2,05$ | $t(0,10) = 1,73$ $t(0,05) = 2,09$ |

Observação: Os índices 1 e 2 referem-se aos parâmetros obtidos quando se determina a queima em relação ao método destrutivo e não destrutivo, respectivamente.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

V.1 – Esquema de Separação Proposto

Para a separação dos radioisótopos $^{141-144}\text{Ce}$, $^{103-106}\text{Ru}$, ^{137}Cs , ^{95}Zr e ^{95}Nb entre si e do urânio, pensou-se inicialmente em utilizar apenas a técnica de extração com solventes, com o HDEHP como agente extrator.

O primeiro passo seria proceder à extração do urânio presente em macro-quantidade. Nesta etapa os elementos zircônio e nióbio também seriam extraídos pelo HDEHP e a separação desses elementos do urânio seria feita com o uso de extraentes seletivos. Porém nesta etapa é necessária a presença de um agente redutor para o cério, para evitar que este seja extraído junto com o urânio. O agente redutor utilizado foi a água oxigenada. Na presença da água oxigenada, há possibilidade de formação de peroxo-complexos com elementos zircônio e nióbio, impedindo que sejam totalmente extraídos pelo HDEHP e, em consequência, se distribuem por todos os passos subseqüentes do esquema de separação, contaminando os radioisótopos cério, rutênio e césio.

Como exemplo, em um esquema de separação realizado, ao se proceder à extração do urânio com o HDEHP, na presença da água oxigenada, ocorreu a extração de 78% de ^{95}Zr e 9% de ^{95}Nb junto com o urânio. Dos 22% de ^{95}Zr que permanecem na fase aquosa 17% foram extraídos junto com o cério e 5% permaneceram contaminando o rutênio depois de se proceder à extração do césio com a dipicrilamina.

Dos 81% de ^{95}Nb não extraídos pelo HDEHP nas condições de extração do urânio, 33% foram extraídos junto com o cério e 48% permaneceram na fase aquosa contendo rutênio. Portanto neste esquema de separação haveria ainda uma outra etapa a ser estudada, a separação de zircônio e nióbio do rutênio.

Uma redução na extração do nióbio na presença da água oxigenada também foi observada por Scadden e Ballou⁽³⁴⁾. Nos experimentos em que 99% de ^{95}Zr e 95% de ^{95}Nb foram extraídos por solução 0,6M de ácido di-n-butil fosfórico, com a presença da água oxigenada (solução 3%) a extração de nióbio diminuiu para 60% enquanto que o comportamento de zircônio não foi afetado pela presença da água oxigenada.

Moore⁽²⁵⁾ estudou o efeito da concentração da água oxigenada na extração do ^{95}Zr de solução de HNO_3 2 M com TTA, sendo encontrados os resultados:

| FASE AQUOSA | | % ^{95}Zr EXTRAÍDO |
|------------------------|---|-----------------------------|
| H_2O_2 | % | |
| 0 | | 98,9 |
| 1,0 | | 97,5 |
| 1,3 | | 97,3 |
| 1,6 | | 96,9 |
| 3,2 | | 93,8 |
| 4,1 | | 84,8 |
| 5,1 | | 81,7 |
| 6,4 | | 77,2 |

Em vista dos resultados insatisfatórios obtidos na separação de ^{95}Zr e ^{95}Nb dos demais produtos de fissão e do urânio pelo HDEHP, usou-se a coluna de sílica-gel.

V.1.a – Separação de ^{95}Zr e ^{95}Nb

Dentre as várias técnicas utilizadas para a separação de ^{95}Zr e ^{95}Nb da solução de nitrato de urânio, foi empregada uma coluna de sílica-gel, onde ficam adsorvidos acima de 94% de ^{95}Zr e acima de 99% de ^{95}Nb , presumivelmente como radio-colóides.

Os resultados mostraram que a adsorção na sílica pode ser usada como um método altamente seletivo para a separação desses elementos da solução do urânio irradiado. Akatsu⁽¹⁾ retém ^{95}Zr em uma coluna de sílica-gel, e com o eluente HNO_3 10 M obtém 98% de ^{95}Zr contaminado com 0,1% de ^{95}Nb , que é a outra espécie adsorvida na sílica.

Os dados da Tabela IV.8 mostram que ^{95}Zr não foi quantitativamente eluído pelo HNO_3 10 M, possivelmente devido à existência de ^{95}Zr em várias espécies. Karraker e Parker⁽¹³⁾, ao utilizarem uma coluna de sílica-gel não conseguem reter totalmente o zircônio na coluna, concluindo que uma espécie de ^{95}Zr é adsorvida na sílica e a outra não, sendo que um aumento na temperatura e um aumento no tempo de contato da solução na sílica, converte a espécie não adsorvida em espécie adsorvida.

A separação entre si do ^{95}Zr e ^{95}Nb que são os dois radioisótopos retidos na sílica, foi possível com o uso de agentes seletivos, sendo que esta operação foi realizada em 3 etapas:

- 1) Eluição seletiva de ^{95}Zr com HNO_3 10 M. Nesta etapa obteve-se uma recuperação média de 48% de ^{95}Zr contaminado com menos de 0,2% de ^{95}Nb inicial.
- 2) Eluição seletiva de ^{95}Nb com HNO_3 3 M – H_2O_2 (5%). Nesta etapa obteve-se uma recuperação média de 82,4% de ^{95}Nb contaminado com menos de 3% de ^{95}Zr inicial.
- 3) Eluição simultânea de ^{95}Zr e ^{95}Nb que ainda restam na sílica, com o emprego do eluente HNO_3 0,5 M – HF 0,5 M. Os dados da Tabela IV.8 e IV.9 mostram que com o volume de eluente utilizado não se obteve uma eluição total de ^{95}Zr e ^{95}Nb nesta etapa, havendo a necessidade de se percolar um volume maior de eluente.

Nos experimentos realizados em que o total encontrado para ^{95}Zr e ^{95}Nb (Tabela IV.8 e IV.9) diferem de 100%, deve-se levar em conta que na contagem da sílica, para se saber quanto de zircônio e nióbio ainda permanecem adsorvidos, a geometria de contagem foi diferente da empregada ao se contar as frações eluídas; a sílica foi contada no estado sólido. Portanto os valores de contagem são apenas uma idéia da porcentagem de zircônio e nióbio que ainda permanecem adsorvidos na sílica.

Outro ponto a ser discutido é que zircônio e nióbio quando presentes na mistura de produtos de fissão livres de carregador, têm grande tendência a serem adsorvidos nas paredes dos frascos de vidro.

V.1.b – Extração do Urânio

Depois de percolar a solução de nitrato de urânio na coluna de sílica-gel e separar ^{95}Zr e ^{95}Nb do $^{141-144}\text{Ce}$, $^{103-106}\text{Ru}$, ^{137}Cs e urânio, para a separação desses radioisótopos foi escolhida a técnica de extração com solventes, utilizando o HDEHP como agente extraente. Numa primeira etapa, procedeu-se à extração de urânio, sendo observada uma mudança de coloração na fase orgânica de incolor para amarela, evidenciando a presença de íons urânio na fase orgânica.

Nesta etapa praticamente não ocorre a extração dos demais radioisótopos.

Esse solvente foi usado por Cown e Larsen⁽²³⁾, para a extração de urânio, sendo que mais de 98% de urânio foi extraído, enquanto que menos de 0,1% de Ce(III) foi extraído junto com o urânio.

Neste trabalho não foi feita nenhuma determinação da porcentagem de urânio que foi extraída para a fase orgânica. Foi feito apenas uma análise qualitativa baseando-se na mudança de coloração das fases aquosas e orgânica, quando se procede à extração do urânio. Essa etapa de extração de urânio foi feita com objetivo de impedir que o urânio presente em macro-quantidade, diminua a quantidade de solvente livre para complexação com os produtos de fissão, fazendo com que a extração de produtos de fissão diminua.

Na posterior etapa de extração do cério, ao se adicionar hidróxido de sódio à fase aquosa, para se levar o pH ao valor de 1,5, ocorre a formação de um precipitado presumivelmente de ácido per-urânico, mostrando que a extração do urânio pelo HDEHP não foi quantitativa.

Variando-se as condições de acidez da fase aquosa (Tabelas III.10 a III.12) não se conseguiu obter uma extração quantitativa para urânio, porém verificou-se que na faixa de acidez de 2 a 4 M em ácido nítrico, o precipitado adsorve apenas 1% dos elementos cério, rutênio e césio, sendo estas as condições experimentais utilizadas no esquema de separação.

V.1.c — Extração do Cério

Para separar o cério do rutênio e césio, utilizando o HDEHP foram feitos os estudos da variação da porcentagem de extração desses elementos com a acidez da fase aquosa e concentração do reagente orgânico.

Os resultados dos experimentos descritos nos ítems III.4.a a III.4.c mostraram que Ce(IV) é extraído pelo HDEHP em soluções de HNO₃ 2 a 10 M, enquanto que Ce(III) não é extraído nestas condições. Ce(III) somente é extraído pelo HDEHP, quando a acidez da fase aquosa for mantida baixa (acidez de solução 0,03 M em HNO₃) e a concentração do reagente orgânico for alta (1,5 M HDEHP/Hexano). O radioisótopo ¹³⁷Cs não foi extraído pelo HDEHP em nenhuma condição estudada e o rutênio foi parcialmente extraído, porém a sua extração não foi quantitativa e nem reproduzível. Em vista desses resultados, para a separação posterior entre rutênio e césio, não foi utilizado o HDEHP como agente extraente e sim a dipicrilamina.

Devido à dificuldade de se encontrar um agente oxidante para o cério que não apresentasse íons que pudessem interferir na extração do césio com a dipicrilamina, em vez de proceder à extração de Ce(IV) pelo HDEHP, procedeu-se à separação do cério do rutênio e césio, extraído o Ce(III).

Cown e Larsen⁽²²⁾ procedem à extração do Ce(III) de uma solução 0,5 M de HCl com solução 1,5 M de HDEHP em hexano, sendo que nestas condições menos de 1% de rutênio contamina o cério.

Healy⁽¹²⁾ propõe um esquema de separação para os produtos de fissão rutênio, césio e cério, extraído este último de uma fase aquosa 0,01 M em HNO₃ para uma fase orgânica 1,5 M de HDEHP em hexano, enquanto que rutênio e césio permanecem na fase aquosa.

Como nos dois primeiros experimentos a porcentagem de rutênio que foi extraída junto com o cério foi muito grande, nos quatro últimos foi introduzida uma etapa adicional que consiste em retro-extrair primeiro o rutênio com soluções de HNO₃ 10 M — H₂O₂ 3%.

Os dados da Tabela IV.4 mostram que com esta etapa adicional, houve um aumento no fator de descontaminação de 1,2 para praticamente 2. Com repetições sucessivas dessa operação pode-se retro-extrair totalmente o rutênio para a fase aquosa, obtendo-se desta forma o cério puro e com um alto rendimento químico.

V.1.d – Rutênio

Devido ao comportamento não reprodutível do rutênio nos processos de extração, muitos autores antes de iniciar um esquema de separação para os demais radioisótopos, preferem antes eliminá-lo levando a solução aquosa à secura com ácido perclórico. Cown e Larsen⁽²²⁾ desenvolveram um método para determinação do cério produzido na fissão, que é baseado na diferença de extractibilidade de Ce(III) e Ce(IV) com HDEHP e os traços de rutênio que podem ser co-extraídos são removidos levando a solução aquosa contendo o ácido perclórico à secura.

Cornelis et alii⁽⁶⁾ procedem a uma determinação radioquímica dos produtos de fissão emissores de raios gama de meias vidas longas, presentes em um óxido de urânio irradiado e ao trabalharem com o rutênio concluem que a extração deste elemento é irregular e ineficiente. Fazem uma separação prévia do rutênio levando à fusão, a solução de produtos de fissão, com bissulfato de potássio. Desta forma o rutênio destila quantitativamente e pode ser recolhido em soluções de hidróxido de sódio.

Rutênio por causa de sua química complexa é um dos produtos de fissão mais difíceis de serem separados da mistura. Em vista dos resultados insatisfatórios obtidos na separação de rutênio e cério empregando o HDEHP, procedeu-se à extração do cério com a dipicrilamina.

V.1.e – Extração do Cério

Com os resultados experimentais obtidos nos estudos da variação de porcentagem de extração de rutênio e cério em função de acidez da fase aquosa e concentração do reagente orgânico (HDEHP) não foi possível encontrar uma condição favorável de separação entre eles ao se empregar o HDEHP como agente extrator. O método utilizado para separar o cério, consiste em extraí-lo de uma solução alcalina com o reagente dipicrilamina, sendo este o método adotado por Healy⁽¹²⁾ e por Krtil e Bezdek⁽¹⁴⁾ para separar cério do rutênio.

Em uma única etapa, consegue-se extrair 90% de cério e para a obtenção de rutênio puro, nos três últimos experimentos procedeu-se a duas extrações do cério com a dipicrilamina. O cério é obtido praticamente puro e em elevado rendimento químico.

De modo global o esquema de separação proposto no presente trabalho, possibilita a separação dos produtos de fissão escolhidos como monitores, obtendo-se:

- Cério e nióbio em um bom grau de pureza e um alto valor de rendimento químico.
- Zircônio e rutênio são recuperados praticamente em 50%, sendo que ^{95}Zr se encontra contaminado com apenas 0,1% de ^{95}Nb inicial, e o rutênio se encontra contaminado com 0,1% de ^{95}Zr e 0,1% de ^{95}Nb .

A recuperação do cério foi praticamente total, porém apresenta-se altamente contaminado com o rutênio, sendo que uma sequência de operações de retro-extração do rutênio, pode diminuir essa contaminação.

V.2 – Determinação da Queima do Óxido de Urânio Irradiado

O método de análise dos produtos de fissão foi desenvolvido considerando os radioisótopos emissores de raios gama de meias vidas longas e altos rendimentos de fissão, que são ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{95}Zr e ^{95}Nb .

Tendo sido proposto o esquema de separação para esses radioisótopos, a etapa seguinte consistiu na determinação da queima do óxido de urânio irradiado por dois métodos, o método destrutivo e o

método direto sem separação química, sendo que nos dois métodos a determinação da queima foi feita medindo-se a quantidade do produto de fissão formado. Os produtos de fissão escolhidos como monitores foram os radioisótopos ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{137}Cs e ^{95}Zr . Inicialmente, pensou-se também em usar o ^{95}Nb como monitor da queima; este radioisótopo é proveniente do decaimento do ^{95}Zr . Na correção do decaimento da atividade do ^{95}Nb durante a irradiação e durante o tempo de resfriamento das amostras tem que se levar em conta se ^{95}Nb está decaindo com a sua meia vida ou com a meia vida do pai. Devido à dificuldade de saber dentro de um intervalo de tempo relativamente curto, qual o valor da meia vida segundo o qual o decaimento do ^{95}Nb está ocorrendo, não foi possível utilizar esse radioisótopo como monitor da queima, e no levantamento bibliográfico realizado com o objetivo de se estudar a determinação da queima, não se encontrou o uso desse radioisótopo como monitor.

Na maioria dos casos a determinação da queima está baseada na determinação do ^{137}Cs (5,16,32,36), sendo também muito utilizados os radioisótopos ^{144}Ce e ^{95}Zr (4,5,16,26).

Como esses produtos de fissão utilizados como monitores apresentam baixa seção de choque de captura de nêutrons, o seu desaparecimento por absorção de nêutrons é desprezível e portanto o número de átomos de produtos de fissão foi usado para medir o número de fissões.

Rein⁽³⁰⁾ faz uma revisão sobre os vários métodos utilizados para determinar a queima de combustíveis irradiados e cita que o mais preciso se baseia na medida do número de átomos de um produto de fissão escolhido como monitor. A precisão desta técnica depende dos métodos analíticos usados para se determinar a quantidade do produto de fissão formado, o número de átomos dos núcleos pesados presentes no início da irradiação e da precisão dos valores dos rendimentos de fissão usados para converter o número de átomos do produto de fissão em número de fissões que ocorrem no combustível durante a irradiação.

No presente trabalho, para determinar a quantidade do produto de fissão formado, utilizou-se a técnica de espectrometria de raios gama, usando o detetor de Ge-Li, e para se determinar o número de átomos dos núcleos pesados, usou-se o método do tiocianato para a determinação colorimétrica do urânio⁽⁷⁾.

Os dados para os rendimentos de fissão com nêutrons térmicos do ^{235}U foram tirados da publicação de Lisman et alii⁽²¹⁾, com exceção para o ^{103}Ru que foi tirado da publicação de Walker⁽³⁷⁾. Os valores de meia vida dos produtos de fissão estudados foram tirados do trabalho de Smilek e Zelenay⁽³⁵⁾, e a seção de choque de absorção de nêutrons para o cobalto foi tirado do trabalho de Atalla⁽²⁾.

A aplicação do teste t aos dados da Tabela IV.23, mostrou que na determinação direta da queima do óxido de urânio irradiado, os valores de queima obtidos com o uso dos diferentes monitores podem ser considerados homogêneos dentro de um nível de significância de 0,05.

A aplicação da análise da variância aos dados da Tabela IV.17, mostrou que na determinação da queima do óxido de urânio irradiado pelo método destrutivo, quando calculada em relação ao número inicial de átomos de ^{235}U , o valor obtido para a determinação da queima com o uso do monitor ^{106}Ru deve ser desprezado. Quando o cálculo da queima foi feito levando-se em consideração o número inicial de átomos pesados, os valores obtidos com o uso dos monitores ^{106}Ru e ^{103}Ru devem ser desprezados.

Os dados da Tabela IV.10 a IV.14, e IV.23 mostram que no método destrutivo e não destrutivo os valores da queima obtidos com o uso dos monitores ^{144}Ce , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{137}Cs e ^{95}Zr , apresentam um erro de $\pm 12\%$, $\pm 7\%$, $\pm 22\%$ ($\pm 17\%$ método não destrutivo), $\pm 8\%$ e $\pm 8\%$, respectivamente.

A determinação da queima pelos dois métodos foi feita com o uso de vários produtos de fissão escolhidos como monitores.

A determinação da queima, quando o valor médio está baseado na determinação de vários produtos de fissão tem várias vantagens:

- 1 – O valor médio da queima é mais preciso que os vários individuais, principalmente porque reduz o efeito de erros nos rendimentos de fissão individuais.
- 2 – Para se estimar a precisão da determinação da queima, essa é obtida pela comparação de valores determinados pela medida da intensidade de raios gama de várias energias.

A inexactidão dos valores da queima foi afetada por:

- 1 – Erro na determinação das constantes físicas (meia vida, rendimento de fissão, esquema de decaimento)
- 2 – Erro nos padrões das atividades absolutas
- 3 – Erros estatísticos na medida da atividade
- 4 – Inexactidão no conhecimento do histórico da irradiação.

O rendimento de fissão é o dado nuclear do produto de fissão mais importante para uma determinação precisa da queima.

As conclusões gerais dos que trabalham em rendimentos de fissão é que os rendimentos de fissão provocada por nêutrons térmicos existentes na literatura são adequados. Essa conclusão aplica-se especialmente para os rendimentos de fissão térmica de ^{235}U e ^{239}Pu onde as incertezas são estimadas em 1-2%. Entretanto existem restrições para os rendimentos de fissão do ^{106}Ru para ^{235}U e ^{239}U onde esses valores apresentam erros de 2-5%. Os valores dos rendimentos de fissão para ^{103}Ru existentes na literatura⁽³⁷⁾, variam de valores tais como 2,95 até 3,12, o que acarreta uma grande diferença nos resultados obtidos para a determinação de queima, dependendo do valor que se usa.

Deve-se levar em conta também que os valores de rendimentos de fissão são dependentes de:

1 – **Composição do Combustível** – é conveniente selecionar um produto de fissão que tenha o mesmo rendimento de fissão para a fissão com nêutrons térmicos do ^{235}U e ^{239}Pu . Os únicos núclídeos radioativos de meia vida razoavelmente longa que satisfazem essas condições são ^{95}Zr , ^{137}Cs , ^{140}Ba , ^{141}Ce e ^{144}Ce . Os radioisótopos de ^{103}Ru e ^{106}Ru apresentam valores muito diferentes.

2 – **Energia de Nêutrons** – Ao se fazer uma irradiação num reator térmico, deve-se lembrar que, embora a maior parte de fluxo seja constituída de nêutrons de baixa energia, a variação da energia dos nêutrons pode ir até cerca de 20 MeV.

Os erros estatísticos nas medidas da atividade dos radioisótopos, ^{144}Ce , ^{103}Ru e ^{95}Zr foram muito pequenos, menos de 1%, para ^{137}Cs foram da ordem de 5%, e para ^{106}Ru os erros estatísticos foram muito grandes de 14 a 20%, devido à baixa atividade de ^{106}Ru presente na amostra analisada.

As atividades absolutas dos padrões determinados pela Área da Física Nuclear, apresentaram os seguintes erros:

| PADRÃO | ATIVIDADE (μci) | ERRO |
|-------------------|------------------------------|------|
| ^{144}Ce | 6,17 | 10% |
| ^{103}Ru | 0,34 | 3% |
| ^{106}Ru | 0,06 | 10% |
| ^{137}Cs | 1,75 | 2% |
| ^{95}Zr | 5,31 | 5% |

Com a irradiação da amostra de U_3O_8 realizada em ciclos há necessidade de se fazer uma correção para o decaimento dos produtos de fissão durante o período em que a amostra permaneceu no reator. A amostra utilizada para a determinação foi irradiada em ciclos de 7 horas de irradiação, por dia, totalizando 93,5 horas de irradiação, sendo que para isso foi necessário uma permanência de 28 dias da amostra no reator.

A Tabela abaixo mostra os fatores de correção aplicados para os diferentes radioisótopos.

| RADIOISÓTOPO | $t_{1/2}$ | FATOR DE CORREÇÃO |
|-------------------|-----------|-------------------|
| ^{137}Cs | 30 anos | 1,00087 |
| ^{144}Ce | 285 dias | 1,03366 |
| ^{106}Ru | 1 ano | 1,0262 |
| ^{95}Zr | 65 dias | 1,15257 |
| ^{103}Ru | 39,7 dias | 1,25628 |

Devido ao fato de os valores das meias vidas do ^{103}Ru e ^{95}Zr serem da mesma ordem de grandeza do tempo de permanência da amostra no reator, os fatores de correção para esses radioisótopos são consideráveis.

Ao se desprezar os valores da queima, obtidos com o monitor ^{106}Ru , deve-se levar em conta que:

- 1 - Devido à baixa atividade desse radioisótopo na amostra em análise os erros estatísticos envolvidos em sua determinação são muito altos (14-20%), ao contrário dos outros radioisótopos que apresentam erros da ordem de 1%. A atividade do ^{106}Ru é de aproximadamente 10^4 cpm, a do ^{141}Ce e ^{95}Nb são da ordem de 10^6 cpm.
- 2 - As suas constantes nucleares não são tão conhecidas como as dos outros radioisótopos. Como exemplo, o valor de seu rendimento de fissão pode apresentar erros de 2 a 5%.
- 3 - O erro apresentado na determinação da atividade absoluta do padrão de ^{106}Ru foi de 10%, porque este estava presente como "impureza nuclear" na amostra em que foi determinada a atividade absoluta do padrão de ^{103}Ru , ou seja a atividade do ^{106}Ru era muito baixa, e além disso o ^{106}Ru apresenta esquema de decaimento muito complexo.

Ao se desprezar os valores de queima obtidos com o uso do monitor ^{103}Ru , quando a queima foi calculada em relação ao número total de átomos pesados, deve-se levar em conta que:

- 1 - Os valores das suas constantes nucleares não são tão bem conhecidas como os dos outros

radioisótopos. Os valores apresentados na literatura⁽²¹⁾ para o rendimento de fissão do ^{103}Ru para a fissão térmica do ^{235}U variam de 2,95 a 3,12, e além disso dependem da energia de nêutrons.

- 2 - O fator de correção aplicado devido ao decaimento do ^{106}Ru durante a irradiação é considerável (1,25628). Devido a sua meia vida ser relativamente curta (39,7 dias), sendo próximo ao tempo de permanência da amostra no reator (28 dias), uma inexatidão no histórico da irradiação, pode acarretar grandes erros nos valores da queima.

Krtil e colaboradores⁽¹⁶⁾ determinaram a queima de um óxido de urânio irradiado, utilizando como monitores os radioisótopos ^{137}Cs , ^{144}Ce e ^{95}Zr . A separação radioquímica desses elementos foi baseada na técnica de extração líquido-líquido, e a determinação desses radioisótopos foi feita utilizando a técnica de espectrometria de raios gama. Na análise do urânio empregou-se o dibenzol-metano.

Os erros estatísticos nas medidas das atividades dos radioisótopos foi de 1,44%, 1,17% e 0,76% para ^{137}Cs , ^{144}Ce , e ^{95}Zr , respectivamente e os erros da determinação de queima com o uso dos monitores ^{137}Cs , ^{144}Ce e ^{95}Zr apresentaram um erro de $\pm 5,09\%$, $\pm 6,08\%$, e $8,57\%$, respectivamente.

No presente trabalho, os erros de determinação de queima pelo método destrutivo usando como monitores o ^{137}Cs e ^{95}Zr são iguais aos apresentados por Krtil⁽¹⁶⁾. O erro obtido quando se utilizou o ^{144}Ce foi mais alto (12%), porque na determinação da atividade absoluta do cério, este apresentou um erro de 10%, enquanto que o padrão cério usado por Krtil apresentou um erro de 5%.

O valor da porcentagem de queima obtido por Krtil⁽¹⁰⁾ foi calculado usando a fórmula:

$$S_x = \frac{N_e / 1 \text{ mg de U}}{N_x / 1 \text{ mg de U}} \cdot 100 \quad \text{onde:}$$

onde:

S_x = porcentagem de queima

N_e = número de fissões

n_x = nº de átomos de urânio antes da irradiação

Para uma massa de 74 mg de urânio irradiada por 670 horas, o valor encontrado para a queima foi de 0,859%, nas condições experimentais desse trabalho, para uma massa de urânio de 49,6 mg irradiada por 100 horas, o valor encontrado foi de 0,158% no método destrutivo, e 0,153% no método direto.

Pode-se dizer que os valores de queima apresentados estão em boa concordância, levando-se em consideração que neste trabalho o tempo de irradiação foi 6,7 vezes menor.

Bulovic⁽⁶⁾ determinou a queima de um óxido de urânio irradiado simultaneamente com um monitor de cobalto, pelo método não destrutivo, medindo a radiação gama dos produtos de fissão ^{95}Zr , ^{103}Ru , ^{137}Cs , ^{140}Ba e ^{144}Ce .

O fluxo de nêutrons integrado, no qual as amostras foram irradiadas, foi calculado com base na atividade do ^{60}Co (4,14 μCi), sendo encontrado o valor de $1,08 \cdot 10^{19} \text{ n.cm}^{-2}$.

No cálculo do número de fissões, o maior desvio do valor médio encontrado foi de 11%. Para constatar se o valor da porcentagem de queima obtido era o correto, a seção de choque de fissão do

^{235}U , foi calculada com base no valor do fluxo de nêutron integrado, determinado utilizando o monitor de cobalto, de acordo com a equação:

$$\sigma = \frac{N_f}{D \cdot N_{25}^0}$$

onde,

N_f = número médio de fissões

N_{25}^0 = número inicial de átomos de ^{235}U .

A determinação da queima do óxido de urânio irradiado, pelo método direto, sem separação química, foi baseada no trabalho de Bulovic⁽⁵⁾. No presente trabalho foi irradiado um monitor de cobalto simultaneamente com o óxido de urânio, nas condições (posição do reator, tempo de irradiação) que o óxido de urânio no qual foi feita a determinação da queima. Foi determinada pela Área da Física Nuclear a atividade absoluta deste padrão de cobalto, como sendo $2.9\mu\text{Ci}$ com um erro de 1,5%. A seguir tem-se as características do cobalto irradiado.

| COMPOSIÇÃO QUÍMICA | PESO (ug) | $N_{\text{Co}}^0 \times 10^{-16}$ | TEMPO IRRADIAÇÃO (HORAS) |
|------------------------------------|--------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| Co (NO ₃) ₃ | 43,98 | 44,87 | 93,5 |

N_{Co}^0 = número de átomos de ^{59}Co antes da irradiação

O fluxo de nêutrons integrado no qual as amostras foram irradiadas foi calculado com base na atividade do ^{60}Co , sendo encontrado o valor de $(2,88 \pm 0,04)10^{18} \text{n.cm}^{-2}$.

Para constatar o valor da queima obtida no presente trabalho, determinou-se a secção de choque de fissão do ^{235}U , de maneira análoga àquela usada por Bulovic, sendo encontrados os valores de (549 ± 37) barns e (533 ± 59) barns, ao se empregar o método destrutivo e o não destrutivo, respectivamente.

Os valores encontrados para a secção de choque de fissão do ^{235}U estão em bom acordo com os dados de literatura que é de 577 barns⁽¹⁹⁾.

Para uma massa de 1,48 mg de U_3O_8 irradiada por 552 horas sob um fluxo de $5,4 \cdot 10^{12} \text{n.cm}^{-2} \cdot \text{seg}^{-1}$, Bulovic obteve uma queima de 0,615%, no presente trabalho, na irradiação de 49,6 mg de U_3O_8 durante 100 horas sob um fluxo de $8,57 \cdot 10^{12} \text{n.cm}^{-2} \cdot \text{seg}^{-1}$ foi obtido o valor de $0,158 \pm 0,014\%$ quando foi usado o método destrutivo e $0,153 \pm 0,019\%$, quando foi usado o método não destrutivo.

Como a queima depende diretamente do fluxo e do tempo de irradiação, deve-se considerar o produto desses dois fatores numa comparação entre os dois resultados.

No resultado obtido por Bulovic esse produto é $2,98 \cdot 10^{15}$, e no presente trabalho o produto é $0,857 \cdot 10^{15}$. Por uma regra de três, conclui-se tomando como base o resultado apresentado por Bulovic, que o valor que se deveria esperar para a porcentagem de queima no presente trabalho seria

0,177 ± 0,009%, que está em boa concordância com os valores encontrados a saber 0,158 ± 0,014%, quando foi usado o método destrutivo e 0,153 ± 0,019%, quando foi usado o método não destrutivo.

A comparação dos valores obtidos para a determinação de queima pelo método destrutivo e o não destrutivo, foi feita aplicando o teste t de Student, que mostrou que a média dos resultados pelos métodos destrutivo e não destrutivo são iguais.

De maneira análoga, Terzaghi et alii⁽³⁶⁾ concluiu que a análise direta por espectrometria de raios gama apresenta os resultados da determinação da queima do combustível nuclear utilizando o ¹³⁷Cs como monitor, em bom acordo com os obtidos usando o método de separação radioquímica.

APÊNDICE I

Características Nucleares dos Radioisótopos Emissores de Radiação Gama
e de Meias Vidas Longas Formados na Fissão do ^{235}U

| Radioisótopo | Meia Vida* | Energia do Raio Gama (kev) de maior abundância** | Rendimento de Fissão, % *** |
|-------------------|------------|--|-----------------------------|
| ^{141}Ce | 33 dias | 133 | 5,50 |
| ^{144}Ce | 285 dias | 145 | 5,42 |
| ^{103}Ru | 39,7 dias | 497 | 3,12 |
| ^{106}Ru | 1,0 ano | 512 | 0,39 |
| ^{137}Cs | 30 anos | 662 | 6,28 |
| ^{95}Zr | 65 dias | 756 | 6,45 |
| ^{95}Nb | 35 dias | 765 | — |

(*) — Os valores de meia vida dos produtos de fissão foram tirados do trabalho de Smilek e Zelenay⁽³⁵⁾

(**) — Os valores de Energia do Raio Gama (kev) de maior abundância foram tirados da publicação, G. Erdtmann und W. Soyka, Die Gamma Linien der Radionuklide Band 1 (1973)

(***) — Os dados para os rendimentos de fissão com nêutrons térmicos do ^{235}U foram tirados da publicação de Lisman et alii⁽³³⁾ com exceção para o ^{103}Ru que foi tirado da publicação de Walker⁽³⁴⁾

ABSTRACT

The aim of the present work was to determine the burn up of natural U_3O_8 that occurs by the action of thermal neutrons, using the radioisotopes ^{144}Ce , ^{137}Cs , ^{103}Ru , ^{106}Ru and ^{95}Zr as monitors.

The determination of the burn up was made using both destructive and non-destructive methods.

In the non-destructive method, the technique of direct gamma-ray spectrometry was used and the radioisotopes mentioned were simultaneously counted in a Ge-Li detector.

In the radiochemical method the same radioisotopes were isolated one from the other and from all other fission products before counting.

The solvent extraction technique was used for the radiochemical separation of uranium, cerium, cesium and ruthenium.

To separate zirconium and niobium, adsorption in silica-gel was used. The extraction agent employed to isolate cesium was dipicrylamine and for the separation of the other radioisotopes Di-(2-Ethyl Hexyl) Phosphoric acid (HDEHP) was used.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. AKATSU, E. & ARATONO, Y. Separation of zirconium from fission products in silica gel-nitric acid systems. *Analytica chim. Acta*, **84**:347-53, 1976.
2. ATALLA, L. T. *Dados nucleares de alguns radioisótopos úteis em espectrometria de raios gama e em análise por ativação*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, ago. 1968. (IEA-Inf.-10).
3. BLAKE JR., C. A.; BAES JR., C. F.; BROWN, K. B. Solvent extraction with alkyl phosphoric compounds. *Ind. Engng Chem. (Washington)*, **50**(12):1763-7, Dec. 1958.
4. BRESESTI, A. M.; BRESESTI, M.; CAPPELANI, F.; MAGNI, G.; RESTELLI, G. Fission product determination by gamma spectroscopy. In: BRESESTI, M., ed. *Burnup determination of nuclear fuels: annual report 1965*. Bruscelles, European Atomic Energy Community, 1967. p.42-60. (EUR-3123 e).
5. 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.
6. CORNELIS, R.; SPEECKE, A.; HOSTE, J. Radiochemical determination of fission products of uranium. *J. Radioanal. Chem.*, **1**:5-24, 1968.
7. CURRAH, J. E. & BEAMISH, F. E. Colorimetric determination of uranium with thiocyanate. *Analyt. Chem.*, **19**(8):609-12, Aug. 1947.
8. FLOH, B. *Estudo da complexação dos nitratos de nitrosil rutênio com tiouréia. Aplicação à descontaminação de rutênio na extração com TBP-versol nos esquemas do tratamento químico do combustível irradiado*. São Paulo, 1977. (Tese de doutoramento).
9. FORSYTH, R. S. *Some studies on the burn-up of nuclear fuel*. [s.l.], [s.ed.]. 1970. (INIS-MF-29).

(* As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IEA foram revistas e enquadradas na NB-66 de ABNT.

10. FORSYTH, R. S. & RONQVIST, N. *Burn-up determination by high resolution gamma spectrometry: spectra from slight-irradiated uranium and plutonium between 400-830 Kev.* Stockholm, Aktiebolaget Atomenergi, 1966. (AE-241).
11. FORSYTH, R. S.; BLACKADDER, W. H.; RONQVIST, N. *Burn-up determination by high resolution gamma spectrometry: axial and diametral scanning experiments.* Stockholm, Aktiebolaget Atomenergi, 1967. (AE-267).
12. HEALY, T. V. Rapid solvent extraction methods for fission products separation and analysis. Part I: Separation and analysis of various constituents of irradiated fuels. Part II: Rapid method for ^{95}Zr estimation. *Radiocim. Acta*, 2 (2):52-7, 1963.
13. KARRAKER, D. G. & PARKER, S. G. *Adsorption of zirconium niobium on silica-gel.* Aiken, S. C., Du Pont de Nemours and Co., 1957. (DP-228).
14. KRTLIL, J. & BEZDEK, M. Comparison of quantitative and substoichiometric determination of caesium from fission products with nitrobenzene solution of lithium dipicrylamine. *Talanta*, 15:1423-33, 1968.
15. KRTLIL, J.; BEZDEK, M.; MENCL, J. Determination of radiocerium in fission products by extraction chromatography using DI-(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *J. Radioanal. Chem.*, 1:369-78, 1968.
16. KRTLIL, J.; MORAVEC, A.; MENCL, J. The determination of burn-up of nuclear fuel by radiochemical methods. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 3:193-9, 1970.
17. KRTLIL, J.; KRIVANEK, M.; BULOVIC, V.; DJORDJEVIC, M.; MAXIMOVIC, Z. Gamma spectrometric and mass spectrometric determination of burn-up. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Analytical methods in the fuel cycle: proceedings of a symposium on... held in Vienna, 29 November - 3 December 1971.* Vienna, 1972. p.491-502. (Proceedings series).
18. LaFLEUR, P. D. *Activation analysis section: summary of activities, July 1968 to June 1969.* Washington, D. C., National Bureau of Standards, Jul. 1970. (NBS-TN-508).
19. LEDERER, C. M.; HOLLANDER, J. M.; PERLMAN, I. *Table of isotopes.* 6.ed. New York, N. Y., Wiley, 1968.
20. LIMA, F. W. & ATALLA, L. T. A sample program in Basic language for analysis of gamma-spectra using an on-line minicomputer. *J. Radioanal. Chem.*, 20:769-77, 1974.
21. LISMAN, F. L.; ABERNATHEY, R. M.; MAECK, W. J.; REIN, J. E. Fission Yields of over 40 stable and long-lived fission products for thermal neutron fissioned ^{233}U , ^{235}U , ^{239}Pu , and ^{241}Pu and fast reactor fissioned ^{235}U and ^{239}Pu . *Nucl. Sci. Engng*, 42(2):191-214, Nov. 1970.
22. McCOWN, J. J. & LARSEN, R. P. Radiochemical determination of cerium by liquid-liquid extraction. *Analyt. Chem.*, 32(6):597-9, May 1960.
23. McCOWN, J. J. & LARSEN, R. P. Radiochemical determination of total rare earths by liquid-liquid extraction. *Analyt. Chem.*, 33(8):1003-5, Jul 1961.
24. MAECK, W. J. *Fission product nuclear data requirements for the determination of nuclear fuel burnup: a review.* [s.l.], [s.ed.], 1974. (ICP-1040; TID-4500).
25. MOORE, F. L. Separation of zirconium from other elements by liquid-liquid extraction. *Analyt. Chem.*, 28(6):997-1001, Jun. 1956.

26. MILNER, G. W. C.; PHILIPS, G.; FUDGE, A. J. Chemical analysis of ceramic materials containing uranium and plutonium, arising from the development of nuclear fuels. *Talanta*, 15:1241-57, 1968.
27. NALIMOV, V. V. *The application of mathematical statistics to chemical analysis*. Reading, Mass., Addison Wesley, 1963.
28. PEPPARD, D. F.; MASON, G. W.; MOLINE, S. W. The use of dioctyl phosphoric acid extraction in the isolation of carrier-free ^{90}Y , ^{140}La , ^{144}Ce , ^{143}Pr and ^{144}Pr . *J. inorg. nucl. Chem.*, 5:141-6, 1957.
29. QURESHI, I. H.; McCLENDON, L. T.; LaFLEUR, P. D. Radiochemical separations for activation analysis using Bis (2-ethyl-hexyl) orthophosphoric the international conference held at the National Bureau of Standards, Gaithersburg, Mariland, October,7-11, 1968, v.1. *Washington, the international conference held at the National Bureau of Standards, D. C., U. S. Gov. Print Office. p.666-71 (NBS Special publication, 312)*.
30. REIN, J. E. Status of burn-up measurement methodology. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Analytical methods in the nuclear fuel cycle: proceedings of a symposium on . . . held in Vienna, 29 November - 3 December 1971*. Vienna, 1972. p.449-72. (Proceedings series).
31. RIDER, B. F. & RUIZ, C. P. The determination of atom per cent fission in uranium fuel. *Prog. nucl. Energy, Ser. 9 Analytical chemistry*, 3(1-3):25-59, 1962.
32. RIDER, B. F.; RUSSEL JR., J. L.; HARRIS, D. W.; PETERSON JR., J. P. *The determination of uranium burnup in MWD/TON: technical report*. [s.1.], [s.ed.], Mar. 1960. (GEAP-3373).
33. RODDEN, C. J. & WARF, J. C. Uranium. In: RODDEN, C. J., ed. *Analytical chemistry of the Manhattan project, Div.8, v.1*. New York, N. Y., McGraw-Hill, 1950. p.3-159. (National nuclear energy series, Div.8, 1).
34. SCADDEN, E. M. & BALLOU, N. E. Solvent extraction separations of zirconium and niobium. *Analyt. Chem.*, 25(11):1602-4, Nov. 1953.
35. SMULEK, W. & ZELENAY, T. Current work on the development of radiochemical methods for the determination of nuclear fuel burn-up in Poland. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Analytical chemistry of nuclear fuels: proceedings of a panel on . . . held in Vienna, 13-17 July 1970*. Vienna, 1972. p.119-29. (Panel proceedings series).
36. TERZAGHI, A.; KETEKS, J.; VAN HOOFF, E. *Determination du taux de combustion par l'analyse radiochimique du Cs137*. [s.1.], [s.ed.], 1967. (EUR-360f).
37. WALKER, W. H. *Status of fission product yield data for thermal reactors*. Chalk River, Atomic Energy of Canada Limited, 1976. (AECL-4704).

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

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