

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INIS-BR-197

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO POR CONTAGEM DE NÉUTRONS
RETARDADOS DE FISSÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE ALGUNS
NUCLÍDEOS FISSIONÁVEIS**

María José Aguirre Armelin

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
"Doutor na Área de Concentração em
Tecnologia Nuclear Básica.

Orientadora: Dra. Marina Beatriz Agostini Vasconcellos

SÃO PAULO

1984

INIS-BR--197

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

C L.

**APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO POR CONTAGEM DE NÊUTRONS
RETARDADOS DE FISSÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE ALGUNS
NUCLÍDEOS FISSIONÁVEIS**

Maria José Aguirre Armelin

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
"Doutor na Área de Concentração em
Tecnologia Nuclear Básica.

Orientadora: Dra. Marina Beatriz Agostini Vasconcellos

SÃO PAULO
1984

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas colaboraram para a realização deste trabalho e, é a elas que eu agora gostaria de agradecer:

À Dra. Marina Beatriz Agostini Vasconcellos, orientadora desta tese, pelo interesse e dedicação sempre demonstrados.

Ao Dr. Fausto W.Lima, Diretor da Diretoria de Aplicações de Técnicas Nucleares, pelo constante incentivo no decorrer da realização deste trabalho.

Ao Dr. Durvaldo Gonçalves, Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), pelas possibilidades oferecidas, para o desenvolvimento deste trabalho.

À Sra. Ana Maria Long Camargo, da Nuclemon, pela doação das amostras de monazita.

À Srta. Ana Maria de Almeida, pela boa vontade e capricho na datilografia desta tese.

A todos os colegas da Divisão de Radioquímica e amigos, pela amizade e colaboração.

A meus pais e irmãos, pelo carinho, dedicação e incentivo à minha carreira científica.

Em especial: - Ao Dr. Roberto Fulfaro, pelo interesse e espontaneidade com que me ajudou na interpretação de alguns conceitos de Física Nuclear.

AGRADECIMENTOS

Em especial: - À Dra. Laura Tognoli Atalla, pe
lo interesse e dedicação impares
com que me ajudou na interpreta
ção estatística dos resultados.

A todos o meu MUITO OBRIGADA !

O trabalho intitulado "APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO POR CONTAGEM DE NÊUTRONS RETARDADOS DE FISSÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE ALGUNS NUCLÍDEOS FISSIONÁVEIS" que se constitui na Tese de Doutorado de MARIA JOSÉ AGUIRRE ARMELIN, foi parcialmente financiado pela Comissão Nacional de Energia Nuclear. Por este motivo a autora apresenta os seus agradecimentos a essa Comissão.

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO POR CONTAGEM DE
NÊUTRONS RETARDADOS DE FISSÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE ALGUNS
NUCLÍDEOS FISSIONÁVEIS

MARIA JOSÉ AGUIRRE ARMELIN

R E S U M O

Implantou-se no presente trabalho um sistema de detecção e contagem de nêutrons retardados de fissão que possibilita analisar alguns nuclídeos físséis e férteis, em amostras da ordem de miligramas.

O método de contagem de nêutrons retardados foi aplicado à análise de urânio natural e tório. Além desses utilizou-se o sistema para determinar a razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ em amostras não irradiadas, que contenham urânio com diferentes enriquecimentos em ^{235}U .

Para discriminação das medidas provenientes de um nuclídeo ou de outro variou-se o espectro de nêutrons incidentes. Para isso envolvia-se ou não a amostra em materiais com capacidade de absorver nêutrons de energia mais baixa, como cádmio e boro.

A determinação de razões $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ por meio da medida da produção de nêutrons retardados foi feita usando uma reta de calibração construída com padrões de diferentes enriquecimentos em ^{235}U . Construiu-se uma reta de calibração com padrões de 0,5 a 93% em ^{235}U . Utilizou-se amostras teste com diferentes enriquecimentos em ^{235}U para examinar as possibilidades do método quanto à exatidão e à precisão.

Os teores de urânio natural e tório foram determinados por meio da comparação de medidas obtidas com a amostra e com padrões desses elementos. Numa primeira etapa desenvolveram-se condições para a análise não destrutiva e simultânea de urânio e tório.

Com amostras simuladas contendo diferentes proporções de urânio natural e tório estudou-se a interferência mútua desses dois elementos.

Com amostras reais de minérios de tório cedidas pela Nuclemon e pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) estudou-se a precisão e a exatidão do método, tendo sido obtidos resultados para as amostras procedentes da AIEA que estiveram compreendidos dentro do intervalo de concentração recomendado pela AIEA.

Para amostras com teor de urânio da ordem de porcentagens e teor de tório de algumas partes por milhão, o urânio interfere na determinação do tório por meio da análise não destrutiva. Por isso, estudou-se um método de separação química rápido e quantitativo para o tório, para posterior determinação do teor de tório por meio da medida dos nêutrons retardados produzidos na fissão. Os resultados obtidos para o tório neste caso foram concordantes estatisticamente, dentro de um nível de confiança de 95%, com os obtidos por meio da análise não destrutiva.

APPLICATION OF THE ACTIVATION ANALYSIS METHOD BY DELAYED NEUTRON COUNTING
FOR THE DETERMINATION OF SOME FISSIONABLE NUCLIDES

MARIA JOSÉ AGUIRRE ARMELIN

A B S T R A C T

The present work describes the development of a system for detection and counting of delayed neutrons which allows the analysis of some fissile and fertile nuclides, in samples of milligram size.

The delayed neutron counting method was applied for analysis of natural uranium and thorium. Besides the system was utilized to determine the $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratio in non irradiated samples which contain uranium with different enrichments in ^{235}U .

For the discrimination between the nuclides the spectrum of activation neutrons was varied. This variation of spectrum was obtained by covering or not the sample with material able to absorb lower energy neutrons such as cadmium and boron.

Determination of $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios through the number of delayed neutrons detected was made through a calibration curve using standards with different enrichment in ^{235}U . The calibration curve was defined through standards with ratios varying between 0.5% and 93% of ^{235}U . Test samples with different enrichment of ^{235}U were used to examine the accuracy of the method.

Thorium and natural uranium contents were determined by comparing measurement data obtained with sample and the standard for these elements. In a first step, conditions for a simultaneous and nondestructive analysis of uranium and thorium were developed.

With simulated samples containing different ratios of natural uranium and thorium the interference between these two nuclides was studied.

The accuracy of the method was studied with actual samples of thorium ore provided by Nuclemon and by the International Atomic Energy Agency (IAEA). The results obtained with the samples provided by the IAEA were all included inside the range of concentration recommended by IAEA.

For samples with uranium concentration in the range of percentages and thorium concentration of some parts per million, uranium interferes in the determination of thorium through the nondestructive analysis method. For this case a fast and quantitative chemical method was studied which allows for the separation of thorium from uranium before the determination of thorium concentration by counting of the delayed neutrons produced in fission. To verify the correctness of this method, destructive and nondestructive analyze were made for some samples. It was found that results obtained with both methods are very consistent and can be considered as statistically equivalent within a confidence level of 95%.

ÍNDICE

PÁGINA

RESUMO	
ABSTRACT	
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - ASPECTOS TEÓRICOS DA DETERMINAÇÃO DE RAZÕES ISOTÓPICAS $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ E DA DE- TERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE URÂNIO E TÓ- RIO PELO MÉTODO DE CONTAGEM DE NÊU- TRONS RETARDADOS DE FISSÃO	17
II.1 - Considerações Gerais Sobre Nêutrons Retardados	17
II.2 - Determinação da Razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$	27
II.3 - Determinação Simultânea de Urânio Na- tural e Tório	31
CAPÍTULO III- PARTE EXPERIMENTAL GERAL	34
III.1- Sistema de Irradiação, Detecção e Con- tagem de Nêutrons	34
III.1.1- Fonte de Nêutrons Incidentes	34
III.1.2- Recipientes de Irradiação e Envoltó- rio das Amostras	36
III.1.3- Sistema de Transporte dos Recipientes de Irradiação	36
III.1.4- Câmara Moderadora e Detectores de Nêu- trons	37

ÍNDICE

	<u>PÁGINA</u>
III.1.5- Sistema Eletrônico de Contagem	40
CAPÍTULO IV - ANÁLISE NÃO DESTRUTIVA DA RAZÃO $^{235}\text{U}/$ ^{238}U	43
IV.1- Procedimento Experimental	43
IV.1.1- Preparação dos Padrões de Urânio com Diferentes Porcentagem Isotópicas ..	43
IV.1.2- Determinação da Razão K	45
IV.1.3- Determinação do Branco	46
IV.1.4- Coleta de Dados para a Construção da Curva de Calibração	47
IV.2- Resultados	50
IV.2.1- Resultados Obtidos com a Reta Cons- truída com Padrões do Primeiro Grupo.	50
IV.2.2- Resultados Obtidos com a Reta Cons- truída com Padrões do Segundo Grupo .	54
IV.3- Discussão	60
CAPÍTULO V - ANÁLISE NÃO DESTRUTIVA E SIMULTÂNEA DE URÂNIO NATURAL E TÓRIO	64
V.1- Procedimento Experimental	64
V.1.1- Preparação dos Padrões de Urânio Natu- ral e de Tório	64
V.1.2- Determinação do Branco	65

ÍNDICE

PÁGINA

V.1.3-	Avaliação da Sensibilidade do Método , Usando o Sistema de Irradiação e Conta gem de Nêutrons Retardados de Fissão ..	66
V.1.4-	Medida da Precisão dos Coeficientes A_{ih}	67
V.1.5-	Avaliação da Interferência Mútua do Urâ nio e do Tório na Análise Simultânea Desses Dois Elementos	68
V.1.6-	Análise Não Destrutiva e Simultânea de Urânio Natural e Tório em Amostras Reais	69
V.2-	Resultados	70
V.2.1-	Sensibilidade do Método Usando o Siste ma de Irradiação e Contagem de Nêutrons Retardados de Fissão	70
V.2.2-	Limite de Detecção, Limite de Garantia de Pureza e Limite de Determinação do Método para a Análise de Urânio e Tório	73
V.2.3-	Análise da Precisão dos Coeficientes A_{ih}	79
V.2.4-	Precisão e Exatidão do Método para a Análise Simultânea de Urânio e de Tório por Meio de Análises de Amostras Simu ladas	81
V.2.5-	Resultados das Análises Não Destrutiva e Simultânea de Urânio Natural e Tório em Algumas Amostras de Minério	83

ÍNDICE

	<u>PÁGINA</u>
V.3 - Discussão	85
CAPÍTULO VI - ANÁLISE DESTRUTIVA DE TÓRIO EM MATE- RIAS QUE CONTEM URÂNIO E TÓRIO ...	91
VI.1.1- Tratamento da Resina e Preparação da Coluna	92
VI.1.2- Preparação de Amostra para Percola ção na Coluna	93
VI.1.3- Percolação da Solução-Amostra. Sepa ração e Análise do Tório	94
VI.1.4- Experimentos Preliminares. Análise de "Amostras Artificiais"	95
VI.1.5- Análise Destrutiva de Tório no Miné rio S-16	95
VI.2- Resultados	96
VI.2.1- Resultados do Rendimento de Recupera ção do Tório nas Análises Destruti- vas	96
VI.2.2- Resultados da Análise Destrutiva de Tório no Minério S-16	98
VI.2.3- Comparação dos Resultados Obtidos nas Análises de Tório na Amostras S-16, pelos Métodos Instrumental e com Se paração Química	99

ÍNDICE

	<u>PÁGINA</u>
VI.3- Discussão	101
CAPÍTULO VII - CONCLUSÃO	103
APÊNDICE I	110
APÊNDICE II	113
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A análise do teor de nuclídeos físséis ou férteis é extremamente importante na tecnologia nuclear. O Urânio-235 encontra extensa aplicação como combustível de reatores por ser um nuclídeo físsil, isto é, que sofre fissão nuclear com nêutrons térmicos⁽³⁰⁾. O Tório-232 ou o Urânio-238, nuclídeos férteis por darem origem a nuclídeos físséis podem ser usados em reatores rápidos ou regeneradores. Sendo assim, é imprescindível o desenvolvimento de métodos que possibilitem o melhor aproveitamento e exploração das reservas naturais de urânio e tório. Para isso, é necessário detectar e demarcar regiões analisando-se numerosos tipos de amostras geológicas, o que implica no desenvolvimento e aperfeiçoamento de métodos analíticos rápidos e eficientes.

Um procedimento analítico útil para a realização de um programa desse tipo deve ter os seguintes requisitos básicos: ser suficientemente sensível para determinar concentrações de urânio ou de tório a nível de microgramas com boa exatidão; ser rápido para que um grande número de amostras sejam analisadas num curto espaço de tempo; não sofrer interferências do branco e da matriz e, ser preferencialmente não destrutivo, de modo que o material seja preservado para uma próxima investigação, se necessária.

Com alguns desses requisitos, existem um número grande de métodos analíticos úteis para a análise quantitativa

desses elementos, tais como: análise por registro de traços de fissão, fluorimetria, espectrometria de massa, análise por ativação com nêutrons seguida de espectrometria de raios gama, polarografia, colorimetria e fluorescência de Raio-X. Embora esses métodos sejam sensíveis a baixos níveis de concentração, alguns levam um tempo considerável para a sua realização, ou sofrem interferências do branco ou da matriz, sendo portanto, destrutivos.

A análise por ativação com nêutrons, seguida da contagem de nêutrons retardados de fissão, satisfaz adequadamente muitos dos requisitos básicos. É um método rápido, porque se baseia em medidas de nêutrons que são emitidos, após a ocorrência da fissão, com meias-vidas que vão de 0,2 a 56 segundos; é sensível e específica, porque os nêutrons retardados são produzidos quase que unicamente de nuclídeos que sofrem fissão, portanto é sujeito a poucas interferências e por esse motivo é de natureza não destrutiva. Esses foram os motivos que fizeram com que esse método de análise venha sendo amplamente usado e aceito, em muitos laboratórios que têm acesso a um reator nuclear, para programas de exploração geoquímica, onde grande número de amostras têm que ser analisadas.

Quanto ao aspecto de salvaguarda e controle de materiais com diferentes enriquecimentos em ^{235}U , é de suma importância a análise isotópica de urânio.

No campo da análise isotópica, sabe-se que a espectrometria de massa é o mais poderoso instrumento quanto à precisão e exatidão das análises, com erros próximos de 0,1%⁽²²⁾. Também nesse campo o método de análise por ativação e contagem

de nêutrons retardados de fissão pode dar sua contribuição, de terminando por exemplo, a razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ em diferentes materiais, com sua característica mais peculiar de rapidez e especificidade.

Dentro deste contexto, é interessante salientar alguns trabalhos da literatura que usaram os nêutrons retardados de fissão como instrumento analítico.

O uso dos nêutrons retardados de fissão como instrumento analítico foi pela primeira vez sugerido por Echo e Turk⁽¹³⁾, em 1957, para a análise de ^{235}U . Os autores examinaram o método simulando três minérios, com a mesma massa de urânio, variando apenas alguns componentes principais que em um caso era uma mistura de terras raras, em outro o óxido de ferro (III) e em outro o óxido de silício. Num primeiro experimento encontraram para o minério que tinha uma mistura de terras raras como componente, um resultado um pouco menor comparado com os resultados encontrados para os outros dois minérios simulados e que estavam concordantes com o esperado. Repetiram o experimento, preparando novamente o minério que tinha terras raras como componentes e obtiveram, neste caso, resultados concordantes com o esperado. A justificativa dos autores foi que esta discrepância teria sido causada por erro na pesagem ou por falta de homogeneidade da amostra. Nesse trabalho, salienta-se que o ^{233}U e o ^{239}Pu , ambos nuclídeos físséis, podem ser interferentes, contudo uma maneira de discriminar a medida entre os dois interferentes é introduzir um sistema de reconhecer o número de nêutrons retardados que é diferente para cada nuclídeo num determinado espaço de tempo. Esse fato será mostrado com mais detalhes no Capítulo II do presente trabalho.

Cinco anos mais tarde Amiel ⁽³⁾, em Israel, mostrou que o método de contagem de nêutrons retardados de fissão pode ser aplicado a todos os nuclídeos capazes de sofrer fissão quando submetidos a um fluxo de nêutrons, salientando já a possibilidade de o método permitir a determinação da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ numa amostra que contenha urânio. Nesse trabalho, foram estudadas condições ótimas para a análise quantitativa de urânio e interferências que podem ocorrer no método. O autor verificou a possibilidade de determinação simultânea de urânio e tório, quando se submete a amostra a um fluxo total de nêutrons e a um fluxo de nêutrons epitérmicos e rápidos, neste último caso, envolvendo a amostra com cádmio. Amiel ⁽³⁾ determinou também o teor de urânio em vários tipos de minérios, obtendo resultados concordantes com os obtidos para a análise dos mesmos minérios pelo método fluorimétrico. Nessas determinações, a sensibilidade atingida foi da ordem de 10^{-10} gramas para ^{235}U ou 10^{-8} gramas para urânio natural.

No mesmo ano, Dyer ⁽¹²⁾ e outros, nos Estados Unidos, publicaram um estudo detalhado sobre a análise por ativação de urânio por contagem de nêutrons retardados, em que foi determinada a concentração de urânio em vários tipos de materiais, encontrando resultados concordantes com os obtidos por outros métodos analíticos.

Gale ⁽¹⁵⁾, em 1967, testou o método analisando urânio e tório em rochas padrões, com finalidade de aplicação do método para problemas de geocronologia e em estudos de meteoritos. A contribuição desse trabalho, que se destacou em relação aos trabalhos anteriores, foi a avaliação do efeito das

radiações gama de energias mais altas nos detectores de nêutrons. Nas amostras geológicas as radiações gama de energia mais alta provêm principalmente do ^{28}Al . Nas condições desse trabalho, usando uma blindagem de chumbo entre o detector e a amostra e fazendo ajustes no sistema eletrônico, verificou-se que era desprezível a contribuição da radiação gama, na contagem dos nêutrons, quando a amostra contivesse até 0,9 gramas de alumínio. Acima desta quantidade, como verificou o autor, 2 gramas de alumínio metálico proporcionaram aproximadamente 170 contagens além da radiação de fundo.

Cumming⁽¹¹⁾ usou o método de contagem de nêutrons retardados de fissão para determinar urânio e tório, ao nível de partes por bilhão, em amostras de meteoritos. Neste nível de concentração e nas condições utilizadas o autor obteve para as análises uma precisão de 6%, no caso do urânio e de 40% no caso do tório.

Macmurdo e Bowman⁽³³⁾ sugeriram o uso de vários ciclos de ativação e contagem para melhorar a sensibilidade da análise por ativação e contagem de nêutrons retardados de fissão e, conseqüentemente aperfeiçoar os resultados das análises de amostras com baixo teor de nuclídeo fissil ou fértil. Estudaram algumas condições experimentais que levassem a um melhor resultado para a análise cíclica do urânio natural.

No Brasil, o método de análise de urânio por contagem de nêutrons retardados foi desenvolvido por Tupynambá⁽⁴⁸⁾. Posteriormente, o método foi complementado para o estudo de amostras de urânio que contenham tório⁽²⁾, no sentido de co-

nhecer melhor as limitações do método. Para isso, foi desenvolvido um programa de computador para analisar a atividade proveniente da desintegração simultânea de urânio e tório.

Binney e Scherpelz⁽⁶⁾ em 1978, fizeram uma revisão da literatura, na qual resumiram o que vem sendo feito sobre o desenvolvimento e aplicações do método de contagem de nêutrons retardados. Sugeriram também um critério para definir a massa mínima de nuclídeo físsil ou fértil detectada pelo método de contagem de nêutrons retardados de fissão.

Como o método tem as vantagens de ser rápido, específico, e apresentar baixo limite de detecção, principalmente para o urânio, instituições de vários países desenvolveram sistemas automáticos de envio e retirada das amostras do reator, com possibilidade de se fazerem centenas de análises por dia^(17,43,45). O resultado desse processo é a obtenção de análises de urânio ou de tório com baixo preço, desde que se tenha disponível um reator nuclear.

Para a determinação de razões isotópicas e no campo de salvaguarda nuclear, existem trabalhos que usam técnicas diferentes para discriminar entre os nêutrons retardados provenientes de dois nuclídeos físséis, como: ^{235}U e ^{239}Pu ou entre os nêutrons retardados provenientes de um nuclídeo físsil e de um fértil, como: ^{235}U e ^{238}U .

Uma das técnicas foi introduzida por Keepin⁽²⁵⁾, chamada de técnica dinâmica. Esta técnica se utiliza das diferenças características nos rendimentos relativos dos grupos de

nêutrons retardados e no espectro de energia desses nêutrons como um meio de discriminar entre as várias espécies que podem sofrer fissão. A irradiação é feita com pulsos intensos e curtos de nêutrons rápidos, isto é a duração do pulso é pequena comparada com todos os períodos de vida média dos nêutrons retardados.

Na literatura, são encontrados também dois trabalhos para a determinação da razão $^{235}\text{U}/^{239}\text{Pu}$, que se basearam nas diferenças das propriedades de fissão destes nuclídeos para determinar a proporção de cada nuclídeo presente numa mistura. Por exemplo, Maksyutenko e colaboradores⁽³⁵⁾ utilizaram-se da diferença entre os rendimentos dos grupos de nêutrons retardados, para os diferentes nuclídeos (Apêndice I), para discriminar entre ^{235}U e ^{239}Pu , comparando as razões de rendimentos do grupo 2 ($T_{1/2} \cong 22 \rho$) para o grupo 1 ($T_{1/2} \cong 55 \rho$), para cada nuclídeo. Jamieson e colaboradores⁽²¹⁾ usaram a diferença entre o rendimento total de nêutrons retardados para cada nuclídeo para discriminar entre ^{235}U e ^{239}Pu . Nestes dois casos, os pesquisadores usaram um reator térmico para ativação das amostras.

Cavallari e outros⁽⁸⁾, utilizaram-se das diferenças de secção de choque de fissão entre os vários nuclídeos de acordo com a energia do nêutron incidente, trabalhando com pares de nuclídeos, sendo um físsil e outro fértil. Para variar a energia do nêutron incidente irradiaram a amostra com e sem envoltório de cádmio e para a ativação foi usado um reator térmico. A vantagem deste tipo de discriminação dos nuclídeos em relação aos citados nos trabalhos anteriores é a simplicidade

do sistema usado para proporcionar a discriminação. Este trabalho foi o único encontrado na literatura que procurou determinar a razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ em amostras da ordem de miligramas. Os autores desenvolveram uma equação linear que define a relação entre o fator de discriminação obtido por meio das medidas e a razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ de interesse. Com padrões de diferentes razões $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ definiram os coeficientes da equação e examinaram o método usando apenas uma amostra contendo urânio com razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ igual a (40 ± 10) ppm que corresponde a um urânio empobrecido, pelo método proposto encontraram para essa amostra o valor de $(40,2 \pm 3,6)$ ppm para a razão. Uma equação semelhante foi desenvolvida para o caso do par urânio natural-tório. Fizem uma comparação do desempenho deste método, para algumas misturas de nuclídeos fissionáveis, com o método dinâmico proposto por Keepin⁽²⁵⁾, usando como parâmetro de comparação o fator de discriminação de cada um dos métodos. E fizeram também, uma discussão sobre a influência dos parâmetros experimentais no resultado das análises.

Técnica semelhante de discriminação foi adotada por Menlove e outros⁽³⁶⁾ só que neste caso, os pesquisadores utilizaram um acelerador para produzir nêutrons de 14 MeV para a ativação das amostras e as diferentes energias dos nêutrons incidentes foram obtidas envolvendo-se a fonte de nêutrons com diferentes conjuntos de moderadores. Este trabalho envolvia amostras que diferiam muito em tamanho, tipo, composição e geometria, tais como: óxidos de urânio e plutônio, sais de ^{233}U - ^{232}Th , elemento combustível de reator, e outros.

Por último, ainda dentro do campo analítico o uso conjunto da contagem dos nêutrons retardados e da contagem dos nêutrons prontos (prompt neutrons) de fissão tem aplicação na análise não destrutiva e isotópica de combustíveis contendo ^{233}U - ^{235}U , como foi mostrado no trabalho de Allen e McNeany ⁽¹⁾.

Diante do que foi exposto, torna-se importante para toda a instituição que dispõe de um reator nuclear de pesquisas, desenvolver um sistema de contagem de nêutrons retardados de fissão que possibilite analisar nuclídeos físséis e férteis. Dessa forma, o presente trabalho pretendeu contribuir com a implantação do método no IPEN, fazendo um estudo detalhado do método, tanto no que se refere à análise simultânea não destrutiva de urânio e tório, quanto à aplicação de um método de separação pré-irradiação para a análise do tório, no caso em que a interferência mútua torna inviável a análise puramente instrumental.

Considerando também, que no trabalho de Cavallari e colaboradores ⁽⁸⁾ o método foi examinado com padrões cuja faixa de enriquecimento variava de 0,72 a 20% em ^{235}U e, como o desempenho do método quanto a exatidão e precisão foi avaliado com uma única razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, correspondendo a uma amostra de urânio empobrecido, decidiu-se então, estudar e desenvolver as melhores condições para a aplicação do método de contagem de nêutrons retardados para a determinação de razões $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ na faixa de 0,5 a 93% em ^{235}U , utilizando o reator IEA-R1. Além disso, resolveu-se examinar as possibilidades do método e seu desempenho quanto à exatidão e precisão com padrões de diferentes enriquecimentos em ^{235}U .

Ainda neste Capítulo, achou-se oportuno descrever as interferências que podem ocorrer num processo de análise por ativação e contagem de nêutrons retardados de fissão.

Embora o método de contagem de nêutrons retardados de fissão seja praticamente insensível às impurezas da matriz, deve-se ter em mente que ele está sujeito a algumas interferências, pois alguns nuclídeos que ocorrem na natureza e alguns outros formados artificialmente podem contribuir para a alteração da taxa de contagem de nêutrons retardados de fissão tanto como um emissor de nêutrons ou como um nuclídeo absorvedor de nêutrons. Essas interferências entre os nuclídeos podem ser divididas em quatro tipos:

1. Interferência de outros nuclídeos que fissionam, e por esse processo dão origem a nuclídeos emissores de nêutrons retardados.
2. Emissores de nêutrons retardados resultantes de reações: (n,p) ou (n,α) .
3. Nêutrons emitidos por reações (γ,n) , se intensa radiação gama de alta energia é emitida por nuclídeos radioativos formados pela ativação da amostra com nêutrons.
4. A presença na amostra de nuclídeos com alta secção de choque de absorção de nêutrons térmicos pode causar o efeito de sombreamento (shadouring), impedindo que os nêutrons térmicos atinjam o interior da amostra durante a irradiação num reator.

Os nuclídeos que causam o primeiro tipo de in

terferência são os elementos transurânicos, mas como se sabe, esses elementos estão virtualmente ausentes nos materiais geológicos e, os únicos nuclídeos presentes nesses materiais e capazes de sofrer fissão são: ^{232}Th , ^{235}U e ^{238}U ; os nuclídeos artificiais mais comuns são o ^{233}U e o ^{239}Pu . O ^{235}U , ^{233}U e ^{239}Pu são nuclídeos que fissionam com nêutrons térmicos, e possuem uma secção de choque de fissão alta, e mais ou menos da mesma ordem de grandeza, por isso a determinação de um desses nuclídeos na presença de um ou dos dois outros está sujeita a uma interferência considerável. O ^{232}Th e ^{238}U fissionam com nêutrons rápidos e, o ^{232}Th pode ser um interferente sério, por exemplo, na determinação de urânio natural (0,72% ^{235}U e 99,28% ^{238}U) dependendo da proporção urânio natural-tório. Porém, essa interferência pode ser reduzida e até desprezada se a ativação da amostra for feita num local de alta razão de fluxo de nêutrons térmicos para rápidos, visto que a secção de choque de fissão térmica do ^{235}U é preponderante. No presente trabalho, a razão do fluxo de nêutrons térmicos para rápidos foi da ordem de três e, sendo a secção de choque de fissão do ^{232}Th e ^{238}U semelhantes, tanto o tório vai ser interferente do urânio natural, como o urânio natural será interferente do tório, na determinação deste último. Por esse motivo, usou-se o artifício de irradiar a amostra duas vezes, com e sem filtro para nêutrons térmicos, proporcionando diferentes razões de fluxos térmicos para rápido, e subtrair a massa de urânio natural interferente na determinação do tório.

Existem somente alguns exemplos conhecidos de nuclídeos que proporcionam a interferência de segundo tipo, co

mo o Nitrogênio-17 e o Lítio-9. O ^{17}N decai por emissão de partículas β^- para um estado excitado do ^{17}O e este, para atingir o estado fundamental, emite um nêutron. O ^{17}N tem uma meia-vida de 4,15 segundos, e pode ser produzido diretamente, num fluxo de nêutrons rápidos, pela reação: $^{17}\text{O} (n,p) ^{17}\text{N}$, ou por meio de uma reação secundária, se lítio estiver presente na amostra. Sob um fluxo de nêutrons térmicos a reação $^6\text{Li}(n,\alpha)t$ pode ocorrer e o trítio formado pode levar à formação do nitrogênio-17 de duas maneiras: $^{18}\text{O} (t,\alpha) ^{17}\text{N}$ e $^{15}\text{N} (t,p) ^{17}\text{N}$. O ^9Li tem uma meia-vida de 0,17 segundos, é um precursor de um emissor de nêutrons retardados e pode ser originado pela reação: $^9\text{Be}(n,p) ^9\text{Li}$, num fluxo de nêutrons rápidos. Como a meia-vida desses emissores de nêutrons é curta, essa interferência pode ser reduzida para proporções desprezíveis pela escolha adequada do tempo de resfriamento das amostras antes da contagem. Assim o impedimento de ocorrência deste tipo de interferência foi um dos motivos que levou à escolha do tempo de resfriamento igual a 20 segundos, para a execução do presente trabalho.

A absorção de fótons energéticos pelos núcleos pode levar à emissão de nêutrons, originando a interferência do terceiro tipo. Este tipo de interferência é desprezível para as amostras em geral, por que a energia de limiar para a reação de fotonêutrons é cerca de 7 MeV ou mais para a maioria dos núclídeos e, sendo assim esta reação tem pequena probabilidade de ocorrer nas amostras em geral. Os únicos núclídeos que sofrem a foto desintegração num campo de energia gama relativamente baixo são: o berílio, por meio da reação: $^9\text{Be}(\gamma,2\alpha)n$ e, o deutério pela reação: $^2\text{H}(\gamma,n)p$ com energia limiar de 1,67 e

2,23 MeV, respectivamente. O elemento berílio é raro no conjunto amostra-sistema de contagem, mas já o deutério existe em quantidade razoável na parafina da câmara de moderação. Porém, o número de radionuclídeos que emite radiação gama de energias maiores que 1,67 ou 2,23 MeV é relativamente pequeno. Desses, o radionuclídeo mais comumente presente nas amostras é o ^{24}Na ($T_{1/2} = 15$ horas) que não se torna fonte intensa de radiação gama, devido ao curto tempo de irradiação das amostras para as medidas dos nêutrons retardados.

A presença na amostra de nuclídeos como: ^{10}B , ^6Li , ^{113}Cd , ^{157}Gd e ^{149}Sm , que possuem alta secção de choque para absorção de nêutrons térmicos pode levar à ocorrência da interferência do quarto tipo, proporcionando uma contagem em nêutrons retardados de fissão, para a amostra, menor do que a real ⁽²⁷⁾. Porém, principalmente para amostras geológicas, esse tipo de interferência é desprezível, porque a concentração típica desses elementos na crosta terrestre é diminuta, da ordem de 0,2 a 20 ppm. Em particular, no presente trabalho, este tipo de interferência foi desprezível porque a massa máxima de amostra usada foi de 1,5 gramas.

Em resumo, para maior esclarecimento, resta dizer que as amostras analisadas no presente trabalho foram amostras não irradiadas de modo que não continham nenhum nuclídeo artificial. Os únicos nuclídeos capazes de sofrer fissão, presentes nas amostras, foram o ^{235}U , que fissiona com nêutrons térmicos, ^{238}U e ^{232}Th , que fissionam com nêutrons rápidos. A técnica, usada para discriminar entre esses nuclídeos foi baseada na que foi empregada por Cavallari e outros ⁽⁸⁾.

Para qualquer tipo de amostra, a especificidade das medidas dos nêutrons retardados de fissão, permite a obtenção de resultados rápidos e com boa precisão, por meio de uma análise instrumental. Porém, devido as propriedades nucleares do urânio, mais propriamente do ^{235}U , a sensibilidade do método, nas condições experimentais usadas, é no mínimo 70 vezes maior para o urânio natural que para o tório. Assim, pode-se prever que para uma amostra com teor de urânio da ordem de percentagem e um teor de tório de alguns ppm, o erro para o resultado do tório pode ser grande devido à interferência do urânio, mesmo com o recurso de subtração da concentração de urânio. Este efeito não ocorreria mesmo se a proporção de tório fosse bem maior que a de urânio, no caso da determinação de urânio. Para solucionar este problema, num laboratório de radioquímica, ter-se-iam duas possibilidades:

- ativação da amostra com nêutrons por várias horas e contagem da radiação gama característica emitida pelo ^{239}Np ($T_{1/2} = 2,35$ dias), para determinação do urânio, e pelo ^{233}Pa ($T_{1/2} = 27$ dias) para a determinação do tório. No caso em que o urânio esteja em concentração preponderante os fotopicos do ^{239}Np irão mascarar os do ^{233}Pa , de modo que a medida do ^{233}Pa só poderia ser feita no mínimo depois do decaimento de dez meias-vidas do ^{239}Np , o que implica na demora de mais ou menos um mês para a obtenção dos resultados para essa análise.

- desenvolvimento de um método de separação química rápido e quantitativo para o tório e análise do tório pelo método de contagem dos nêutrons retardados de fissão. No presente trabalho, optou-se pela segunda alternativa. Imaginou-se que este tipo de problema possa ocorrer em amostras geológicas e, para a separação do tório, adaptou-se, às condições existentes, o método proposto por Korkisch⁽²⁶⁾ para a separação quantitativa de tório do urânio, que consiste na retenção do complexo nitrato de tório negativamente carregado numa resina fortemente básica de uma solução contendo 90% de metanol e 10% de HNO₃ 5M. Como esse método é bastante seletivo para o tório, uma quantidade pequena de resina é suficiente para a separação e, então o tório é determinado na própria resina, isto é, a resina é irradiada e os nêutrons retardados originados da fissão do tório são contados. Com este procedimento foi possível a obtenção de um bom resultado para a análise do tório após aproximadamente 8 horas. Desta maneira, resolvia-se o único problema de interferência do primeiro tipo que poderia ocorrer nas amostras que foram analisadas.

Os outros tipos de interferência, como já mencionado, foram contornados por variações nas condições experi

mentais. Além disso, foi feita uma escolha conveniente de materiais para constituírem os recipientes e envoltório das amostras para irradiação. Estes materiais devem ser pouco ativados quando irradiados, não produzir efeito de sombreamento, ser livres de urânio e tório e, conter o mínimo possível de oxigênio e lítio.

CAPÍTULO II

ASPECTOS TEÓRICOS DA DETERMINAÇÃO DE RAZÕES ISOTÓPICAS $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ E DA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE URÂNIO E TÓRIO PELO MÉTODO DE CONTAGEM DE NÊUTRONS RETARDADOS DE FISSÃO

II.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE NÊUTRONS RETARDADOS

Neste Capítulo apresentam-se alguns aspectos teóricos a respeito dos nêutrons retardados, assim como outros de caráter prático para as medidas dos nêutrons retardados, dando especial atenção ao comportamento de fissão dos núclídeos : ^{235}U , ^{238}U e ^{232}Th .

O processo de fissão é usualmente acompanhado pela emissão praticamente instantânea, de nêutrons, denominados nêutrons prontos de fissão pela emissão de partículas β^- e pela emissão dos chamados nêutrons retardados (delayed neutrons). Os nêutrons retardados de fissão se originam quando núclídeos fissionáveis, ao serem irradiados com nêutrons, dão lugar à formação de produtos de fissão instáveis, por serem ricos em nêutrons em relação aos isótopos estáveis.

Para esses produtos de fissão adquirirem estabilidade, o processo energeticamente mais econômico é a emissão de partículas β^- , que além de consumir um nêutron, cria um próton. Segundo Bohr e Wheeler⁽²⁰⁾ esses isótopos ricos em nêutrons possuem uma energia de decaimento β capaz de proporcionar níveis excitados no núcleo filho (emissor) com uma energia maior que a energia de ligação do nêutron nesse núcleo. Com is

so, a emissão do nêutron retardado pode ocorrer, e a atividade do nêutron tem a mesma meia-vida do decaimento beta do nuclídeo precursor.

O número de nêutrons retardados varia de 0,5 a 5% do total de nêutrons provenientes da fissão (Apêndice I). Os nêutrons retardados são divididos em seis grupos, cada qual com uma meia-vida, que varia de frações de segundos até cerca de um minuto (Apêndice I). Como consequência cada grupo tem uma constante de decaimento (λ).

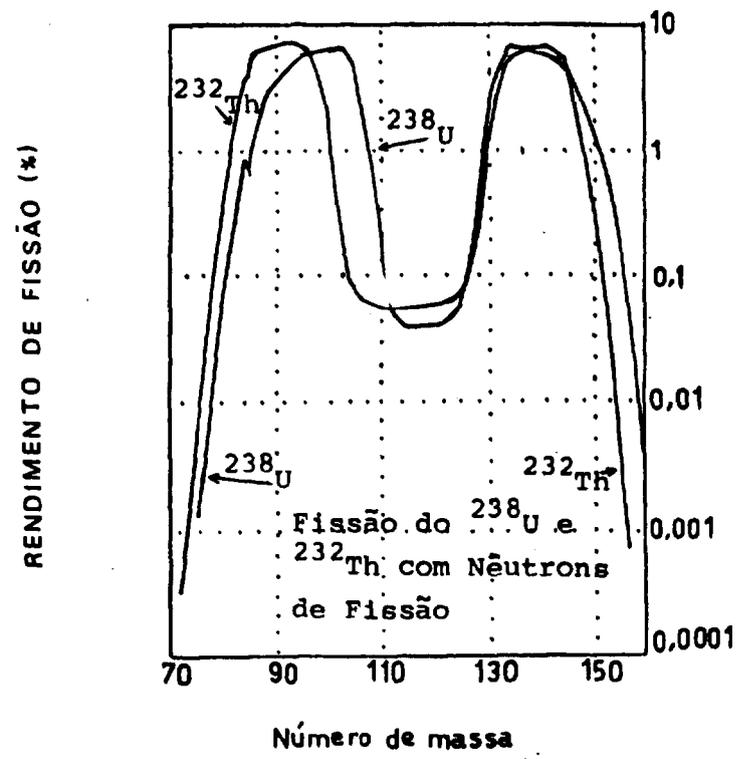
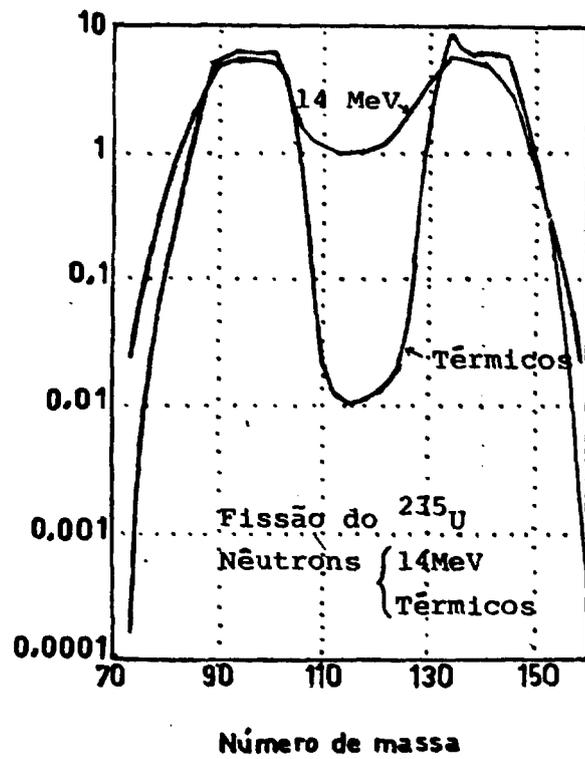
A Figura II.1, conhecida por curva de distribuição em massa dos produtos de fissão, mostra o rendimento total de fissão versus o número de massa do produto de fissão correspondente. A partir das curvas de distribuição em massa dos produtos de fissão deduz-se que o rendimento em nêutrons retardados de fissão, para cada grupo, varia com o nuclídeo (^{235}U , ^{238}U e ^{232}Th) e com a energia do nêutron incidente.

As Tabelas do Apêndice I ilustram este fato.

O espectro de energia dos nêutrons retardados emitidos varia com o nuclídeo físsil e está mais relacionado com o precursor. A energia média dos nêutrons retardados varia de 180 a 850 keV, aproximadamente.

Alguns pesquisadores^(21, 25, 35) utilizaram-se das diferenças características dos rendimentos dos grupos de nêutrons retardados e do espectro de energia desses nêutrons dos vários nuclídeos fissionáveis, como um meio de discriminar entre um nuclídeo e outro.

FIGURA II.1. Curvas de Distribuição em Massa dos Produtos de Fissão do ^{235}U , ^{238}U e ^{232}Th (24).

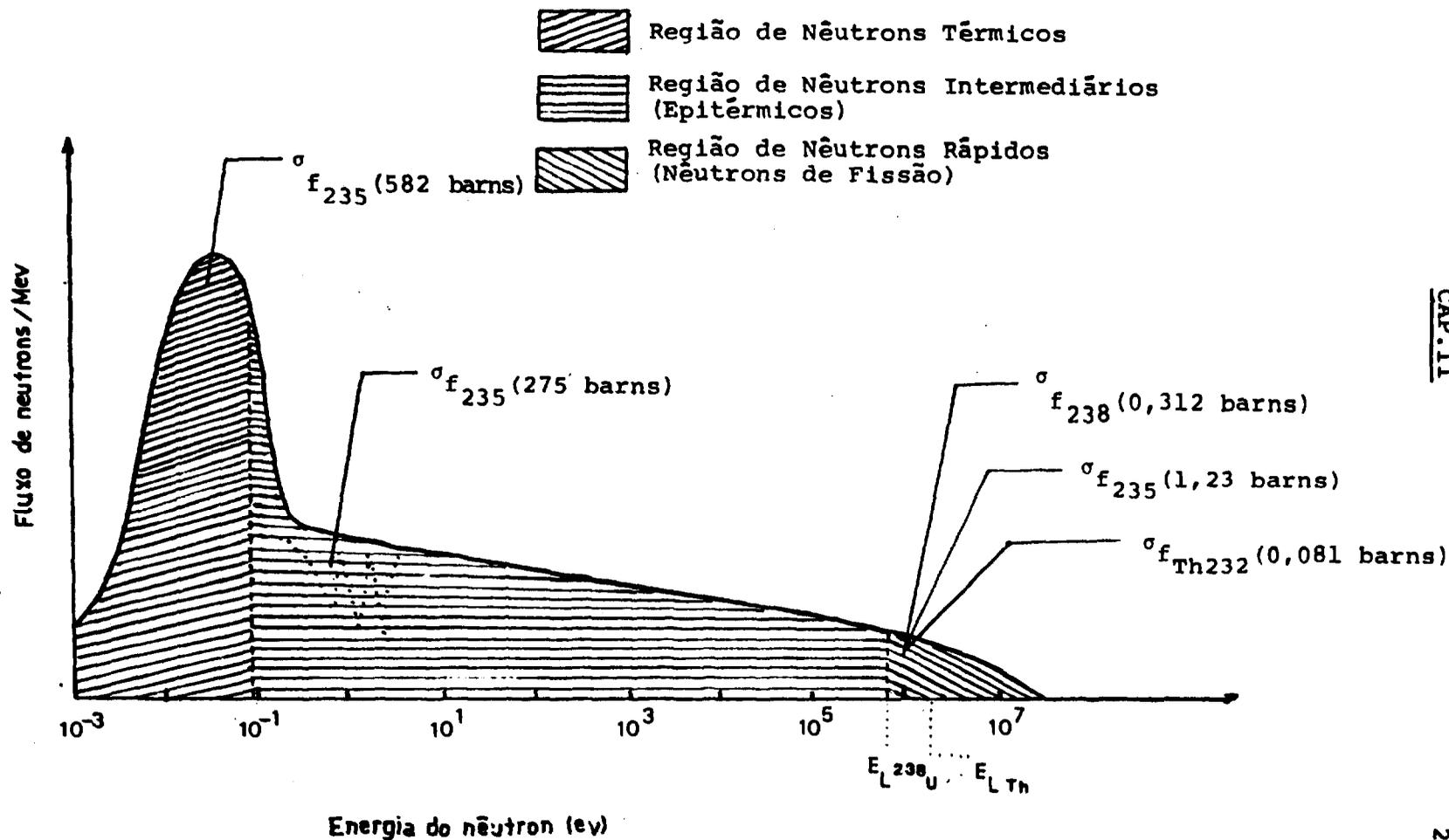


A Figura II.2 traz uma distribuição hipotética do fluxo de nêutrons num reator térmico, dividida em regiões, de acordo com a energia dos nêutrons. Nesta Figura são indicados também a probabilidade de ocorrência da fissão para o ^{235}U , ^{238}U e ^{232}Th , nas diferentes regiões, por meio dos valores da secção de choque média de fissão obtidos na literatura. Com os dados dessa figura verifica-se que a maior porcentagem das fissões ocorre para o ^{235}U com nêutrons das regiões térmica e epitérmica, e ainda, para o ^{235}U a probabilidade de fissão na região rápida é muito pequena comparada com as outras regiões. No caso do ^{238}U a reação (n,f) possui limiar, portanto a secção de choque de fissão começa a ser mensurável quando a energia dos nêutrons incidentes é maior que 550 keV, o que significa que a fissão do ^{238}U só é considerada com nêutrons rápidos. Desta forma, quando se compara o comportamento de fissão dos dois isótopos: ^{235}U e ^{238}U verifica-se que a probabilidade de fissão do ^{235}U é muito maior que a probabilidade de fissão do ^{238}U , cerca de 2000 vezes maior, na região térmica do espectro de nêutrons.

Para o tório, a probabilidade de fissão é ainda menor do que para o ^{238}U e a energia limiar de fissão se situa em mais ou menos 1,4 MeV. Por esse motivo, pode-se prever que a sensibilidade para a determinação do tório é muito pior que a sensibilidade para a determinação do urânio natural pela técnica de contagem dos nêutrons retardados de fissão.

Uma outra técnica usada em vários trabalhos ^(8,11,36) para discriminar entre um nuclídeo e outro é a que utiliza as diferenças de secção de choque de fissão entre

FIGURA II.2. Distribuição Hipotética do Fluxo de Nêutrons num Reator Térmico⁽³⁰⁾ e Secção de Choque Média⁽⁵¹⁾ para ^{235}U , ^{238}U e ^{232}Th , nas Diferentes Regiões.



os vários nuclídeos de acordo com a energia do nêutron incidente. Essa foi também a técnica que se adotou para a realização do presente trabalho.

Para variar a energia dos nêutrons incidentes quando a fonte de nêutrons é um reator nuclear térmico, de modo geral procede-se de duas maneiras distintas:

- a) irradia-se a amostra em posições diferentes em relação ao núcleo do reator, ou seja primeiramente em uma posição onde a densidade de nêutrons térmicos é alta em relação à de nêutrons rápidos e a seguir em outra posição onde a densidade de nêutrons rápidos é maior que a de nêutrons térmicos;
- b) irradia-se duas vezes a amostra na mesma posição em relação ao núcleo do reator sendo que uma vez irradia-se a amostra sob o fluxo total de nêutrons naquela posição do reator, e outra vez irradia-se a amostra envolta em material com grande probabilidade de absorver nêutrons de baixa energia. Este foi o procedimento usado para a execução do presente trabalho.

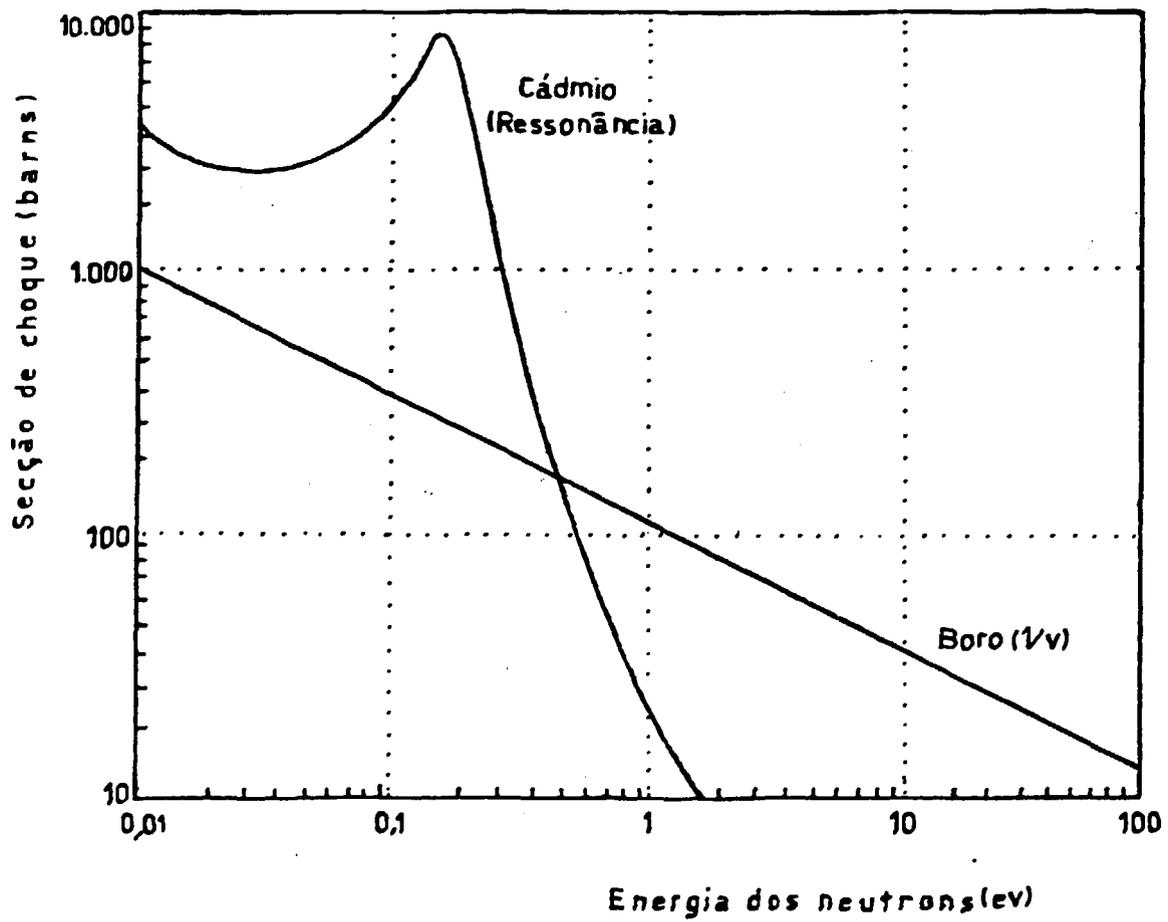
Um material com grande probabilidade de absorver nêutrons de baixa energia é um filtro de nêutrons. Este material deve ter as seguintes propriedades: alta transmissão para nêutrons rápidos, e baixa transmissão para nêutrons indese

jáveis, isto é, com energia térmica ou epitérmica. O cádmio possue essas propriedades, ou seja, sua secção de choque média é alta, da ordem de 2450 barns, na região térmica, sendo praticamente transparente para os nêutrons com energia maior. Dentro da região térmica o cádmio apresenta uma ressonância cuja secção de choque varia de 3000 a 8000 barns no intervalo de 0,08 a 0,25 eV, aproximadamente. O boro é outro elemento com essas características, possuindo uma secção de choque da ordem de 760 barns na região de energia térmica, e apresentando uma secção de choque maior que o cádmio para energias maiores de 1eV, como mostra a Figura II.3.

A eficiência do filtro de nêutrons está relacionada com a espessura, no caso do cádmio (expressa em milímetros) e dimensão do envoltório, ou densidade do boro ou compostos de boro (expressa em mg/cm^2), com a distribuição angular e espectral de nêutrons, com a secção de choque de absorção de nêutrons e com a forma geométrica do filtro.

Um filtro de cádmio com espessura de aproximadamente 0,75 mm absorve quase todos os nêutrons com energia abaixo da energia de corte do cádmio (cadmium cut-off energy) (cerca de 0,5 eV). Segundo Rossito e colaboradores⁽⁴⁴⁾, os filtros de cádmio são mais apropriados quando a secção de choque de ressonância do nuclídeo de interesse se localiza em energias baixas, menores que 2 eV; para nuclídeos com energias de ressonância maiores que 2 eV uma combinação de cádmio e boro é mais vantajosa; e para energias maiores que 15 eV, os filtros de boro ou de boro e cádmio são igualmente eficientes para uma condição de espessura ótima.

FIGURA II.3. Secção de Choque Versus Energia dos Nêutrons para o Cádmi^o e para o Boro⁽⁷⁾.



Desta forma, no presente trabalho, o envolvimento da amostra em um filtro de nêutrons bloqueia grande parte da fissão do ^{235}U e como consequência a medida obtida para a amostra neste caso, apresenta uma alta porcentagem relativa de contribuição do ^{238}U quando interessa a determinação da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, ou uma alta porcentagem relativa contribuição do tório quando se está determinando simultaneamente urânio natural e tório.

O conhecimento dessas peculiaridades sobre os nêutrons retardados de fissão serve como orientação no desenvolvimento do método de cálculo usado no presente trabalho para a determinação da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ e, para a determinação simultânea de urânio natural e tório.

A equação geral que expressa a contagem obtida em nêutrons retardados para uma amostra de elemento físsil irradiada com nêutrons de um reator por um tempo t_i e contada por um tempo t_c após um tempo de resfriamento t_r é:

$$C = \epsilon N_T S \int_0^{\infty} \sigma_f(E) \phi(E) dE \quad (1)$$

onde: C é a contagem em nêutrons retardados obtida devido à reação de fissão ocorrida pela irradiação do elemento físsil; ϵ é a eficiência do sistema de detecção; N_T é o número total de átomos do elemento físsil; $\sigma_f(E)$ é a secção de choque de fissão; $\phi(E)$ é o fluxo de nêutrons do reator, sendo que a integral considera todo o espectro de nêutrons emitidos; S é uma função do nuclídeo fissionável, da energia do nêutron incidente e dos tempos de irradiação, resfriamento e contagem. A fun

ção \underline{S} leva em consideração as seguintes informações sobre o experimento:

- a) a meia-vida muito curta dos nêutrons retardados, por esse motivo deve-se considerar a correção do decaimento que ocorre nos tempos de irradiação (t_i); resfriamento (t_r) e contagem (t_c). Essa correção é, respectivamente: $(1-e^{-\lambda t_i})$; $(e^{-\lambda t_r})$; $(1-e^{-\lambda t_c})$. Visto que se tratam de eventos independentes, o efeito do decaimento total será dado pelo produto dos eventos parciais;
- b) o fator de rendimento absoluto \underline{a} de cada grupo de nêutrons retardados e o fato de que o rendimento em nêutrons retardados varia com a energia do nêutron incidente;
- c) a somatória dos \underline{g} grupos de nêutrons retardados.

Sendo assim a função \underline{S} é a seguinte:

$$S = \frac{\sum_{j=1}^g \int_0^{\infty} \frac{a_j}{\lambda_j} (1-e^{-\lambda_j t_i}) (e^{-\lambda_j t_r}) (1-e^{-\lambda_j t_c}) \sigma_f(E) \phi(E) dE}{\int_0^{\infty} \sigma_f(E) \phi(E) dE} \quad (2)$$

No caso da amostra conter mais de um nuclídeo fissionável, supondo \underline{M} nuclídeos fissionáveis⁽⁸⁾, tem-se que a expressão (1) para a contagem obtida em nêutrons retardados, se transforma em:

$$C = \epsilon \sum_{\ell=1}^M N_{T\ell} \left[\frac{\sum_{j=1}^q \int_0^{\infty} \frac{a_j}{\lambda_j} (1-e^{-\lambda_j t_i}) (e^{-\lambda_j t_r}) (1-e^{-\lambda_j t_c}) \sigma_f(E) \phi(E) dE}{\int_0^{\infty} \sigma_f(E) \phi(E) dE} \right]_{\ell} \cdot \int_0^{\infty} \sigma_f(E) \phi(E) dE \quad (3)$$

ou:

$$C = \epsilon \sum_{\ell=1}^M N_{T\ell} S_{\ell} \int_0^{\infty} \sigma_f(E) \phi(E) dE \quad (4)$$

A expressão (4) é válida para amostras delgadas, de modo a poder desprezar a multiplicação e a absorção dos nêutrons na amostra.

II.2. DETERMINAÇÃO DA RAZÃO $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$

Para a determinação da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ caso, em que é inviável obter padrões de: ^{235}U puro e ^{238}U puro parte-se inicialmente para a construção de uma curva de calibração.

A curva de calibração é construída a partir de dados de contagem em nêutrons retardados obtidos de diferentes padrões com razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ conhecida, depois de serem irradiados sob dois diferentes fluxos de nêutrons do reator. A curva de calibração será usada para a determinação da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ em amostras desconhecidas.

A contagem em nêutrons retardados obtida para uma amostra que contém somente o ^{235}U e ^{238}U como nuclídeos fissionáveis, quando irradiada sob o fluxo total de nêutrons do reator, segundo a expressão (4) será:

$$C_s = \epsilon \{ N_{T_{235}} S_{235} \int_0^{\infty} \sigma_{f_{235}}(E) \phi(E) dE + N_{T_{235}} S_{238} \int_{E_L}^{\infty} \sigma_{f_{238}}(E) \phi(E) dE \} \quad (5)$$

E_L - energia limiar de fissão do ^{238}U .

Para simplificar a dedução das variáveis correlacionadas (x,y), despreza-se a fissão com nêutrons rápidos do ^{235}U visto que ela é bem menos provável de ocorrer quando comparada com a fissão com nêutrons térmicos e epitérmicos (Figura II.2). Considerando que o espectro de nêutrons segue uma distribuição Maxwelliana na região térmica e uma distribuição $1/E$ na região epitérmica e, que a componente $1/E$ se sobrepõe à Maxwelliana, usa-se uma função de junção⁽¹⁹⁾, dada por:

$E = \mu K T$, para relacionar as duas componentes entre si e tornar o espectro contínuo na região de junção, onde μ varia com o tipo de reator; K é a constante de Boltzmann; T é a temperatura absoluta do meio.

Assim a expressão (5) pode ser escrita:

$$C_s = \epsilon \{ N_{T_{235}} S_{235} \left[\int_0^{\infty} \sigma_{f_{235}}(E) \phi_{\text{Max}}(E) dE + \int_{\mu KT}^{\infty} \sigma_{f_{235}}(E) \phi_{\text{Epl}}(E) dE \right] + N_{T_{238}} S_{238} \int_{E_L}^{\infty} \sigma_{f_{238}}(E) \phi_{\text{rap}}(E) dE \} \quad (6)$$

sendo:

ϕ_{Max} - fluxo de nêutrons térmicos com distribuição Maxwelliana;

ϕ_{Epi} - fluxo de nêutrons epitérmicos;

ϕ_{rap} - fluxo de nêutrons rápidos.

Quando a amostra é envolta num filtro de nêutrons (Cd ou Cd + B) para ser irradiada, praticamente todos os nêutrons térmicos são absorvidos pelo filtro e também os nêutrons epitérmicos com energia menor que E_c , sendo transmitidos os nêutrons rápidos (Figura II.3). Desta forma, quando se utiliza filtro, só se considera a fissão do ^{235}U causada por nêutrons epitérmicos de energia maior que E_c , então:

$$C_c = \epsilon' \left\{ N_{T_{235}} S_{235} \int_{E_c}^{\infty} \sigma_f(E) \phi(E) dE + \epsilon'' N_{T_{238}} S_{238} \left[\int_{E_L}^{\infty} \sigma_{f_{238}}(E) \phi(E) dE \right] \right\} \quad (7)$$

Quando somente o cádmio é usado como filtro, o fluxo de nêutrons epitérmicos resultante é:

$$\phi_{Epi}(E_c) = \phi_{Epi} e^{-N_{Cd} \sigma_T(Cd) x}$$

Se o filtro é composto de Cd e Boro, a redução do fluxo é mais eficiente:

$$\phi_{Epi}(E_c) = \phi_{Epi} e^{-[N_{Cd} \sigma_T(Cd) x + N_B \sigma_T(B) x]}$$

N_{Cd} ou N_B - densidade do material componente do filtro (núcleos do material/cm³)

σ_T - secção de choque total (σ espalhamento + σ absorção)

- x - espessura do filtro
- ϵ' - é a eficiência do sistema, quando a amostra está envolta no filtro;
- $\epsilon' < \epsilon$ - porque há uma diminuição na contagem dos nêutrons retardados, devido à absorção pelo cádmio
- ϵ'' - é o fator que leva em conta a redução da velocidade de fissão no combustível e conseqüente diminuição no fluxo de nêutrons rápidos causado pela depressão no fluxo de nêutrons térmicos devido a presença do filtro de nêutrons. No presente trabalho, a fim de se considerar ϵ'' igual a unidade utilizou-se massas pequenas de material filtro, de modo a não alterar o espectro térmico.

Dividindo (6) por (7) obtêm-se a razão R que é a medida de discriminação entre as diferentes razões N_{T235} / N_{T238} .

Chamando: $\epsilon/\epsilon' = K$

O fator K é medido por meio de um nuclídeo que não tem sua reação de fissão alterada pelo uso do filtro de nêutrons. Por exemplo: no presente trabalho, usou-se o ^{232}Th que se encontra em porcentagem de 100% na natureza e possui uma alta energia limiar de fissão (Figura II.2).

Sendo: $N_{T235}/N_{T238} = \eta$ que é a razão de interesse, obtêm-se então, a expressão:

$$R = \frac{K \left[\eta S_{235} \left[\int_0^{\infty} \sigma_{f235}(E) \phi_{\text{Max}}(E) dE + \int_{u_{KT}}^{\infty} \sigma_{f235}(E) \phi(E) dE \right] + S_{238} \int_{E_L}^{\infty} \sigma_{f238}(E) \phi(E) dE \right]}{\left[\eta S_{235} \int_{E_C}^{\infty} \sigma_{f235}(E) \phi_{\text{Ep1}}(E) dE + S_{238} \int_{E_L}^{\infty} \sigma_{f238}(E) \phi(E) dE \right]} \quad (8)$$

Rearranjando para a obtenção das variáveis cor relacionadas (x,y), tem-se:

$$\frac{R}{K} = \frac{S_{235} \left| \int_0^{\infty} \sigma_{f_{235}}(E) \phi_{\text{Max}}(E) dE + \int_{\frac{R-K}{K\eta}}^{\infty} \phi_{\text{Epi}}(E) \sigma_{f_{235}}(E) dE \right|}{S_{235} \int_{E_C}^{\infty} \sigma_{f_{235}}(E) \phi_{\text{Epi}}(E) dE} - \frac{R-K}{K\eta} .$$

$$\frac{S_{238} \int_{E_L}^{\infty} \sigma_{f_{238}}(E) \phi(E) dE}{S_{235} \int_{E_C}^{\infty} \sigma_{f_{235}}(E) \phi(E) dE} \quad (9)$$

As variáveis são R (fator de discriminação) e η (razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) que não se correlacionam entre si de modo proporcional. Para maior praticabilidade do método toma-se como variáveis (R - K / K η e R/K) que se correlacionam linearmente, conforme a expressão (9). Como os valores de R - K/K η (abscissa) apresentam incerteza da mesma ordem de grandeza que os valores de R/K (ordenada) aplicou-se o método proposto por Wald⁽⁵⁰⁾ para encontrar a equação linear que melhor se ajusta aos pontos experimentais obtidos.

II.3. DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE URÂNIO NATURAL E TÓRIO

A possibilidade de se obter padrões de urânio natural ou tório facilita a aplicação de expressão (4), ou melhor a determinação do número de átomos N_{T1} e por conseguinte a massa do elemento 1 sem necessidade de construção de uma curva de calibração.

Os parâmetros $S_1 \int_0^{\infty} \sigma_f(E) \phi(E) dE$ são obtidos pela irradiação de padrões de massas conhecidas e de mesma composição isotópica que a amostra desconhecida, em cada energia. Chamando esse parâmetro de A e substituindo o número de átomos N_{T1} por $m_1 \times 6,02 \times 10^{23}/\text{Mol}(1)$ a expressão (4) pode ser reescrita como:

$$C(E_i) = \epsilon(E_i) \sum_{l=1}^M A_{1l} m_l$$

E_i - é a energia do nêutron incidente, e como já foi mencionado ela é variada envolvendo ou não a amostra em filtro de nêutrons para ser irradiada.

No caso do urânio natural e tório, em que os principais nuclídeos ^{235}U (físsil), ^{238}U e ^{232}Th (fértil), a amostra quando irradiada sem envoltório de cádmio é submetida ao fluxo total de nêutrons do reator, provocando fissão nos nuclídeos físsil e fértil. Quando a amostra é irradiada com envoltório de cádmio, o fluxo térmico é praticamente suprimido e a fissão do nuclídeo físsil é grandemente diminuída, enquanto que a fissão do nuclídeo fértil não é afetada.

O erro da análise irá depender principalmente do quanto o coeficiente (A_{1l}) varia para os vários nuclídeos nas diferentes energias e fluxo do nêutron incidente.

Por meio do procedimento descrito neste Capítulo, é possível obter retas de calibração a partir de medidas da contagem de nêutrons retardados de fissão de padrões com razões

$^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ conhecidas, que permitem a determinação da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ em amostras desconhecidas. É possível também a determinação de urânio e tório numa amostra que contenha esses dois elementos, pela comparação da medida da contagem dos nêutrons retardados de fissão de um único padrão de cada um desses elementos com a contagem obtida para a amostra, variando a energia do nêutron incidente.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL GERAL

Este Capítulo traz uma descrição dos equipamentos e dos procedimentos comuns a todos os experimentos realizados no presente trabalho.

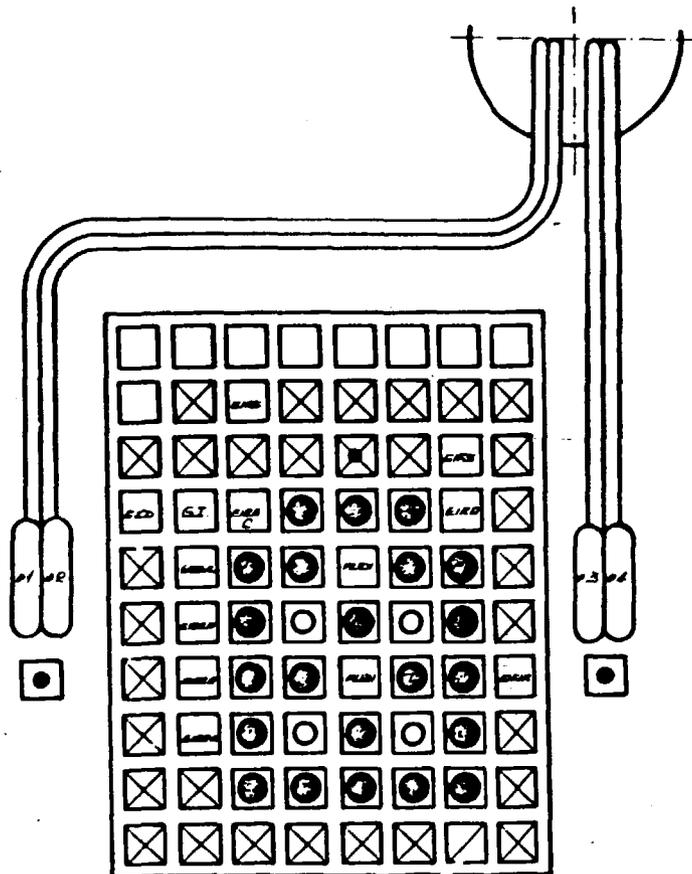
III.1. SISTEMA DE IRRADIAÇÃO, DETECÇÃO E CONTAGEM DE NÊUTRONS

O sistema como um todo é constituído de: fonte de nêutrons incidentes (reator nuclear), recipientes de irradiação, sistema de transporte dos recipientes, câmara de moderação de nêutrons, detectores de nêutrons, sistema eletrônico de contagem. Cada um dos componentes será descrito a seguir com mais detalhes. Uma descrição menos pormenorizada desse sistema já foi realizado no trabalho em que se realizou um estudo comparativo de métodos de análise de urânio⁽⁴⁹⁾.

III.1.1. Fonte de Nêutrons Incidentes

A irradiação era feita numa posição do reator IEA-R1 (Figura III.1) onde as intensidades dos fluxos de nêutrons eram: $4,36 \times 10^{11}$ n/cm².s (fluxo térmico); $4,04 \times 10^{10}$ n/cm².s (fluxo epitérmico) e $1,6 \times 10^{11}$ n/cm².s (fluxo rápido). A Figura III.1 mostra esquematicamente a posição de irradiação em relação ao núcleo do reator.

FIGURA III.1. Diagrama Esquemático da Posição de Irradiação Utilizada em Relação ao Núcleo do Reator ^(a)



LEGENDA ^(b)

- | | |
|--|--|
|  Elemento Combustível Padrão |  Elemento Combustível de Controle |
|  Elemento Refletor |  Sistema Pneumático de irradiação |
|  ESTAÇÃO-4: Posição de irradiação utilizada | |

(a) Figura reproduzida da referência bibliográfica (14).

(b) EICO; GRESSIL; EIRA; EIRA C; EIFS; MUDI; EIFIR; EICO; # 1; # 2 e # 3 são posições de irradiação com características diferentes.

III.1.2. Recipientes de Irradiação e Envoltório das Amostras

Os recipientes utilizados neste trabalho para a irradiação e contagem das amostras eram cilindros de polipropileno com 70 mm de comprimento e 28 mm de diâmetro. O envoltório das amostras era constituído de envelopes de polietileno de 1 a 2 cm² de área. Esses envelopes contendo a amostra eram fixados num suporte de polietileno com o objetivo de assegurar sempre a mesma posição de irradiação em relação ao recipiente que contém a amostra.

Os materiais usados como filtros de nêutrons para variar o espectro de nêutrons incidentes sobre a amostra foram: folhas de cádmio ou carbeto de boro com boro em abundância isotópica natural, procedente da Norton Company. Envolvia-se a amostra em cápsulas de cádmio com paredes de aproximadamente 1 mm de espessura ou com cerca de 250 mg/cm² de carbeto de boro que era a seguir contido em cápsulas de cádmio. Para facilitar o revestimento da amostra pelo carbeto de boro, uma camada deste composto era colada com goma arábica sobre uma folha de polietileno.

III.1.3. Sistema de Transporte dos Recipientes de Irradiação

As amostras, colocadas numa posição fixa den

tro dos recipientes de irradiação, eram enviadas e re-
tornadas da posição de irradiação do reator para o po-
ço de contagem por meio de um sistema de transporte
pneumático.

Como o sistema não permitia um transporte
mais rápido dos recipientes de irradiação para o poço
de contagem e também, para evitar interferências do
 ^{17}N ($T_{1/2} = 4,25$), os tempos de: irradiação, resfriamen-
to e contagem utilizados na coleta de dados foram, res-
pectivamente: 60 segundos, 20 segundos e 60 segundos.

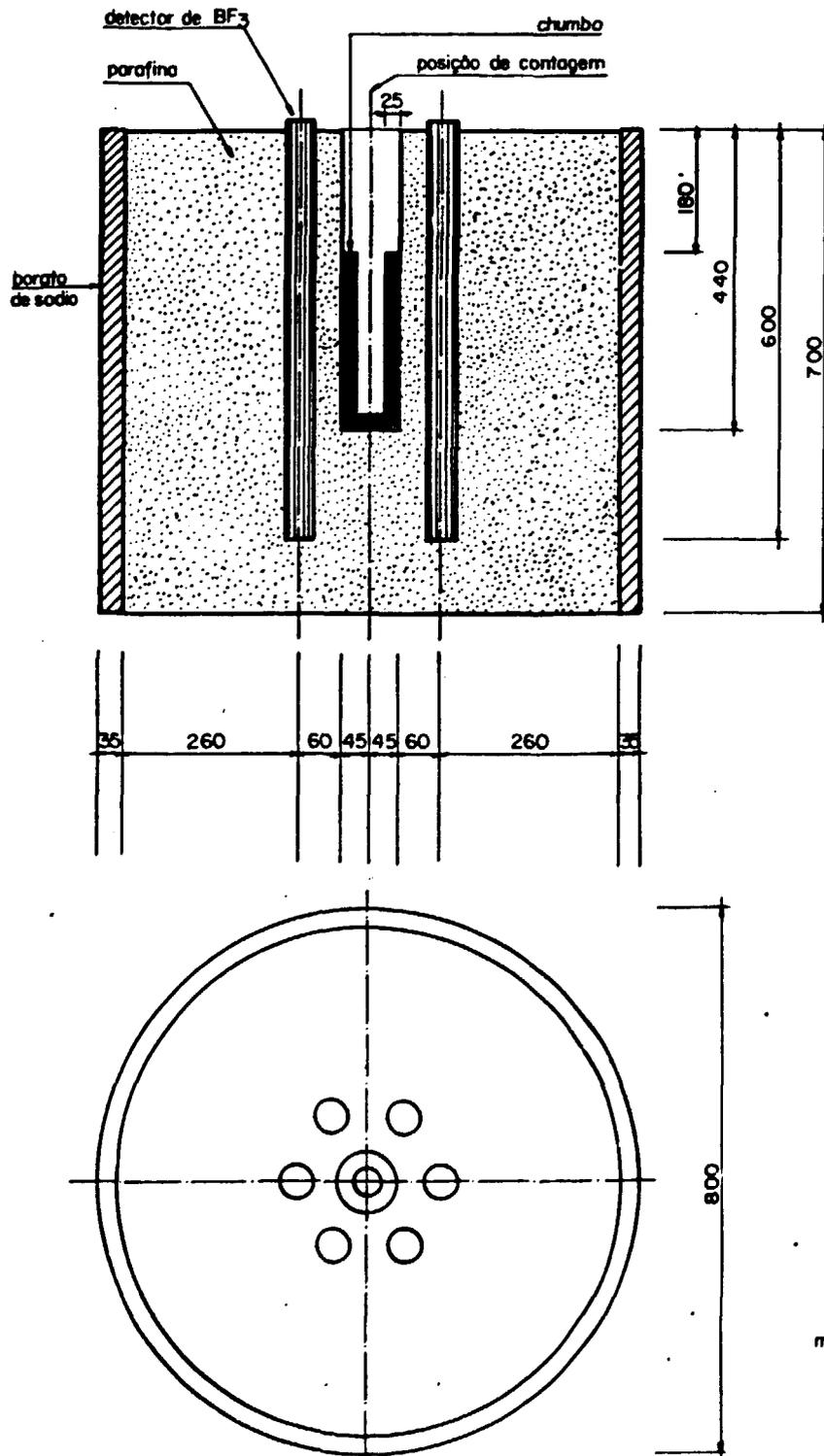
III.1.4. Câmara Moderadora e Detectores de Nêutrons

Com a amostra no poço de contagem, a detecção
dos nêutrons retardados era feita por um conjunto de 6
detectores de BF_3 (N. Wood Counter Laboratory, INC. Chi-
cago, Modelo: G-20-20) enriquecido com ^{10}B estando o
gás BF_3 a uma pressão de 40 mm de Hg que se achavam in-
seridos dentro de uma câmara moderadora de parafina ,
circundada por um cilindro de alumínio.

A Figura III.2 traz um esquema de câmara mode-
radora contendo os detectores de nêutrons.

Como os nêutrons retardados têm energias que
variam de 180 a 850 keV e como a eficiência de conta-
gem para os detectores de BF_3 é maior para nêutrons tér-
micos, procurou-se colocar os detectores na região da

FIGURA III.2. Corte Vertical e Vista de Cima da Câmara Moderadora.



câmara moderadora onde o fluxo de nêutrons térmicos era maior. Visto que a determinação da posição dos detectores dentro da câmara moderadora envolvia cálculos numéricos muito trabalhosos, escolheu-se a posição dos detectores pelo método experimental de tentativas, usando uma fonte padrão de nêutrons de Am-Be dentro do poço de contagem e variando, na medida do possível, as posições dos detectores até se obter a maior eficiência de contagem. Para proteção do operador foi inserido borato de sódio entre a parede externa da câmara e o cilindro de alumínio, visto que o ^{10}B possui uma alta secção de choque para reação (n,α) .

Para garantir a seletividade de detecção dos nêutrons retardados o poço de contagem era constituído por paredes de chumbo, de 2,5 cm de espessura, que filtram praticamente toda radiação α e β e atenuam a radiação gama proveniente da amostra. O uso dessa blindagem de chumbo não é constante em todos os sistemas de detecção e contagem encontrados nos trabalhos da literatura. Smit⁽⁴⁵⁾ observou que uma blindagem de chumbo suficientemente espessa para suprimir os efeitos da radiação gama fará com que se perca em eficiência para a contagem de nêutrons, porque o fluxo de nêutrons que atinge o detector será reduzido devido ao aumento da distância fonte detector e à absorção do nêutron pelo chumbo. Entretanto outros pesquisadores^(15,43) acham indispensável o uso da blindagem para suprimir a radiação gama e chegam a usar paredes de chumbo com até 6cm de espessura.

III.1.5. Sistema Eletrônico de Contagem

Os detectores achavam-se acoplados a um sistema eletrônico cujo diagrama encontra-se na Figura III.

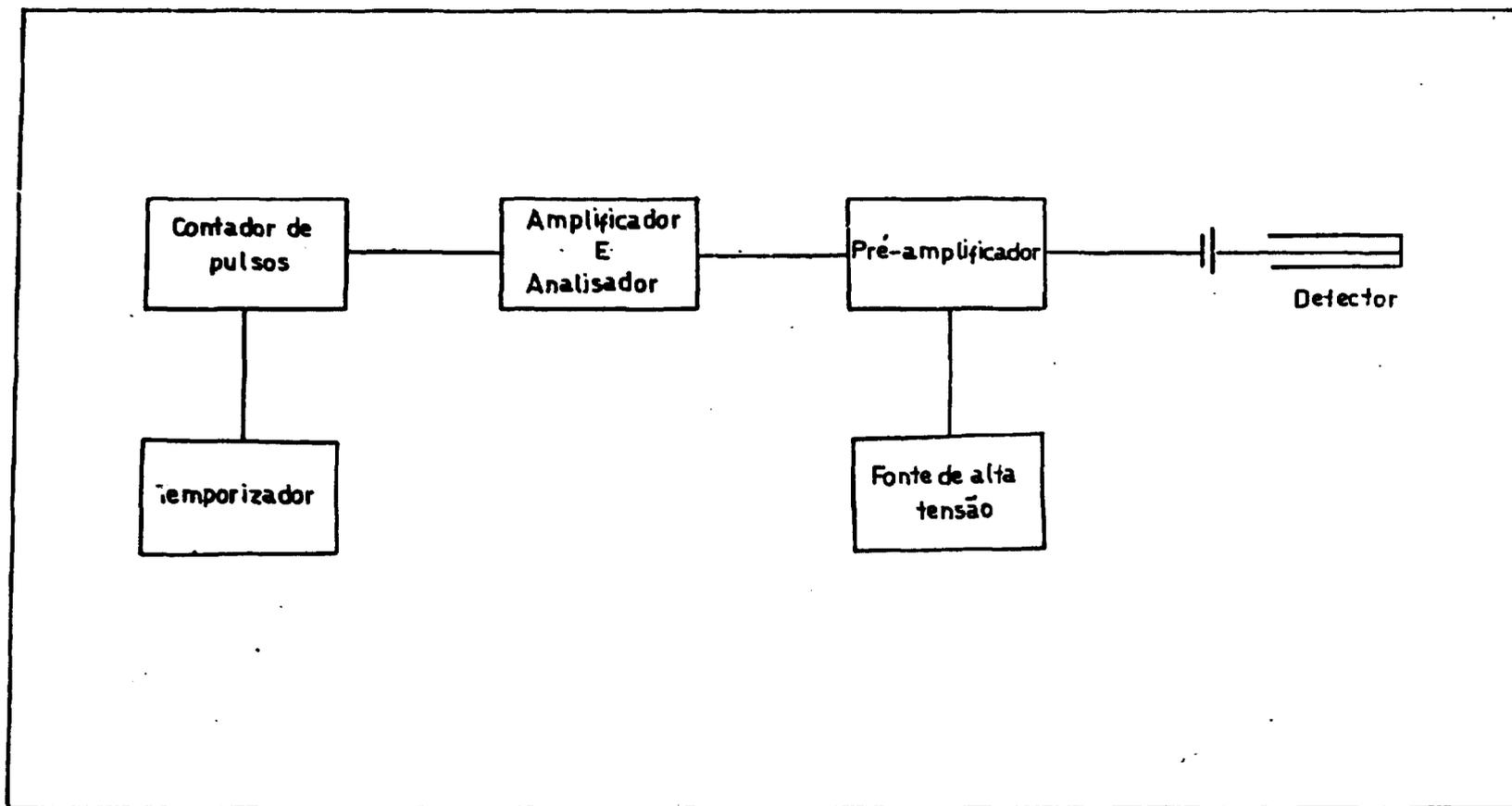
3. Os componentes do sistema eram os seguintes:

- Pré-Amplificador (Hewlett Packard-HP) modelo 5554 A
- Amplificador e Analisador de Altura de Pulsos (Ortec) modelo 486
- Contador de Pulsos (Scaler, Ortec) modelo 484
- Fonte de Alta Tensão Positiva (IPEN) modelo PM111
- Temporizador ("Timer, Ortec) modelo 719

O efeito restante da radiação gama, que não era totalmente eliminado pelas paredes de chumbo do poço, foi eliminado por ajustes no sistema eletrônico, isto é: no pré-amplificador de modo a fornecer uma alta relação sinal-ruído e no discriminador, incorporado ao Analisador Monocanal com limiar inferior acima do valor máximo de amplitude de pulsos originários dos raios gama. O limiar inferior de discriminação igual a 7,5 Volts foi definido por meio da irradiação de 60 segundos e contagem de uma amostra de óxido de alumínio de 220 mg.

O óxido de alumínio foi escolhido por estar o alumínio comumente presente em materiais geológicos e pelo fato da formação do ^{28}Al , de 2,3 minutos de meia-vida, resultante da reação com os nêutrons do reator, ser provável no tempo de irradiação estabelecido. Além

FIGURA III.3. Diagrama de Bloco do Sistema Eletrônico de Contagem.



disso o ^{28}Al possui uma alta energia de radiação gama (1,78 MeV).

A tensão aplicada aos eletrodos era de 2300 Volts, escolhida após terem sido feitas medidas de uma fonte de nêutrons estando os detectores submetidos a diferentes voltagens de operação, até determinar-se a região correspondente ao patamar do conjunto de detectores.

A eficiência do arranjo de contagem foi medida, por meio de uma fonte padrão de nêutrons de Am-Be e resultou em 9,8% na posição de contagem das amostras.

Fim do tempo de irradiação, uma chave de controle do sistema pneumático acoplada ao sistema eletrônico de contagem acionava o temporizador que mede o tempo de resfriamento e assim era colocado em funcionamento o sistema de detecção. Após decorrido o tempo de resfriamento pré-fixado no temporizador este acionava um segundo temporizador também com o tempo pré-fixado para a contagem.

CAPÍTULO IV

ANÁLISE NÃO DESTRUTIVA DA RAZÃO $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$

A determinação não destrutiva da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ era feita a partir dos dados de contagem em nêutrons retarda dos obtidos para a amostra, quando irradiada envolvida e não envolvida em filtro de nêutrons. Com os dados calculava-se o valor de R/K, discutido no Capítulo II, e substituía-se este valor na expressão da reta de calibração obtida a partir de me didas feitas com padrões de diferentes razões $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, para a obtenção da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ da amostra.

Neste Capítulo, é descrito o procedimento expe rimental adotado para a obtenção dos dados. São também apresen tados os resultados obtidos, e é feita uma discussão sobre es ses resultados.

IV.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

IV.1.1. Preparação dos Padrões de Urânio com Diferentes Porcentagens Isotópicas

A preparação dos padrões de urânio com diferen tes enriquecimentos em ^{235}U a serem utilizados para a construção da curva de Calibração (Capítulo II) era fei ta pipetando-se volumes exatos de soluções padrões de concentração e porcentagem isotópica em urânio conheci das sobre um suporte conveniente. A pipetagem e a trans

ferência da solução para o suporte eram feitas por meio de micropipetas.

Os materiais do suporte eram: cerca de 150 miligramas de sílica gel pulverizada (0,05-0,20 mm), procedente da Merck e contida num envelope de polietileno livre de qualquer contaminação de elementos que possam sofrer fissão com nêutrons, ou um retângulo de papel de filtro Whatman nº 41, de aproximadamente 1,0 cm² de área. No caso da sílica gel, pipetava-se a solução padrão sobre a sílica e deixava-se secar a temperatura ambiente para depois selar o envelope. No outro caso a solução era aplicada pouco a pouco sobre o papel de filtro, secando a seguir sob lâmpada de raios infravermelhos. Após a secagem, transferia-se o papel de filtro para o envelope de polietileno e selava-se.

Prepararam-se soluções padrões a partir de U₃O₈, previamente calcinado por uma hora a 800°C e com as seguintes porcentagens isotópicas em ²³⁵U: 0,519% (determinado pelo método de espectrometria de raios gama e confirmado por espectrometria de massa); 0,720%; 3,046%; 20,013% (todos padrões certificados do NBS); 93% (padrão procedente da Divisão de Rádioisótopos do IPEN).

Dissolvia-se o U₃O₈ com pequeno volume de HNO₃ (1:1), levava-se a solução à secar e em seguida retomava-se o resíduo em HNO₃ 0,07M (procedência Carlo Erba) até o volume desejado.

Prepararam-se soluções padrões com diversos enriquecimentos em ^{235}U , misturando-se alíquotas adequadas das soluções padrões já preparadas. Os valores da porcentagem de ^{235}U para essas últimas soluções preparadas foram obtidas por meio de cálculo.

Os padrões com diferentes enriquecimentos em ^{235}U foram divididos em dois grupos conforme mostra a Tabela IV.1.

TABELA IV.1 - Grupos de Padrões com Diferentes Enriquecimentos em ^{235}U Utilizados na Construção das Retas de Calibração

Grupo	Porcentagens em ^{235}U								
I	0,519	0,720	1,426	2,045	3,046	5,968	10,108	20,013	
II	0,519	0,720	1,783	2,271	3,046	4,587	7,028	10,278	12,308
	13,235	14,437	20,013	56,7	68,9	74,9	93,0		

A concentração das soluções padrões preparadas variou de 0,5 a 10 miligramas de urânio total por mililitro.

IV.1.2. Determinação da Razão K

O valor da razão K, que leva em conta a fração de nêutrons retardados absorvida pelo filtro de nêutrons, foi determinado a partir da relação entre a contagem obtida quando 46,15 miligramas de ThO_2 eram ir-

radiados sob o fluxo total de nêutrons, e a contagem obtida quando uma massa idêntica de ThO_2 era envolvida num filtro de nêutrons, para ser irradiada. Repetiu-se cinco vezes este procedimento para a obtenção de um valor médio para K.

O ThO_2 utilizado neste experimento era procedente do Departamento de Engenharia Química do IPEN e, livre de impurezas de urânio.

IV.1.3. Determinação do Branco

A contagem correspondente ao branco é sempre subtraída de todos os valores de contagens obtidos. O branco corresponde à contagem obtida quando se irradia, nas mesmas condições que para a amostra, um recipiente de irradiação contendo suporte e envoltório da amostra.

Para realização de qualquer experimento eram selecionados os recipientes de irradiação a serem utilizados, confeccionados do mesmo material na mesma partida, e de cada recipiente media-se a contagem do branco.

O valor de contagem correspondente ao branco utilizado nos experimentos era a média aritmética dos valores de contagem do branco obtidos para cada recipiente.

IV.1.4. Coleta de Dados para a Construção da Curva de Calibração

Vários experimentos preliminares foram feitos até que se definiu o procedimento experimental mais adequado para a coleta de dados com a finalidade de construir a curva de calibração.

Nesse procedimento experimental tomava-se por princípio geral o seguinte:

- a) A massa de urânio dos padrões deve ser tal que origine no mínimo 1000 contagens por minuto quando o padrão é envolto em filtro de nêutrons para ser irradiado, para não tornar excessivo o erro da estatística de contagem. Um aumento na massa dos padrões de modo a obter uma contagem com um erro estatístico da ordem de 0,5 a 1% geralmente considerada como um valor bom, neste caso, é inconveniente porque aumenta-se muito a contagem obtida para a amostra quando irradiada sob fluxo total, levando a obtenção de erros nas medidas devido a perdas por coincidência no sistema de contagem.
- b) Cada ponto da curva deve ser determinado a partir de no mínimo cinco medidas, para se ter uma boa amostragem da variação das condições experimentais, podendo as medidas serem

obtidas a partir da realização não consecutiva de ciclos de irradiações e contagem.

Duas curvas experimentais foram construídas e testadas para verificação do desempenho do método. Para a construção da primeira curva, utilizou-se o primeiro grupo de soluções padrões (Tabela IV.1). Como suporte para os padrões utilizou-se o papel de filtro, e como filtro de nêutrons utilizou-se o envoltório de cádmio.

Para a construção da segunda curva, utilizou-se o segundo grupo de soluções padrões (Tabela IV.1). Como suporte para os padrões utilizou-se cerca de 150 miligramas de sílica gel pulverizada. Usou-se como filtro de nêutrons o envoltório de cádmio e o carbeto de boro com boro em abundância isotópica natural, procedente da Norton Company, visto que o boro possui uma secção de choque de absorção maior num intervalo mais amplo de energia que o cádmio, conforme mencionado no Capítulo II. Assim, o uso conjunto dos dois elementos como filtro torna possível uma maior discriminação entre os valores de R (Capítulo II) obtidos para os padrões com diferentes enriquecimentos em ^{235}U , o que pode favorecer a sensibilidade do método. Ainda com o objetivo de aumentar o limite de validade do método, usou-se um outro suporte para os padrões e amostra teste, diferente do usado anteriormente, que permitisse maior termalização dos nêutrons. Neste novo arranjo, a amostra ficava envolvida por uma camada de cerca de 5 mm de polietileno.

Este procedimento teve como objetivo diminuir a razão entre os fluxos de nêutrons rápidos e térmicos que iriam incidir na amostra.

Aos dados obtidos aplicou-se o método proposto por Wald⁽⁵⁰⁾ para obter a equação da reta que melhor se ajusta aos pontos experimentais, conforme se mencionou no Capítulo II.

IV.1.5. Teste da Reta de Calibração

Para testar a reta de calibração e por conseguinte avaliar a precisão e exatidão do método, faziam-se medidas de amostras-testes irradiadas em seguida à irradiação dos padrões. No caso da segunda reta de calibração fizeram-se também medidas das mesmas amostras-testes irradiadas em horários diferentes da irradiação dos padrões, para verificar se a reta uma vez construída podia ser utilizada em outros períodos.

As amostras testes com composição isotópica em urânio conhecida eram constituídas de alguns padrões de composição idêntica aos usados na construção da curva. Esses padrões se constituíam de soluções de urânio pipetadas em matriz de papel de filtro ou em sílica gel e de um minério padrão de urânio natural da AIEA. Desta forma, podia-se verificar a diferença entre o estado físico dos padrões usados na construção da curva e o estado físico da amostra afetava de modo significativo o resultado final das análises.

IV.2. RESULTADOSIV.2.1. Resultados Obtidos com a Reta Construída com Padrões do Primeiro Grupo

Os padrões do primeiro grupo possuíam porcentagens em ^{235}U que variavam de 0,519 a 20,013% (Tabela IV. 1). A matriz dos padrões era o papel de filtro Whatman nº 41 e como filtro de nêutrons eram utilizadas cápsulas de cádmio. As condições deste experimento se assemelham às usadas por Cavallari e outros⁽⁸⁾.

As características do sistema eletrônico foram as seguintes: alta tensão igual a 2300 Volts e limite inferior de discriminação igual a 2,5 Volts.

Valor de K

O valor obtido para K, de uma média de cinco medidas foi:

$$K = 1,04 \pm 0,03$$

Valores de \bar{R} (R médio); \bar{R}/K e $\bar{R} - K/K_n$

Fizeram-se no mínimo sete medidas de R para cada razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$. A Tabela IV.2 traz os valores de \bar{R} , \bar{R}/K e $\bar{R} - K/K_n$ utilizados na construção da reta de calibração.

TABELA IV.2 - Valores de \bar{R} (R Médio); \bar{R}/K e $\bar{R} - K/K_n$

n ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) (10^3)	% ^{235}U	\bar{R}	\bar{R}/K	$\bar{R}-K/K_n$
5,3	0,519	(21,0±0,8)	(20,2±1,0)	(3626±188)
7,4	0,720	(27,2±1,0)	(26,2±1,2)	(3405±162)
14,7	1,426	(41,6±1,7)	(40,0±2,0)	(2653±136)
21,1	2,045	(51,0±2,1)	(49,0±2,5)	(2264±118)
31,8	3,046	(60,6±2,6)	(58,3±3,0)	(1802± 94)
64,3	5,968	(73,5±3,1)	(70,7±3,6)	(1084± 56)
114,1	10,108	(83,5±3,5)	(80,3±4,1)	(695± 36)
253,4	20,013	(88,6±3,7)	(85,2±4,3)	(331± 17)

Equação da Reta de Calibração

Aplicou-se o método proposto por Wald⁽⁵⁰⁾ aos pontos experimentais ($\bar{R}-K/K_n$); \bar{R}/K), apresentados na Tabela IV.2, e encontrou-se que a equação que melhor representa a distribuição desses pontos é:

$$\bar{R}/K = (89,6 \pm 1,4) - (0,01809 \pm 0,00141) \bar{R}-K/K_n \quad (I)$$

O intervalo de confiança dos coeficientes angular e linear foi determinado usando o valor de t (Distribuição de Student) para o nível de significância de 0,05 e $(n-2)$ graus de liberdade, sendo n o número de pontos.

Na Figura IV.1 foram colocados em gráfico os

pontos experimentais e traçada a reta definida pela equação (I).

Valores da Razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ Determinados para as Amostras Testes

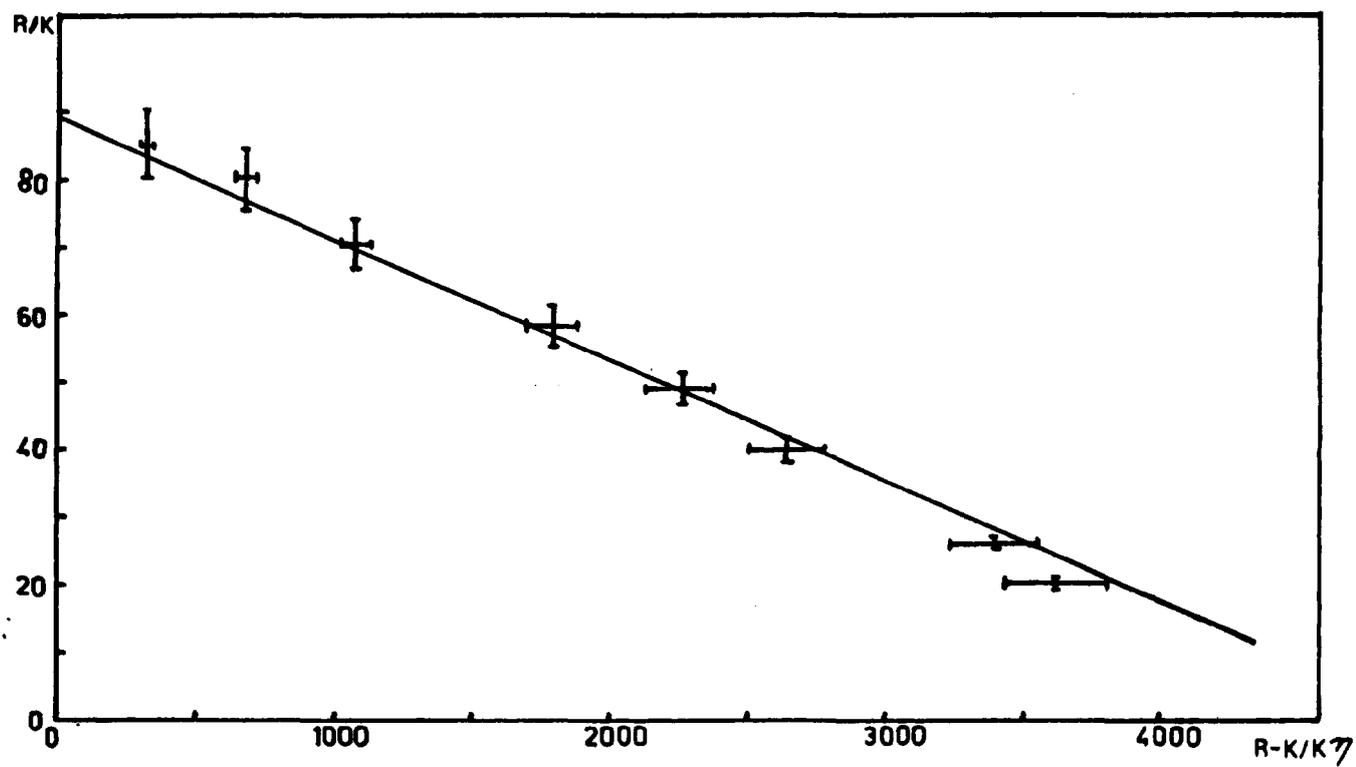
Os valores da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ determinados para as amostras-testes por meio da equação (I) da reta de calibração são apresentados na Tabela IV.3.

TABELA IV.3 - Valores da Razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ Determinados para as Amostras-Testes

Amostra	n Esperado (10^3)	n Experimental (10^3)	Desvio Padrão Relativo (%)	Erro Relativo (%)
Minério AIEA (*)	7,4	(7,3±0,68)	9,3	1,4
Padrão: 0,720 %	7,4	(7,0±0,63)	9,0	5,4
Padrão: 3,046 %	31,8	(29,5±3,9)	13,2	7,2
Padrão: 20,013%	253,4	(218,1±114,3)	52,4	13,9

(*) Minério identificado por: IAEA S-7, Pechblenda, Lote nº 43 com 0,527% de U_3O_8 .

FIGURA IV.1 - Reta de Calibração Traçada com os Pontos Experimentais ($\bar{R}-K/K_n; \bar{R}/K$)
 ($0,0053 \leq n \leq 0,2545$ ou $0,519 \leq \% \text{ } ^{235}\text{U} \leq 20,013$)



IV.2.2. Resultados Obtidos com a Reta Construída com Padrões do Segundo Grupo

Os padrões do segundo grupo possuíam porcentagem em ^{235}U que variavam de 0,519 a 93% (Tabela IV.1). A matriz dos padrões foi a sílica-gel e, para discriminação entre os R/K, usou-se como filtro de nêutrons cápsulas de cádmio revestidas com carbeto de boro. Usou-se também um arranjo de amostra com maior capacidade de termalização dos nêutrons antes de atingirem a amostra.

As características do sistema eletrônico foram as seguintes: alta tensão igual a 2300 Volts e limite inferior de discriminação igual a 7,5 Volts. Esse limite foi diferente do usado no experimento anterior porque houve substituição de alguns componentes do sistema eletrônico.

Valor de K

O valor obtido para K, de uma média de cinco medidas foi:

$$K = (1,04 \pm 0,03)$$

Valores de \bar{R} (R Médio); \bar{R}/K e $\bar{R} - K/K\eta$

Fizeram-se no mínimo sete medidas de R para cada razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$. A Tabela IV.4 traz os valores de \bar{R} , \bar{R}/K e $\bar{R} - K/K\eta$ utilizados na construção da reta de calibração.

TABELA IV.4 - Valores de \bar{R} (R Médio); \bar{R}/K e $\bar{R} - K/K_n$

n ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) (10^3)	$\% \text{ } ^{235}\text{U}$	\bar{R}	\bar{R}/K	$\bar{R}-K/K_n$
5,3	0,519	(21,8±0,8)	(21,0±1,0)	(3774±189)
7,4	0,720	(28,3±1,0)	(27,2±1,2)	(3541±162)
18,0	1,783	(52,5±2,1)	(50,5±2,5)	(2750±139)
23,2	2,271	(61,0±2,4)	(58,7±2,9)	(2487±125)
31,8	3,046	(67,3±2,5)	(64,7±3,0)	(2003± 94)
48,1	4,587	(80,0±3,1)	(76,9±3,7)	(1578± 77)
76,6	7,028	(93,4±3,7)	(89,8±4,4)	(1159± 57)
114,6	10,278	(104,2±3,6)	(100,2±4,5)	(866 ± 39)
140,4	12,308	(107,2±4,0)	(103,1±4,9)	(727 ± 35)
152,6	13,235	(108,6±4,2)	(104,4±5,0)	(678 ± 33)
168,7	14,437	(108,1±4,3)	(103,9±5,1)	(610 ± 30)
253,4	20,013	(115,8±4,2)	(111,3±5,1)	(435 ± 20)
1310	56,7	(121,2±4,5)	(116,5±5,5)	(88 ± 4)
2213	68,9	(122,1±4,5)	(117,4±5,5)	(53 ± 3)
2991	74,9	(125,5±4,6)	(120,7±5,6)	(40 ± 2)
13455	93,0	(127,8±4,7)	(122,9±5,7)	(9 ± 0,5)

Equação da Reta de Calibração

Para encontrar a equação da reta que melhor representa a distribuição dos pontos experimentais ($\bar{R}-K/K_n$; \bar{R}/K), apresentados na Tabela IV.4, aplicou-se o método proposto por Wald⁽⁵⁰⁾.

A equação obtida foi:

$$\bar{R}/K = (121,4 \pm 1,3) - (0,02658 \pm 0,00127) \bar{R}-K/K_n \quad (\text{II})$$

Como anteriormente, o intervalo de confiança dos coeficientes angular e linear foi determinado usando o valor de t (Distribuição de Student) para o nível de significância de 0,05 e (n-2) graus de liberdade.

Na Figura IV.2 foram colocados em gráfico os pontos experimentais e traçada a reta definida pela equação (II).

Valores da Razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ Determinados para as Amostras-Testes

A eficiência do método nas condições desenvolvidas foi avaliada calculando-se o "erro total" obtido na determinação por meio da seguinte expressão:

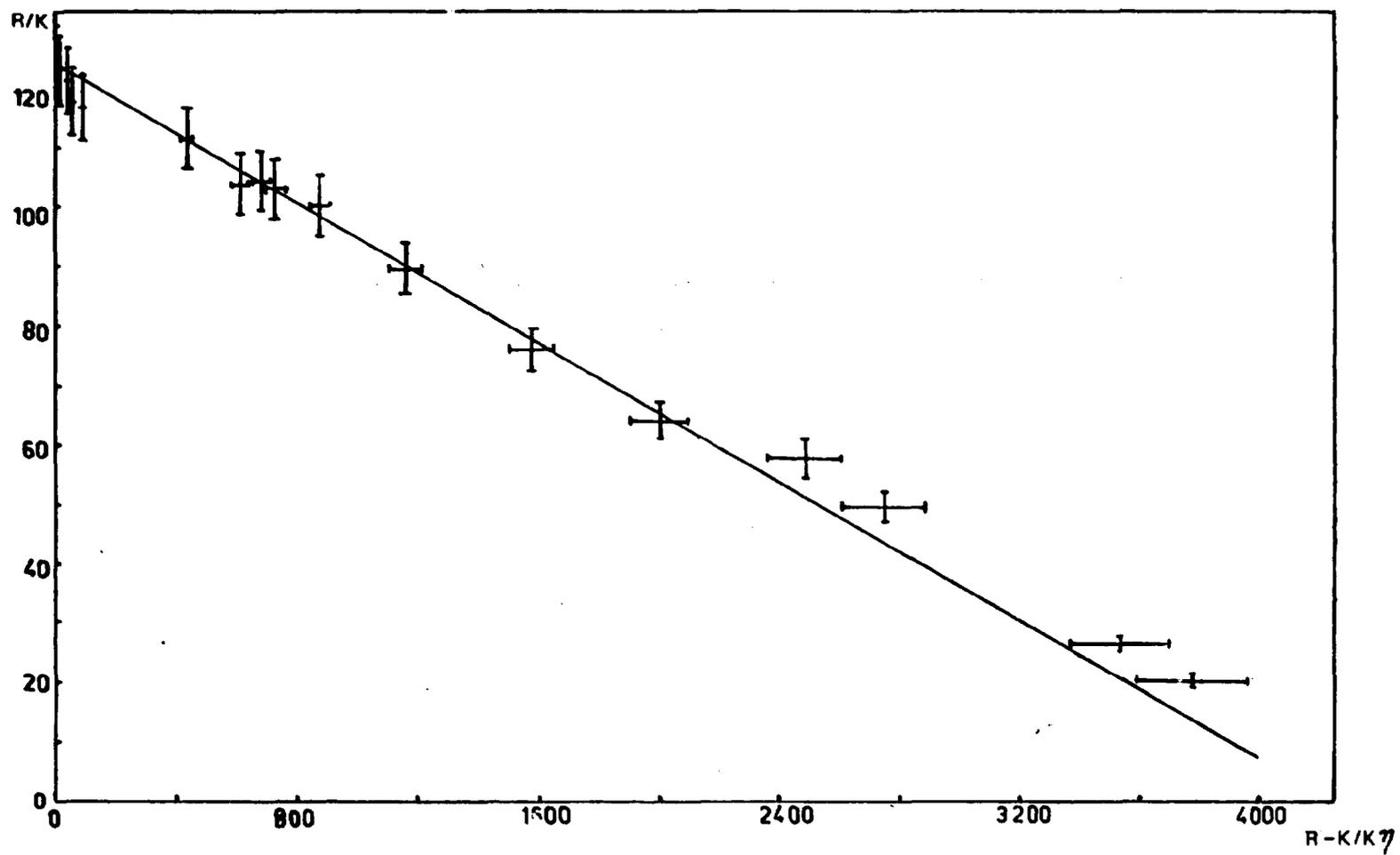
$$E_{\text{Total}} \% = \frac{d + 2\sigma}{\mu} \times 100$$

onde:

$d = |\mu - \bar{x}|$, é estatisticamente diferentes de zero; μ é o valor verdadeiro da grandeza que foi medida; \bar{x} é a média das determinações; σ é o desvio padrão.

Segundo Mc Farren e colaboradores⁽³²⁾, os métodos analíticos que dão um erro total inferior a 25% podem ser considerados excelentes e mesmo os que apresen

FIGURA IV.2 - Retas de Calibração Traçada com os Pontos Experimentais ($\bar{R}-K/K\eta; \bar{R}/K$)
 ($0,0053 \leq \eta \leq 13,4553$ ou $0,519 \leq \# \text{ } ^{235}\text{U} \leq 93$)



tam erro até 50% são aceitáveis. Baseado então, neste critério, é que se julgou os resultados obtidos para a razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ em amostras desconhecidas, quando determinados pelo método de análise por ativação e contagem de nêutrons retardados.

Os valores da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ determinados para as amostras-testes por meio da equação (II) e o correspondente "erro total" são apresentados na Tabela IV.5. Foram feitas seis medidas de cada amostra. Neste caso, foram feitas também medidas das amostras irradiadas em horários diferentes da irradiação dos padrões.

TABELA IV.5 - Valores da Razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ (η) Determinados para as Amostras-Testes Irradiadas Simultaneamente e Não Simultaneamente à Irradiação dos Padrões

Amostra	Irradiação	η Esperado (10^3)	η Experimental (10^3)	Desvio Padrão Relativo (%)	Erro Relati vo (%)	Erro Total (%)
Minério AIEA (*)	SI (**)	7,4	(7,6±0,48)	6,3	2,7	15,7
	N/SI		(7,8±0,50)	6,4	5,4	18,9
Padrão: 0,720 (Matriz SiO ₂)	SI	7,4	(7,8±0,47)	6,0	5,4	18,1
	N/SI		(7,9±0,51)	6,5	6,8	20,5
Padrão: 0,720 (Matriz Papel)	SI	7,4	(7,9±0,50)	6,3	6,8	20,3
Padrão: 3,046 (Matriz SiO ₂)	SI	31,8	(30,9±2,7)	8,7	2,8	19,7
	N/SI		(29,4±2,4)	8,2	7,5	22,9
Padrão: 3,046 (Matriz papel)	SI	31,8	(35,0±3,1)	8,9	10,1	29,6
	N/SI		(35,2±3,1)	8,8	10,7	30,3
Padrão: 20,013 (Matriz SiO ₂)	SI	253,4	(321,4±130,4)	40,6	26,8	129,8
	N/SI		(259,5±82,8)	31,9	2,4	67,2

(*) Minério identificado por: IAEA S-7, Pechblenda, Lote nº 43 com 0,527% de U₃O₈

(**) SI e N/SI, irradiação feita simultaneamente e não simultaneamente à irradiações dos padrões, respectivamente.

IV.3 - DISCUSSÃO

A ocorrência de erros da ordem de 5% para os pontos experimentais que definem as retas de calibração (Tabelas IV.2 e IV.4) é atribuída principalmente a erro decorrente da estatística de contagem. Outra fonte de erro com menor intensidade provém do fato de que conjuntos de medidas foram feitas em vários dias e, pequenas variações nos fluxos de nêutrons (têrmico-rápido) podem ocorrer de um dia para outro.

A impossibilidade de tornar mínimos esses erros (por exemplo da ordem de 0,5%) nas condições experimentais de que se dispunha é que limitou o método para a obtenção de resultados aceitáveis para amostras com baixo enriquecimento em ^{235}U . Para enriquecimentos maiores as medidas de R , fator de discriminação, não são suficientemente sensíveis para que sejam obtidos valores exatos de $(R-K/K\eta)$ e por conseguinte valores exatos de $n(N_{235}/N_{238})$.

Num reator têrmico, como é o caso do presente trabalho, a razão de fluxo de nêutrons têrmicos para fluxo de nêutrons rápidos favorece a obtenção de bons resultados para razões $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ em amostras empobrecidas ou com baixo enriquecimento.

Obteve-se no primeiro experimento em que foi usado filtro de cádmio resultado satisfatório para a razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ na faixa do urânio natural que é um resultado semelhante ao obtido por Cavallari e outros⁽⁸⁾, que construíram

uma reta de calibração com padrões de até 20% de enriquecimento em ^{235}U , usaram cádmio como filtro de nêutrons, e salientam a obtenção de bons resultados para o urânio empobrecido. No trabalho de Cavallari, dispunha-se de condições de fluxo de incidentes (fluxo rápido / fluxo térmico = 0,076) mais favorável para a discriminação entre os R comparada com a usada no presente trabalho (fluxo rápido / fluxo térmico = 0,367).

Ao analisar os pontos experimentais da Tabela IV.2 e, supondo que um conjunto de medidas feitas para uma amostra desconhecida apresentem erro da mesma ordem de grandeza que o desses pontos, pode-se prever que pelo critério de Mc Farren a equação (I), permite analisar amostras com resultados aceitáveis com enriquecimento de até 6% em ^{235}U .

Uma opção para aumentar a discriminação entre os R das amostras com diferentes enriquecimentos em ^{235}U é usar um filtro para nêutrons térmicos-epitérmicos mais eficiente. Foi então este o motivo de usar-se, no segundo experimento, o cádmio e o carbeto de boro como filtro de nêutrons e usar o novo suporte de amostra com maior probabilidade de termalização dos nêutrons.

Porém, como se pode observar pelos resultados obtidos, a melhora foi muito pequena. Ao aplicar o critério de Mc Farren, supondo que medidas feitas para uma amostra desconhecida apresentem a mesma ordem de grandeza dos pontos experimentais da Tabela IV.4, verifica-se que por meio da equação (II) pode-se obter resultados aceitáveis para a razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ em materiais que sejam enriquecidos em até 10% de ^{235}U .

É interessante ter as amostras na mesma geometria e tamanho que os padrões usados na construção da reta de calibração. A exata forma física do padrão e amostra parece não ser tão importante como se pode observar pelos resultados apresentados nas Tabelas IV.3 e IV.5, também porque o erro que decorreria deste fato seria desprezível frente a outros erros como os decorrentes da: estatística de contagem e da flutuação do fluxo de nêutrons incidentes.

A determinação da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ pode ser feita usando-se uma reta de calibração já construída, uma vez que não se notou diferenças significativas entre os resultados obtidos para as amostras-testes irradiadas simultaneamente à irradiação dos padrões e quando estas amostras foram irradiadas em horários diferentes da irradiação dos padrões. Isto vem a ser vantajoso, pois torna possível a obtenção do resultado em pouco tempo de trabalho, com a vantagem também do método ser não destrutivo e exigir o mínimo de manuseio da amostra.

Uma vez que se considera desprezível o efeito da forma física e o fato de usar uma reta de calibração já construída, para facilitar a interpretação do resultado geral da análise pode-se normalizar os resultados obtidos, mostrados na Tabela IV.5, com o valor esperado para cada razão isotópica. Neste caso então, a unidade é o indicador da concordância entre o valor determinado e o valor esperado, e o desvio padrão entre os valores normalizados pode ser considerado como uma medida da precisão do método. Para melhor visualização desta situação construiu-se a Tabela IV.6.

TABELA IV.6 - Razão Entre os Resultados Obtidos, Mostrados na Tabela IV.5, e os Valores Esperados

Matriz (SI ou N/SI)	% ^{235}U Examinada	Razão	Matriz (SI ou N/SI)	% ^{235}U Examinada	Razão
Minério (SI)	0,720	1,027	SiO_2 (SI)	3,046	0,972
Minério (N/SI)	0,720	1,054	SiO_2 (N/SI)	3,046	0,925
SiO_2 (SI)	0,720	1,054	Papel (SI)	3,046	1,105
SiO_2 (N/SI)	0,720	1,068	Papel (N/SI)	3,046	1,107
Papel (SI)	0,720	1,068	---	---	---

Média: 1,054

Média: 1,0263

Desvio Padrão: 0,0167

Desvio Padrão: 0,0918

Desvio Padrão

Desvio Padrão

Relativo : 1,59 %

Relativo : 8,94 %

Os valores apresentados na Tabela IV.6 confirmam boa exatidão e precisão do método para medidas da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ na faixa do urânio natural, sendo assim nas condições experimentais disponíveis. O método é capaz de determinar anomalias significativas na razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ em minérios de urânio, pode detectar com certeza o afastamento da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ da razão natural como o que aconteceu nas jazidas uraníferas em Oklo⁽²⁹⁾.

CAPÍTULO V

ANÁLISE NÃO DESTRUTIVA E SIMULTÂNEA DE URÂNIO NATURAL E TÓRIO

O método de análise não destrutiva e simultânea de urânio natural e tório pela contagem dos nêutrons retardados de fissão consiste em irradiar e contar consecutivamente amostra e padrões, submetidos a fluxos de nêutrons com espectros de energias diferentes. Conforme foi mencionado no Capítulo II, a energia do nêutron incidente é variada envolvendo ou não a amostra em filtro de nêutrons para ser irradiada.

Neste Capítulo, descreve-se o procedimento experimental usado no desenvolvimento do método, apresentam-se os resultados obtidos e uma discussão sobre o desempenho do método.

V.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

V.1.1. Preparação dos Padrões de Urânio Natural e de Tório

A preparação dos padrões foi feita pipetando-se, por meio de micropipetas, volumes adequados de soluções padrões de urânio de abundância isotópica natural ou de tório de concentração bem estabelecida sobre papel filtro Whatman nº 41 de aproximadamente $1,0 \text{ cm}^2$ de área, secando a seguir sob lâmpada de raios infravermelhos. Os padrões assim preparados foram colocados em envelopes de polietileno, livres de contaminação de elementos que possam sofrer fissão com nêutrons.

A solução padrão de urânio foi preparada a partir de aproximadamente 100 miligramas de U_3O_8 de abundância isotópica natural (0,720%), certificada pelo NBS, e previamente calcinado por uma hora a $800^{\circ}C$. A dissolução do U_3O_8 foi feita com cerca de 4 mililitros de HNO_3 (1:1). Em seguida, a solução resultante foi levada à secura e o resíduo foi retomado em HNO_3 0,07M.

A solução padrão de tório foi preparada a partir de aproximadamente 150 miligramas de ThO_2 espectroscopicamente puro procedente da Johnson Matthey. A dissolução do ThO_2 foi feita com HNO_3 concentrado e gotas de HF a quente. Repetia-se esse procedimento até completa dissolução e retomava-se o resíduo, não completamente seco, em HNO_3 0,3M.

V.1.2. Determinação do Branco

O valor da contagem correspondente ao branco era a média aritmética dos valores de contagem obtidos para cada um dos recipientes de irradiação que continham a amostra e para cada um dos recipientes que continham o padrão. Por esse motivo era importante que os recipientes de irradiação utilizados fossem confeccionados do mesmo material e pertencessem à mesma partida.

Para avaliação dos limites de detecção, de garantia de pureza e de determinação do método para o urânio e tório fizeram-se 40 medidas do branco, nas condições usadas para análise.

V.1.3. Avaliação da Sensibilidade do Método, Usando o Sistema de Irradiação e Contagem de Nêutrons Retardados de Fissão

Segundo Kaiser⁽²³⁾, em todos os campos da ciência e tecnologia define-se sensibilidade como sendo um quociente diferencial dado pela declividade de uma curva característica. No presente caso, a sensibilidade é definida por meio da função de calibração analítica: $x=f(c)$, onde x é o valor de contagem em nêutrons retardados medido, quando uma massa de nuclídeo físsil, (c) é submetida a um fluxo de nêutrons.

Para avaliar a sensibilidade do método, no caso do urânio, irradiaram-se massas de urânio natural que variaram de 0,02 a 1,5 miligramas e, no caso do tório irradiaram-se massas de tório que variaram de 0,1 a 10 miligramas e mediu-se a taxa de contagem em nêutrons retardados nas condições de análise.

Para Binney⁽⁶⁾, uma maneira de melhorar a sensibilidade é fazer a irradiação em ciclos. Um ciclo corresponde, no caso, a uma etapa de: irradiação, resfriamento e contagem. A irradiação em ciclos é a repetição consecutiva dessa etapa, acumulando-se as contagens obtidas nos vários ciclos. Desta forma, um valor de contagem mais alto reflete-se num menor erro de estatística de contagem. Por outro lado podem-se somar erros decorrentes da variação de fluxos de nêutrons incidentes, entre uma ir

CAP.V

radiação e outra, e erros na cronometragem dos tempos de irradiação, resfriamento e contagem que vão implicar numa variação na fração de nêutrons retardados emitidos por cada grupo e na constante de decaimento dos vários grupos de nêutrons retardados.

Devido às condições experimentais de que se dispunha, avaliou-se a sensibilidade do sistema somente quando se faz dois e três ciclos de irradiação.

A irradiação em ciclos, no presente trabalho, é a alternativa usada para se conseguir melhores resultados de análise nos casos de amostras com baixos teores de urânio e tório.

V.1.4. Medida da Precisão dos Coeficientes A_{i1}

A importância de uma avaliação da variação que os coeficientes A_{i1} (Capítulo II) podem sofrer, devido à instabilidade do fluxo de nêutrons incidentes está em verificar a possibilidade de fazer medidas dos padrões a cada n medidas da amostra, o que favorece muito o método para aplicações rotineiras, as quais visam rapidez dos resultados.

As medidas foram feitas a cada 40 minutos aproximadamente, irradiando-se e contando sempre os mesmos padrões de urânio natural (0,873 mg) e padrões de tório (9,63 mg) envoltos e não envoltos em folhas de cádmio. Foram usados sempre os mesmos padrões para evitar a contri

buição de erros decorrentes da sua preparação. Este procedimento foi repetido durante mais ou menos 7 horas, que é o período diário de funcionamento do reator.

V.1.5. Avaliação da Interferência Mútua do Urânio e do Tório na Análise Simultânea Desses Dois Elementos

Como o ^{232}Th sofre fissão somente com nêutrons rápidos e a sua secção de choque para fissão é bem mais baixa que a do ^{235}U , as determinações de tório na presença de urânio ficam muito prejudicadas e tornam-se, algumas vezes, inviáveis o que não ocorre com as determinações de urânio na presença de tório.

Sendo assim, foi programado um experimento com amostras artificiais, contendo proporções diferentes de urânio e tório para verificar a precisão e exatidão dos resultados da análise simultânea desses elementos. Fizem-se no mínimo quatro análises de cada amostra artificial preparada distintamente.

Fez-se a preparação das amostras artificiais colocando volumes definidos das soluções padrões de urânio natural e tório sobre papel de filtro Whatman nº 41, de aproximadamente $1,2\text{ cm}^2$ de área e secando, a seguir, sob lâmpada de raios infravermelhos.

A coleta dos dados para a análise foi feita irradiando-se e contando-se sucessivamente a amostra envol

ta em folha de cádmio e adotando-se, em seguida, o mesmo procedimento para os padrões.

V.1.6. Análise Não Destrutiva e Simultânea de Urânio Natural e Tório em Amostras Reais

Verificou-se a validade do método analisando dois grupos de amostras reais, nas quais a porcentagem de tório é maior que a porcentagem de urânio.

As amostras do primeiro grupo, identificadas como: Monazita, Monazita tipo rocha com baixo teor de tório e Concentrado de Tório (Torta II) foram cedidas pela Nuclemon e as amostras do segundo grupo, identificadas como: S-14; S-15 e S-16 (minérios de tório) foram fornecidas pela Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) dentro de um programa de intercomparação internacional de resultados de análises de urânio e tório para essas amostras.

Nas amostras do segundo grupo foi determinado o teor de umidade, colocando-se massas em torno de um grama, na estufa por 24 horas a 105°C, conforme solicitação da própria AIEA.

As amostras pulverizadas foram pesadas em envelopes de polietileno e a massa das amostras variava entre 50 e 450 miligramas. Pesavam-se duas massas idênticas, uma para ser irradiada sob o fluxo total de nêutrons

incidentes e outra consecutivamente para ser irradiada sob fluxo de nêutrons epitérmicos e rápidos.

Para a obtenção de bons resultados é importante a sequência de irradiação e contagem que foi adotada, isto é: irradiação e contagem da amostra não envolta em filtro de nêutrons-irradiação e contagem da amostra envolta em filtro de nêutrons, com o objetivo de tornar mínimo o erro decorrente da instabilidade do fluxo de nêutrons incidentes.

V.2. RESULTADOS

V.2.1. Sensibilidade do Método Usando o Sistema de Irradiação e Contagem de Nêutrons Retardados de Fissão

Os dados obtidos, quando se procedeu segundo o ítem V.1.3, encontram-se nas Tabelas V.1 e V.2. Aos dados de cada uma destas tabelas aplicou-se o método dos mínimos quadrados para a obtenção da função que melhor se ajustasse aos pontos experimentais. Esta função é a função de calibração analítica que define a sensibilidade do sistema para medir a concentração de urânio natural ou a concentração de tório.

TABELA V.1 - Medidas das Contagens Obtidas Quando se Irradiam Diferentes Massas de Urânio Natural, nas Condições de Análise.

Massa de Urânio (mg)	Contagens/Minuto
0	44
0,021	882
0,075	2901
0,103	4155
0,113	4412
0,195	7963
0,218	8363
0,389	15382
0,436	16938
0,778	33582
0,854	37789
0,873	36904
1,505	64675

Limite Inferior de Discriminação: 2,5 Volts

TABELA V.2 - Medidas das Contagens Obtidas Quando se Irradiam Diferentes Massas de Tório, nas Condições de Análise.

Tório (mg)	Contagens/Minuto
0,100	35
0,496	212
2,481	1173
4,963	2323
9,925	5180

Limite Inferior de Discriminação: 7,5 Volts

A partir dos dados da Tabela V.1 foi calculada a função de calibração analítica para o urânio natural. Obteve-se a seguinte função:

$$x = 43,4 C - 539,8 \quad (I)$$

donde se tem que a sensibilidade para o urânio é 43,4 contagens/ μ g de urânio natural. O coeficiente de correlação calculado foi: 0,9993, indicando que existe linearidade no intervalo examinado.

Igualmente, para o tório, a partir dos dados da Tabela V.2 calculou-se a função de calibração analítica, obtendo-se a seguinte função:

$$x = 0,52 C - 89,1 \quad (II)$$

desta tem-se que a sensibilidade do sistema para o tório é 0,52 contagens/ μ g de tório. O coeficiente de correlação calculado foi: 0,9987, indicando a existência de linearidade no intervalo examinado.

Tanto no caso do urânio como no do tório, o teste $t^{(38)}$ aplicado ao valor da ordenada na origem ($a = -539,8$ e $a = -89,1$, respectivamente) mostrou que, num nível de confiança de 0,95 o valor da ordenada pode ser considerado, estatisticamente, como sendo zero, indicando ausência de erro sistemático.

No caso das irradiações em ciclos (2 e 3 ciclos) o valor encontrado para a sensibilidade foi aproximada

mente duas e três vezes, respectivamente, o valor de sensibilidade para um único ciclo. Com os dados experimentais calcularam-se esses valores, e os resultados encontram-se na Tabela V.3.

TABELA V.3 - Valores de Sensibilidade para Urânio Natural e Tório Obtidos na Irradiação em Ciclos

Valores Calculados	Urânio	Urânio	Tório	Tório
	(2 ciclos)	(3 ciclos)	(2 ciclos)	(3 ciclos)
Sensibilidade (Contagens/ μ g)	86,7	117,2	1,06	1,51
Coefficiente de Correção-r	0,999	0,999	0,998	0,999

O intervalo medido para o segundo ciclo foi entre: 20 e 870 mg para o urânio; 0,100 e 10 mg para o tório e, para o terceiro ciclo foi de: 20 a 440 mg para o urânio; 0,100 e 10 mg para o tório.

O teste $t^{(38)}$ aplicado, em todos os casos, ao valor da ordenada na origem, indicou que esse valor pode ser considerado igual a zero num nível de confiança de 0,95, mostrando a inexistência de erro sistemático.

V.2.2. Limite de Detecção, Limite de Garantia de Pureza e Limite de Determinação do Método para a Análise de Urânio e Tório

Kaiser⁽²³⁾, relaciona o conceito de limite de

detecção ao problema da "razão: sinal-ruído" que, aplicada à química analítica, o sinal analítico seria o valor de \underline{x} medido. O valor medido sempre estará acrescido do ruído que no caso particular do presente trabalho seria proveniente, principalmente, do ruído eletrônico do amplificador e de constituintes do envoltório de amostras. A intensidade deste ruído e o seu efeito sobre a medida \underline{x} podem ser conhecidos somente em termos estatísticos. Assim, devem ser conhecidos a média e o desvio padrão dessas flutuações não controladas que constituem no caso o "ruído analítico". O conhecimento dessas flutuações foi obtido por meio de medidas do branco, realizados conforme descrição do Ítem V.1.2.

O valor médio encontrado para 40 medidas do branco foi: $\bar{x}_B = 44$ contagens e, o desvio padrão dessas medidas: $s_B = 6,5$ contagens.

Considerando que a medida \bar{x}_B envolve contagem e esta seguindo a distribuição do Poisson o s_B pode ser considerado aproximadamente igual a $\sqrt{\bar{x}_B}$ ou seja $s_B = 6,6$ contagens.

Para que um valor medido \underline{x} seja aceito como um sinal autêntico do elemento de interesse que se quer analisar Kaiser⁽²³⁾ estabeleceu um critério no qual, um sinal analítico x_L será aceito quando o seu valor estiver acima do valor do branco (\bar{x}_B) k vezes o desvio padrão do branco, ou seja:

$$x_L = \bar{x}_B + k \cdot s_B$$

Neste caso, assumiu-se o valor de $k = 3$ porque assim espera-se que, num nível de confiança de 95%, o valor de x_L seja tomado como um valor verdadeiro do elemento que se deseja medir.

Tendo-se o valor de x_L obtêm-se a massa mínima detectável do elemento (m_L) em questão, por meio da relação:

$$m_L = (x_L - \bar{x}_B) / S$$

onde S é a sensibilidade do método para o elemento de interesse. Considerando que $s_B = \sqrt{\bar{x}_B}$ o critério de Kaiser coincide com o proposto por Binney e Scherpeiz⁽⁶⁾ para calcular a massa mínima detectável; e sendo assim a irradiação em ciclos melhora o limite de detecção.

A partir da massa mínima detectável, calcularam-se os limites de detecção correspondente ao urânio natural e tório, em termos de concentração, admitindo-se que a massa de amostra geológica usada no arranjo de irradiação desenvolvido seja no máximo de 1,5 gramas.

Os valores para a massa mínima detectável e o correspondente limite de detecção em termos de concentração para o urânio natural e tório encontram-se nas Tabelas V.4.

TABELA V.4 - Massa Mínima Detectável e Limite de Detecção em Termos de Concentração para o Urânio Natural e Tório no Sistema de Irradiação e Contagem Utilizado

V.4.A. Amostra Contendo Somente Urânio Natural como Elemento Fissionável

Nº de Ciclos	Massa Mínima Detectável de U Natural (µg)	Limite de Detecção para U Natural em Termos de Concentração (ppm)
1	0,46	0,31
2	0,33	0,22
3	0,29	0,20

V.4.B. Amostra Contendo Somente Tório como Elemento Fissionável

Nº de Ciclos	Massa Mínima Detectável de Tório (µg)	Limite de Detecção para Tório em Termos de Concentração (ppm)
1	38	25
2	27	18
3	23	15

Para o caso em que a amostra contém urânio e tório

rio como elementos fissionáveis espera-se um limite de detecção maior para o elemento, que irá variar com a relação entre as quantidades dos dois elementos.

Além do limite de detecção pode-se considerar o "limite de garantia de pureza" para o elemento.

Supondo a amostra como sendo homogênea o valor numérico mínimo do sinal analítico (x_G) que garante a presença do elemento de interesse foi definido por Kaiser (23) como:

$$x_G = \bar{x}_B + 6 s_B$$

Sendo assim o limite de garantia de pureza para o urânio ou para o tório será o dobro do limite de detecção.

Segundo Long e Winefordner (31) o valor numérico mínimo do "sinal analítico" (x_D) que define se o elemento pode ser determinado com um certo grau de precisão é dado por:

$$x_D = k_D s_B$$

onde: k_D é um fator de confiança que é definido pelo inverso do valor do desvio padrão relativo (s_B/\bar{x}_B). A partir do valor de x_D e considerando, no presente trabalho, um desvio padrão relativo máximo de 10%, portanto $k_D=10$, calcularam-se a massa mínima determinável e o limite de determinação em termos de concentração para o urânio e tório. Para o cálculo admitiu-se que a massa de amostra

geológica usada no arranjo de irradiação desenvolvido se ja no máximo de 1,5 gramas. Nas Tabelas V.5.A e V.5.B en contram-se os valores calculados para a massa mínima de terminável e o correspondente limite de determinação em termos de concentração, para o urânio natural e tório, res pectivamente.

TABELA V.5.A - Massa Mínima Determinável e Limite de Determi nação em Termos de Concentração para o Urânio Natural, no Sistema de Irradiação e Contagem Utilizado

Nº de Ciclos	Massa Mínima Deter minável de Urânio Natural (μg)	Limite de Determina ção para U Natural em Termos de Concentra ção (ppm)
1	1,5	1,0
2	1,1	0,72
3	0,98	0,65

TABELA V.5.B - Massa Mínima Determinável e Limite de Determinação em Termos de Concentração para o Tório, no Sistema de Irradiação e Contagem Utilizado

Nº de Ciclos	Massa Mínima Determinável de Tório (µg)	Limite de Determinação para Tório em Termos de Concentração (ppm)
1	127	85
2	89	59
3	76	51

V.2.3. Análise da Precisão dos Coeficientes A_{11}

A instabilidade do fluxo de nêutrons do reator reflete-se diretamente nas medidas dos coeficientes A_{11} (Capítulo II), obtidos a partir de irradiações e contagens de padrões de urânio natural e tório. Um dos meios de satisfazer um dos objetivos da aplicação do método, que é obter rapidamente os resultados, é fazer um número mínimo de medidas de A_{11} . Para se avaliar qual seja este número mínimo, fizeram-se medidas para a obtenção do coeficiente A_{11} , conforme descrição do item V.1.4. Os resultados obtidos para os coeficientes A_{11} encontram-se na Tabela V.6. Por meio da observação desses resultados e do desvio padrão de cada conjunto, é possível prever a contribuição do erro na medida do coeficiente A_{11} , na precisão final das análises.

TABELA V.6 - Coeficientes A_{11} Obtidos a cada 40 Minutos Durante um Período de Sete Horas

Urânio $A_{1,1}$ (cpm/ μ g) (fluxo total)	Urânio $A_{1,2}$ (cpm/ μ g) (fluxo epitérmico e rápido)	Tório $A_{2,1}$ (cpm/ μ g) (fluxo total)	Tório $A_{2,2}$ (cpm/ μ g) (fluxo epitérmico e rápido)
45,72	2,46	0,57	0,55
42,14	2,41	0,59	0,56
42,87	2,43	0,62	0,58
41,53	2,47	0,60	0,57
41,67	2,44	0,61	0,58
41,46	2,47	0,61	0,58
41,48	2,58	0,61	0,58
41,66	2,62	0,62	0,60
42,88	2,54	0,63	0,59
41,68	2,67	0,62	0,56
Média: 42,28	2,51	0,61	0,58
Desvio Padrão: 1,28	0,09	0,02	0,02
Desvio Padrão Relati vo : 3,03%	3,53%	2,89%	2,76%

Límite Inferior de Discriminação: 2,5 Volts.

V.2.4. Precisão e Exatidão do Método para a Análise Simultânea de Urânio e de Tório Avaliadas por Meio de Análises de Amostras Simuladas

Em um procedimento simulado de análise ou mesmo no caso de uma análise de amostras reais, a precisão depende de muitos fatores como: estatística de contagem, falta de reprodutibilidade na preparação das amostras e dos padrões, variação no fluxo de nêutrons incidentes e outros que contribuem para o erro total final. Quando se faz um número de medidas repetidas de diferentes alíquotas, esses erros chegam a se compensar. Para se ter então uma noção mais realista da precisão das análises, e de como diferentes proporções de urânio e de tório podem alterar o resultado das análises desses elementos, foram feitas medidas de amostras simuladas, conforme foi descrito no ítem V.1.5.

As Tabelas V.7.A e V.7.B mostram os desvios padrões relativos e os erros relativos obtidos, em cada caso, para quatro amostras simuladas distintas, mas com mesma proporção de urânio e de tório.

Nos casos em que o tório é indeterminado ou que a sua determinação apresenta um erro muito alto, há necessidade de uma análise destrutiva com separação química do tório de urânio, conforme será descrito no Capítulo VI.

TABELA V.7.A - Estimativa da Precisão e Exatidão do Método para a Análise de Urânio em Presença de Tório

Urânio (μg)	Tório (μg)		
	250	500	5000
	DESVIO PADRÃO RELATIVO (%) - ERRO RELATIVO (%)		
10	4,3 - 1,3 (*)	1,7 - 1,0 (*)	14,5 - 3,9 (*)
250	0,7 - 0,9 (*)	2,4 - 1,4	1,3 - 2,4
500	2,0 - 1,1	1,1 - 4,8	2,6 - 2,2
1000	1,0 - 0,06	2,9 - 0,4	1,3 - 1,3
10000	---	---	1,2 - 0,6

(*) Resultado obtido com três ciclos de irradiação e contagem

Obs.: Cálculos feitos a partir de 4 análises paralelas, em 13 amostras artificiais que contêm urânio e tório em proporções variáveis.

TABELA V.7.B - Estimativa da Precisão e da Exatidão do Método para a Análise de Tório na Presença de Urânio

Tório	Urânio (g)				
	10	250	500	1000	10000
	DESVIO PADRÃO RELATIVO (%) - ERRO RELATIVO (%)				
250	5,6-10,3 (*)	9,8-15,5 (*)	22,3-24,6 (*)	26,1-82,2 (**)	
500	7,6- 8,3	22,4-33,7	23,1- 5,2	19,7- 8,2 (*) (**)	
5000	2,8- 2,2	2,8- 2,2	3,1- 2,7	5,6- 6,0 (**)	

(*) Resultado obtido com três ciclos de irradiação e contagem;

(**) Não foi possível determinar o tório, por causa da alta atividade do urânio.

Obs.: Cálculos feitos a partir de 4 análises paralelas, em 15 amostras artificiais que contêm urânio e tório em proporções variáveis.

V.2.5. Resultados das Análises Não Destrutiva e Simultânea de Urânio Natural e Tório em Algumas Amostras de Minérios

Os dados para os dois grupos de amostras analisadas foram obtidos conforme procedimento descrito no item V.1.6. Com os dados calcularam-se as massas: m_1 (Capítulo II) correspondentes à massa do urânio e à massa do tório existentes na amostra. Conhecendo-se a massa da amostra, determinou-se então a concentração do elemento.

Depois de obtidos no mínimo seis resultados para cada elemento analisado, determinou-se a média e o desvio padrão. No caso das amostras do segundo grupo (S-14; S-15 e S-16) determinou-se o erro em relação ao valor certificado fornecido pela AIEA, para assim ter noção da exatidão do método. No Apêndice II foi reproduzida a Tabela dos valores recomendados pela AIEA com um grau de confiança de 95% e também, o valor certificado.

Nas Tabelas V.8 e V.9 apresentam-se os resultados obtidos para as amostras analisadas respectivamente, do primeiro e segundo grupo.

Cada conjunto de resultados foi submetido ao "Teste F"⁽³⁸⁾, e todos mostraram ser homogêneos dentro de um nível de significância de 0,05.

TABELA V.8 - Resultados das Análises das Amostras do Primeiro Grupo

Tipo de Amostra Nº da Análise	MONAZITA		MONAZITA Tipo Rocha com baixo teor de Th		CONCENTRADO DE TÓRIO (Torta II)	
	U ₃ O ₈ (%)	ThO ₂ (%)	U ₃ O ₈ (%)	ThO ₂ (%)	U ₃ O ₈ (%)	ThO ₂ (%)
1	0,152	5,71	0,038	1,30	1,86	43,5
2	0,153	5,78	0,039	1,25	1,83	44,1
3	0,155	5,48	0,041	1,19	1,87	42,7
4	0,152	5,55	0,039	(*)	1,96	45,4
5	0,153	5,59	0,040	1,18	1,94	42,9
6	0,161	5,64	0,038	1,33	1,84	43,9
7	,145	5,90	0,041	1,26	1,82	43,3
8	0,156	5,78	0,042	1,24	1,82	42,1
9	0,157	5,61	0,037	1,21	1,85	45,4
10	---	--	0,040	1,19	1,88	42,7
Média	0,153	5,67	0,040	1,24	1,87	43,6
Desvio Padrão	0,0048	0,132	0,0017	0,052	0,048	1,12
Desvio Padrão Relativo (%)	3,13	2,33	4,17	4,19	2,57	2,57

(*) Resultado eliminado pelo "Teste R".

TABELA V.9 - Resultados das Análises do Segundo Grupo

Tipo de Amostra	S-14		S-15		S-16	
	U (ppm)	Th (%)	U (ppm)	Th (%)	U (ppm)	Th (%)
Análise nº 1	26	0,060	80	0,339	436	1,80
2	25	0,068	84	0,369	433	1,69
3	29	0,079	83	0,384	429	1,76
4	24	0,061	76	0,374	435	1,75
5	27	0,071	78	0,387	439	1,62
6	27	0,063	76	0,381	425	1,61
Média	26	0,067	80	0,372	433	1,71
Desvio Padrão	1,8	0,0072	3,50	0,018	5,08	0,078
Desvio Padrão Relativo (%)	6,9	10,80	4,37	4,74	1,17	3,98
Erro Relativo (%)	10,34	9,84	5,88	2,48	2,70	1,79

V.3. DISCUSSÃO

Como já foi mencionado, o método de contagem de

nêutrons retardados para a determinação do teor de urânio ou de tório em diferentes materiais apresenta a vantagem de ser rápido e, por ser livre de interferências da matriz, ele é não destrutivo. Em resumo, a precisão e a exatidão dos resultados das análises realizadas por esse método estão sujeitos a uma série de erros, devidos aos seguintes fatores:

- a) preparação das amostras e dos padrões;
- b) falta de reprodutibilidade na colocação da amostra numa determinada posição dentro do recipiente de irradiação e na posição dos recipientes de irradiação em relação ao núcleo do reator;
- c) instabilidade do fluxo de nêutrons incidentes;
- d) medida dos tempos de irradiação, resfriamento e contagem;
- e) altas taxas de contagem devidas a perdas de contagem por coincidência;
- f) baixas taxas de contagem que implicam em má estatística de contagem.

Para o melhor desempenho do método, procedeu-se de modo que esses erros tivessem uma contribuição mínima no resultado final das análises.

As amostras requerem o mínimo de manuseio para o seu preparo, bastando apenas ser pesadas numa balança analí-

tica e como as massas variam de 50 a 1500 miligramas, o erro máximo esperado na pesagem é de cerca de 0,03%. Os padrões , quando são utilizados minérios padrões certificados, também são apenas pesados. Quando são utilizadas soluções padrões, estas são preparadas com toda precisão e transferidas para a matriz (papel de filtro) por meio de micropipetas, incorrendo-se em um erro mínimo.

Como as amostras eram pequenas, o efeito decorrente da diferença de forma física da amostra e padrão e da composição da matriz da amostra e padrão era desprezível. Por esse motivo, quando não se dispunha de minérios padrões, usava-se como matriz para o padrão o papel de filtro ao invés da sílica gel, por maior facilidade de preparação. Da mesma forma, para poupar tempo, usaram-se apenas as cápsulas de cádmio como filtro de nêutrons, visto que a combinação do cádmio e carbeto de boro não trazia melhora apreciável nos resultados que justificasse seu uso. A operação com o filtro de nêutrons se tornaria mais prática ainda se fosse instalado permanentemente na posição de irradiação um tubo adicional circundado por uma quantidade de cádmio suficiente para blindar os nêutrons térmicos, como usada no trabalho de Smit⁽⁴⁵⁾. Porém, para as condições de reator que se dispunham para o presente trabalho não foi possível a instalação desse terminal.

Uma outra vantagem do método é que um mesmo padrão pode ser usado várias vezes, visto que a fração de urânio ou de tório que é consumida pela reação de fissão em cada irradiação é muito pequena, comparada com o total desses elemen

tos e também pelo rápido decaimento dos nêutrons retardados.

A colocação da amostra dentro do recipiente de irradiação foi reprodutível, pois as amostras eram fixadas num suporte de polietileno como já mencionado; apenas não era possível assegurar exatamente a mesma posição do recipiente de irradiação em relação ao núcleo do reator.

O efeito da instabilidade do fluxo de nêutrons incidentes pode ser avaliada por meio das medidas dos coeficientes A_{i1} obtidos nos experimentos feitos com massas de urânio e de tório que levaram a um erro de estatística de contagem bem baixo (0,5 a 2%). Pelo valor do desvio padrão relativo dos coeficientes A_{i1} pode-se deduzir então que o erro esperado devido a instabilidade do fluxo de nêutrons incidentes é da ordem de 3%. Tendo em vista a boa precisão obtida para as medidas de A_{i1} , achou-se razoável, em análises de rotina, irradiar um padrão a cada 30 minutos aproximadamente, o que corresponde a irradiar um padrão a cada 15 amostras, quando se está trabalhando com um único ciclo de irradiação, ou um padrão a cada 5 amostras quando se está trabalhando com três ciclos de irradiação.

Pode-se considerar desprezível também o erro devido à variação de fluxo dentro do recipiente de irradiação, uma vez que se usaram amostras pequenas e delgadas.

Pode-se assegurar que o erro nas medidas dos tempo de irradiação e contagem é desprezível pois os "timers" utilizados para esse fim eram acionados automaticamente. Já no

caso do tempo de resfriamento, o "timer" era acionado manualmente, ao término da irradiação; por esse motivo admite-se a presença de um erro pequeno (no máximo 1%) na medida do tempo de resfriamento. Uma maneira de eliminar este erro é tornar automático também o funcionamento deste "timer".

Os erros devidos a perdas de contagem por coincidência como consequências de taxas de contagem elevadas sempre foram evitados. Os erros decorrentes de baixas taxas de contagem, mesmo com irradiações em ciclos, não podem ser evitados quando os teores de urânio ou de tório na amostra são muito baixos; neste caso, a maior contribuição para o erro da análise é a decorrente da estatística de contagem. Um aumento do fluxo de nêutrons incidentes ou um novo recipiente de irradiação com maior capacidade de amostra são alternativas que podem melhorar a precisão das análises.

Um outro detalhe imprescindível para a obtenção de um bom resultado para o teor de urânio é que a composição isotópica do urânio existente na amostra seja constante e igual a do padrão.

Com base nessas considerações, uma análise dos resultados obtidos para as amostras reais permite concluir que: para as amostras do primeiro grupo (Tabela V.8), por apresentam alto teor de urânio ou de tório, a precisão obtida foi dentro daquela esperada, deduzida da determinação dos coeficientes A_{11} ; neste caso, a contribuição do erro devido à estatística de contagem não foi preponderante. Já no caso das amostras

do segundo grupo (Tabela V.9) obteve-se para a amostra S-14, menos rica em urânio e tório, um erro maior de precisão, devido provavelmente, ao baixo valor de contagem obtido para esta amostra. Deve-se ressaltar que, na ocasião da realização dessas análises, a massa máxima de amostra usada no sistema era de 500 miligramas. Foi depois disso que se construíram recipientes com capacidade para 1500 miligramas de amostra.

Os resultados obtidos para as amostras do segundo grupo participaram de um programa de intercomparação de resultados de análises promovido pela AIEA. Como esses resultados estão compreendidos dentro do intervalo de concentração recomendado pela AIEA, conclui-se que o método de contagem de nêutrons retardados, desenvolvido para a análise simultânea e não destrutiva de urânio e tório, é válido e apresenta uma exactidão tão boa quanto a de outros métodos analíticos comumente empregados para a análise desses elementos.

CAPÍTULO VI

ANÁLISE DESTRUTIVA DE TÓRIO EM MATERIAIS QUE CONTÊM URÂNIO E

TÓRIO

Para os casos em que, com o sistema de irradiação, detecção e contagem de nêutrons retardados usado não era possível a determinação instrumental do tório devido à proporção de urânio existente na amostra, optou-se pela dissolução da amostra e separação do tório, pré-irradiação.

O método que se adotou para a separação quantitativa do tório é uma adaptação do método desenvolvido por Korkisch⁽²⁶⁾ para a separação de tório e urânio. Este método consiste em separar o tório de muitos elementos, com exceção do bário, chumbo, bismuto e lantanídeos, por meio da adsorção do complexo nitrato de tório negativamente carregado ($Th(NO_3)_6^{2-}$) numa resina aniônica fortemente básica (Dowex 1-X8, forma nitrato) de uma solução contendo 90% de metanol e 10% de HNO_3 5M. Nestas condições, o coeficiente de distribuição para o Th(IV) é $1,25 \times 10^4$ e o coeficiente de distribuição para U(VI) é $3,3 \times 10^1$.

A seguir, descreve-se o procedimento experimental adotado para separação do urânio e tório e posterior determinação do tório, pela contagem dos nêutrons retardados de fissão. Apresentam-se também os resultados obtidos e uma discussão sobre o desempenho do método

VI.1. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL (*)VI.1.1. Tratamento da Resina e Preparação da Coluna

A resina aniônica utilizada foi a Bio-Rad Ag 1-X4, 200-400 mesh, originalmente na forma cloreto. Uma massa de aproximadamente 20 gramas da resina original, foi condicionada para a forma nitrato. Inicialmente deixou-se a resina imersa em água destilada num copo, para a eliminação dos finos, em seguida transferiu-se a resina para uma coluna de aproximadamente 1,2 cm de diâmetro e percolou-se pela coluna HNO_3 5M até que se constatasse a ausência de íons cloretos no efluente. O teste de constatação dos íons cloretos foi feito adicionando-se a um pequeno volume do efluente algumas gotas de solução de AgNO_3 . Essa porção de resina condicionada na forma nitrato foi o que se constituiu no estoque para a realização dos experimento

Para garantir a recuperação do tório da solução preparava-se duas colunas, cada uma possuindo 0,4 cm de diâmetro e 0,3 mililitros de resina úmida e acoplava-se uma à outra de tal modo que a solução efluente da primeira fosse percolada simultaneamente na segunda coluna. A segunda coluna era adaptada a um frasco kitasato, para se ter a possibilidade de usar vácuo, durante a per

(*) Os reagentes utilizados nos experimentos foram todos de grau analítico.

colação, quando se fizesse necessário, visto que a vazão da solução não era crítica, porque o coeficiente de distribuição do tório é extremamente alto.

Antes de percolar a solução-amostra, percolava-se por cada uma das colunas cerca de 15 mililitros de solução: metanol - HNO_3 5M nas proporções de 9:1.

VI.1.2. Preparação da Amostra para Percolação na Coluna

Para não perder demasiadamente a característica de rapidez da técnica de contagem de nêutrons retardados de fissão, não se pretendeu dissolver completamente o material geológico utilizado nos experimentos. As amostras de rochas eram apenas atacadas com solução de HNO_3 concentrado: HF concentrado nas proporções de 1:1 para solubilizar o tório e a solução final era levada à secura. O resíduo era retomado num volume mínimo de HNO_3 concentrado e a solução resultante centrifugada. A seguir, o sobrenadante era levado à secura para eliminação do HNO_3 , e o resíduo da centrifugação, que basicamente era composto de sílica, era lavado várias vezes com solução de HNO_3 5M contendo cerca de 2 gramas de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Procedente da Carlo Erba), numa temperatura de 70°C ' aproximadamente. Nesta etapa, o alumínio complexa com os íons fluoretos, que possam existir, evitando a formação do complexo: $|(\text{ThFH})^+\text{NO}_3^-|$ que não seria retido pela resina aniônica.

A cada lavagem era feita uma centrifugação, sen

do que o sobrenadante dessa centrifugação era adicionado ao copo que continha o primeiro sobrenadante. Ao volume final de solução sobrenadante era adicionado nove vezes o mesmo volume de metanol; e esta se constituia então, na solução amostra pronta para ser percolada pela coluna, já condicionada com metanol-HNO₃ 5M, nas proporções de 9:1.

VI.1.3. Percolação da Solução-Amostra. Separação e Análise do Tório

A solução-amostra era percolada numa vazão aproximada de um mililitro por minuto. Após a percolação da solução de alimentação, a coluna era lavada com cerca de 10 mililitros de solução: metanol-HNO₃ 5M nas proporções de 9:1 e, em seguida a resina contida em cada coluna era transferida quantitativamente, cada porção para um envelope de polietileno com a ajuda de vácuo. Nessa embalagem a resina contendo o tório era irradiada e contada nas condições convencionais de análise. Por existir possibilidade de ter sido retida uma pequena parte do urânio, eram feitas irradiações com a amostra envolta e não envolta em folhas de cádmio.

Para tornar mínimo o erro decorrente da estatística de contagem faziam-se irradiações em ciclos, para a resina proveniente da segunda coluna porque esta deveria conter uma proporção pequena de tório.

VI.1.4. Experimentos Preliminares. Análise de "Amostras Artificiais"

Fizeram-se três experimentos de separação do tório de soluções simuladas onde a solução metanol-HNO₃ 5M nas proporções de 9:1 foram adicionadas 10 miligramas de urânio e 4,96 miligramas de tório e procedeu-se à separação do tório conforme o item VI.1.3.

Para verificar se o tório era quantitativamente separado do urânio, pelo método proposto, quando se tem para analisar um minério, tomou-se 500 miligramas de um minério procedente da mina de apatita de Jacupiranga, Estado de São Paulo, em que não foram detectadas a presença de urânio e tório por métodos convencionais de análise por ativação e adicionaram-se: 10 miligramas de urânio e 4,96 miligramas de tório procedendo-se à dissolução do minério e à separação do tório, conforme itens: VI.1.2 e VI.1.3. As quantidades de urânio e tório adicionadas o foram propositalmente: para o caso do urânio com o fim de constatar a seletividade do método em relação ao tório; no caso do tório, uma massa de tório que levasse a um erro máximo de 1% decorrente da estatística de contagem para se ter um resultado mais realista sobre a separação e recuperação do tório no processo.

VI.1.5. Análise Destrutiva de Tório no Minério S-16

Para comprovar a validade do método de análise

proposto, quando é necessária a separação do tório, analisou-se a mesma amostra de minério de tório da AIEA, S-16, já analisada instrumentalmente (item V.1.6) procedente conforme descrito nos itens VI.1.2 e VI.1.3.

Fizeram-se seis réplicas e em cada caso usaram-se cerca de 300 miligramas do minério para o experimento. O volume final de solução amostra para ser percolado na coluna era aproximadamente de 130 mililitros, de modo que era possível ter o resultado da análise cerca de seis horas após o início do experimento.

VI.2. RESULTADOS

VI.2.1. Resultados do Rendimento de Recuperação do Tório nas Análises Destrutivas

A recuperação do tório nas análises destrutivas e a viabilidade de aplicação do esquema de separação proposto foi verificado num meio (simulado) composto apenas de solução de metanol-HNO₃ 5M nas proporções de 9:1 e, em um meio proveniente da dissolução de um minério, isento de urânio e de tório, conforme mencionado no item VI.1.2.

Os resultados obtidos para a recuperação do tório nestes dois casos encontram-se nas Tabelas VI.1 e VI.2.

TABELA VI.1 - Recuperação do Tório, em Presença Apenas de Solução de Metanol-HNO₃ 5M

Experimento nº	Tório Retido na Resina (%)	Urânio Retido na Resina (%)
1	102,2	0,40
2	102,7	0,49
3	99,9	0,37
Média	101,6	0,42

TABELA VI.2 - Recuperação do Tório em um Meio Proveniente da Dissolução de um Minério, Isento de Urânio e Tório

Experimento nº	Tório Retido na Resina (%)	Urânio Retido na Resina (%)
1	100,7	0,009
2	95,8	0,11
3	103,8	0,44
Média	100,1	0,19

As massas de urânio e tório adicionadas foram 10 e 4,96 miligramas, respectivamente.

VI.2.2. Resultado da Análise Destrutiva de Tório no Minério S-16

Os resultados obtidos para a análise destrutiva do tório no minério S-16 encontram-se na Tabela VI.3.

TABELA VI.3 - Resultados Obtidos para a Análise Destrutiva de Tório na Amostra S-16

Massa de Amostra (mg)*	Tório na Coluna I (mg)	Tório na Coluna II (mg)	Tório Total (mg)	Teor de Tório no Minério (%)
297,93	3,87	0,87	4,74	1,59
298,62	4,84	0,51	5,35	1,79
298,13	4,99	0,12	5,11	1,71
302,70	4,48	0,71	5,19	1,71
290,95	4,12	0,89	5,01	1,72
284,22	4,55	0,56	5,11	1,80

Média	1,72
Desvio Padrão	0,0754
Desvio Padrão Relativo	4,38%
Erro Relativo	2,38%

* Massa da Amostra Após Secagem a 105°C, por 24 horas.

VI.2.3. Comparação dos Resultados Obtidos nas Análises de Tório na Amostra S-16, pelos Métodos Instrumental e com Separação Química

O meio escolhido para verificar a viabilidade de aplicação do método de análise destrutiva proposto para análise do tório, foi aplicá-lo para a análise da amostra de minério S-16 que já havia sido analisada sem separação química do tório. Fez-se um tratamento estatístico dos resultados obtidos para o tório pelos dois métodos, para verificar se as médias obtidas pelos dois métodos eram igualmente precisas e exatas.

Esse tratamento estatístico consistiu em:

- a) Aplicar o "Teste F" (38) para verificar se a precisão era a mesma estatisticamente para os dois métodos. O valor de \underline{F} foi calculado pela relação:

$$F = S_c^2 / S_s^2$$

onde: S_c^2 e S_s^2 são os valores obtidos das variâncias, respectivamente pelos métodos com e sem separação química.

Como o valor de \underline{F} calculado é menor que o valor de \underline{F} tabelado, a um nível de significância de 0,05, conclui-se que os dois métodos apresentam estatisticamente a mesma precisão;

- b) A precisão dos dois métodos sendo a mesma, aplicou-se

o "Teste T de Student" (38) para verificar se os resultados obtidos pelos dois métodos podem ser considerados igualmente exatos. O valor de t foi calculado pela relação:

$$t = \frac{m_c - m_s}{\sqrt{\bar{s}^2}} \sqrt{\frac{n_c \cdot n_s}{n_c + n_s}}$$

onde: m_c e m_s são as médias aritméticas dos resultados obtidos, respectivamente pelos métodos com e sem separação química;

\bar{s}^2 é a média ponderada das variâncias;

n_c e n_s são os números de determinações paralelas efetuadas pelos métodos com separação química e sem separação química.

Os valores numéricos dos parâmetros necessários para a aplicação do tratamento estatístico dos resultados obtidos, para a Amostra S-16, estão reunidos na Tabela VI.4.

Como o valor de t calculado é menor que o valor de t tabelado, num nível de significância de 0,05, tem-se a indicação de que a média dos resultados das análises sem separação química e a média dos resultados das análises feitas com separação química são igualmente exatas.

A igualdade dos resultados obtidos pelos dois métodos é uma confirmação de que o procedimento que

vem sendo adotado para a determinação do tório quando é necessária a análise destrutiva está correto.

TABELA VI.4 - Parâmetros Usados na Comparação de Dois Métodos

Parâmetros	Valores Obtidos (*)	
médias aritméticas	$m_s = 1,715$	$m_c = 1,721$
variâncias	$s_s^2 = 0,0047$	$s_c^2 = 0,0056$
F calculado	$F_{cal.} = 1,420$	
F Tabelado	$F_{0,05(5,5)} = 5,05$	
média ponderada das variâncias	$\bar{s}^2 = 0,0051$	
nº de determinações	$n_s = 6$	$n_c = 6$
t calculado	$t = 0,1450$	
t tabelado	$t_{(0,05, 10)} = 2,228$	

(*) Índice s sem separação química;
Índice c com separação química.

VI.3. DISCUSSÃO

A análise destrutiva para o tório pela técnica de contagem de nêutrons retardados de fissão é a solução alternativa para os casos em que a concentração de urânio na amos-

tra é de tal ordem que esse elemento torna-se um interferente sério ou, quando o tório está em concentração abaixo do limite de detecção do método. Neste último caso, há necessidade de se paração e concentração do tório na amostra.

O método de separação escolhido apresentou os requisitos principais para a solução deste caso. No meio usado (metanol-HNO₃ 5M 9/1) a resina aniônica mostra uma alta afinidade pelo tório, possibilitando a separação quantitativa de mi ligramas de tório com pouca massa de resina, o que facilita o acondicionamento no sistema de contagem de nêutrons retardados. Outra vantagem é que como nesse meio a tendência do urânio de ser absorvido na resina como complexo nitrato é desprezível, po de-se usar um mínimo de solução para a lavagem da coluna, o que vem a favorecer a rapidez do processo.

Outro motivo da escolha do método de separação é que sabia-se da literatura⁽⁴⁷⁾ que pequenas mudanças na por centagem de metanol e mesmo mudanças na acidez não produziam grande efeito no coeficiente de distribuição do tório e urânio; isto era vantajoso para o caso em que se estava trabalhando com massas grandes de amostras complexas onde era difícil assegu rar um meio com exatamente a acidez requerida.

Os resultados obtidos para a amostra S-16 (Tabela VI.3) vieram comprovar o sucesso do esquema de se paração proposto, uma vez que o resultado obtido na análise instrumental e na análise com separação química eram igualmente exatos e precisos, e ainda por este resultado estar entre os recomenda dos pela AIEA (Apêndice II).

CAPÍTULO VII

CONCLUSÃO

O método de análise por ativação e contagem de nêutrons retardados estudado no presente trabalho se aplica a todo tipo de material, geológico ou biológico, sólido ou líquido, desde que se use amostras da ordem de miligramas. Para o caso de amostras biológicas sólidas, como por exemplo cabelo, como o limite de determinação para urânio natural é de 0,65 ppm, o método pode servir para uma avaliação rápida da contaminação externa de pessoas que trabalham na exploração de jazidas de urânio. No caso de material líquido no presente trabalho, o passo inicial seria a concentração do elemento de interesse (U ou Th) por um processo químico adequado, que resultasse numa amostra de tamanho e forma conveniente para ser irradiada e contada no sistema de irradiação e contagem de nêutrons retardados de fissão.

Como aplicação, para verificar a viabilidade do emprego prático do método foram feitas análises de amostras geológicas. Atualmente, com o conhecimento e controle das condições experimentais de que se dispõe, tem-se executado rotineiramente determinações dos teores de urânio e de tório, em diferentes tipos de materiais geológicos com resultados satisfatórios.

O método desenvolvido pode servir também como um monitor na determinação da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ de materiais que

contenham urânio com até 10% de enriquecimento em ^{235}U . Neste caso, se o material a ser analisado contiver tório, o urânio deverá ser previamente separado, não havendo necessidade de recuperação quantitativa do urânio, mas sim de pureza em relação ao tório. Como aplicação determinou-se a abundância isotópica em ^{235}U , considerando para o cálculo a porcentagem de ^{234}U desprezível, em amostras de rochas provenientes da região do nordeste brasileiro ⁽²⁹⁾, para verificação de ocorrência do "Fenômeno Oklo" nesta parte do território.

Contudo, o método por nós utilizado não se aplica à análise de elementos fissionáveis (U, Th, razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) em materiais que tenham sido submetidos a um fluxo intenso de nêutrons por um tempo longo porque neste caso, ter-se-iam outros nuclídeos físséis como: ^{239}Pu resultante do decaimento do ^{239}U radioativo e o ^{233}U resultante do decaimento do ^{233}Th radioativo, que apresentam comportamento semelhante quanto à fissão e, não seriam discriminados com as condições de variação de energia dos nêutrons incidentes usados no presente trabalho. Para analisar um material que já tenha sido anteriormente submetido a um fluxo de nêutrons, pelo método de análise por ativação e contagem de nêutrons retardados, seria mais conveniente usar uma fonte que produza nêutrons com energia variável, tal como um acelerador Van de Graaff ou um gerador de nêutrons de 14 MeV envolvido por várias combinações de materiais moderadores para reduzir a energia dos nêutrons, tal como foi discutido no trabalho de Menlove e colaboradores ⁽³⁶⁾.

Para finalizar, achou-se interessante fazer um

estudo comparativo dos resultados obtidos com o método estudado no presente trabalho e os resultados obtidos com outros métodos analíticos, normalmente usados para análises de urânio, tório e razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, baseado em dados da literatura.

Na Tabela VII.1a encontra-se este estudo para o caso da determinação de urânio natural e tório, tomando como parâmetro comum trabalhos da literatura que tiveram como objetivo a determinação de urânio natural e tório em amostras geológicas. Na Tabela VII.1b é feita a comparação dos resultados obtidos para a determinação da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ pelo presente trabalho com trabalhos da literatura que analisaram tanto materiais sólidos como líquidos.

Considerações sobre as Tabelas VII.1:

- 1) O intervalo de concentração analisado (Tabela VII.a) ou, o intervalo aproximado de aplicabilidade para a determinação do enriquecimento em ^{235}U (Tabela VII.b) corresponde ao intervalo considerado em cada trabalho examinado e não o intervalo de aplicabilidade geral do método.
- 2) A precisão foi avaliada por meio do desvio padrão relativo.
- 3) O parâmetro "preparo da amostra" avalia de forma geral as etapas de manuseio da amostra até a fase de medida.
- 4) Considerou-se como análise "destrutiva" os casos em que houve dissolução da amostra.

TABELA VII.1a - Estudo Comparativo do Método Empregado no Presente Trabalho, para a Determinação de Urânio Natural e Tório, com Outros Métodos Analíticos, Tomando por Base Dados da Literatura.

Método	Fluorescência de Raio- γ (1)		Ativação com Nêutrons e Contagem de: ^{235}U e ^{238}Pu (10)		Ativação com Nêutrons e Contagem de: ^{235}U e ^{238}Pu (10)		Espectrometria de Massa com Divisão Isotópica (10)		Espectrofotometria com Aço-60 ^{137}Cs (11)		Medida de Balan- γ (10)		Registro de Traços de Fissão (1)		Contagem de Nêutrons Reteg. dados (Presente Trabalho)			
	U	Th	U	Th	U	Th	U	Th	U	Th	U	Th	U	Th	U	Th		
Intervalo de Concentração Analisada (1)	0,2-4	0,2-4	$4,1 \times 10^{-3}$ - 1,03	0,04-0,1	0,005 - 0,021	0,005 - 0,021	4×10^{-3} - 0,01	1×10^{-4} - $7,2 \times 10^{-5}$	0,2	0,0	3×10^{-4} - 0,05	$1,3 \times 10^{-3}$ - 0,37	3×10^{-4} - $1,2 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$ - 0,05	$2,0 \times 10^{-3}$ - 0,05	0,05	1,71	
Precisão (1)	0,0-0,6	0,2-0,7	2,3-2,3	0,5-6,0	2,8 - 11,0	2,3 - 0,4	0,2 - 10,1	2	2	3,2	0,5	22 - 2,2	21 - 2,0	22,2 - 2,2	15,0 - 1,0	0,0 - 1,2	10,0 - 0,0	
No. de Análises Feitas para Cada Amostra	3	3	1	1	2	2	2	1	1	3	3	1	1	0	0	0	0	
Massa da Amostra Utilizada (g)	0,050		1,0		0,040		0,040		1,0		0,5		---		0,1 - 1		0,3	
Preparo da Amostra	Amostra sólida dissolvida com H_2SO_4 Processada por raio Gamma Pontilho		Embalado para irradiação		Embalado para irradiação		Dissolução e tratamento químico		Dissolução da amostra - Tratamento		Dissolução da amostra - Extração de U e Th com HCl		Amostra é processada para Fog. por Pontilho		Dissolução da amostra - Traço muito delgado		Embalado para irradiação	
Tipo de Análise	Não Destrutiva		Não Destrutiva		Não Destrutiva		Destrutiva		Destrutiva		Não Destrutiva		Destrutiva		Destrutiva		Não Destrutiva	
Tempo Aproximado de Execução de um Análise	Da ordem de minutos		40 min		3 a 100 d		0 d		----		----		Da ordem de minutos		+ 25 h		15 min	

CAP. VII

Características	Métodos		Fluorescência de Raios-X (5)		Ativação com Nêutrons e Contagem do: ^{239}U e ^{233}Th (16)		Ativação com Nêutrons e Contagem do: ^{239}Np e ^{233}Pa (42)				Espectrômetria de Massa com Diluição Isotópica (46)	
	U	Th	U	Th	U	Th	U	Th	U	Th	U	Th
Intervalo de Concentração Analisado (%)	0,2-4	0,2-4	$4,1 \times 10^{-3}$ - 1,02	0,04-0,1	0,005	0,013- 0,023	0,005	0,013- 0,023	4×10^{-5} - 0,01	1×10^{-4} - $7,2 \times 10^{-3}$		
Precisão (%)	6,8-0,6	6,2-0,7	9,3-2,3	8,5-6,0	2,0	2,3- 11,9	3,2- 8,4	6,2- 10,1	2	2		
Nº de Análises Feitas para Cada Amostra	3	3	1	1	3	3	2	2	1	1		
Massa de Amostra Utilizada (g)	0,050		1,0		0,060		0,060		1,0			
Preparo da Amostra	Amostra Sólida Diluída com H_3BO_3 Prensada para Formar Pastilha		Embalada para Irradiação		Embalada para Irradiação		Dissolução e Tratamento Químico		Dissolução da Amostra e Tratamento			
Tipo de Análise	Não Destrutiva		Não Destrutiva		Não Destrutiva		Destrutiva		Destrutiva			
Tempo Aproximado de Execução de uma Análise	Da ordem de Minutos		40 min		3 a 100 d		8 d		----			

Espectrofotométrico com Arsenazo III (41)		Medida de Raios-X Induzidos por Prótons (PIXE) (10)		Registro de Traços de Fissão (4)		Contagem de Nêutrons Retardados (Presente Trabalho)	
U	Th	U	Th	U	Th	U	Th
0,3	0,8	3×10^{-4} - 0,45	$1,3 \times 10^{-3}$ - 0,37	2×10^{-4} - $2,2 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-3}$ - 0,01	$2,6 \times 10^{-3}$ - 0,043	0,067 - 1,71
3,5	0,5	33 - 3,3	31 - 3,0	11,3 - 2,3	15,4 - 1,0	6,9 - 1,2	10,8 - 4,0
3	3	1	1	4	4	6	6
0,5	---	---	---	0,2 - 2	---	0,5	---
Dissolução da Amostra - Extração do U e Th com IBM K		Amostra é prensada para formar Pastilha		Dissolução da Amostra - Tratamento Químico		Embalada para Irradiação	
Destrutiva		Não Destrutiva		Destrutiva		Não Destrutiva	
----		De ordem de Minutos		> 25 h		15 min	

TABELA VII.1b - Estudo Comparativo do Método Empregado no Presente Trabalho, Para a Determinação da Razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, com Outros Métodos Analíticos, Tomando por Base Dados da Literatura.

Características / Métodos	Registro de Traços de Fissão (34)	Espectrometria de Massa Termiônica (37)	Espectrometria Alfa (28)	Ativação com Nêutrons e Contagem- γ (22)	Espectrometria Gama Passiva (9)	Contagem de Nêutrons Retardados (Presente Trabalho)
Intervalo Aproximado de Aplicabilidade (% ^{235}U)	2 - 20	0,7 - 50	0,3 - 5	0,5 - 4,4	0,4 - 20	0,5 - 10
Precisão (%)	2 - 7,5	1,2 - 0,02	1,1 - 6,3	1,6 - 0,4	2,0 - 0,8	6,0 - 10
Nº de Análises para Cada Amostra	1	5	5	-	6 - 19	6
Tipo de Amostra	Líquida	Sólida (U_3O_8)	Líquida	Líquida	Sólida (UO_2 e U_3O_8)	Sólida
Preparo da Amostra	Embalada para Irradiação	Dissolução - Tratamento	Transferência da Solução para Suporte Adequado para Contagem	Transferência para Suporte Adequado para Irradiação	Amostra é Pressada para Formar Pastilhas	Embalagem para Irradiação
Tipo de Análise	Destrutiva	Destrutiva	Destrutiva	Não Destrutiva	Não Destrutiva	Não Destrutiva
Tempo Aproximado de Execução de uma Análise	- 28 h	---	- 24 h	1 - 3 d	7 h	50 min

- 5) O tempo aproximado de execução das análises foi avaliado quando possível por meio dos dados de cada trabalho. Alguns trabalhos de análise por ativação, por exemplo, envolveram tempos longos porque precisaram de um tempo mínimo para decaimento da alta atividade da amostra, após a irradiação. Este tempo aproximado de execução corresponde ao intervalo entre o recebimento da amostra e a obtenção dos resultados. Em nenhum caso considerou-se o tempo gasto na preparação de padrões ou na obtenção de curvas de calibração, porque os padrões, dependendo do método, podem ser usados para um grande número de análises.

Pelo estudo comparativo das Tabelas VII.1a e VII.1b, as vantagens que se pode considerar pelo emprego do método de análise por ativação e contagem dos nêutrons retardados de fissão, para a análise simultânea de urânio natural e tório ou para a determinação da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ são:

- a) Rapidez na obtenção dos resultados.
- b) Nenhum preparo da amostra é necessário, apenas a pesagem e embalagem para a irradiação.
- c) Não exige o emprego de aparelhos eletrônicos sofisticados.
- d) Possui facilidades de: manuseio, processamento e cálculos.
- e) Uma vez que se tenha um reator à disposição é de baixo custo.

Para análises de rotina, o método de nêutrons

retardados se destaca quanto à rapidez de execução. Dependendo do grau de automatização do sistema, podem-se analisar centenas de amostra em um único dia de trabalho.

Contudo, deve-se ressaltar, que existem limitações que tornam impossível apontar conclusivamente a superioridade de um determinado método em relação a outros para a solução de problemas de análises de elementos fissionáveis, como as que se propuseram fazer neste trabalho. A escolha de um ou outro método vai depender basicamente do que se tem à disposição e da precisão que se deseja.

GRUPOS, MEIAS-VIDAS, CONSTANTES DE DECAIMENTO E RENDIMENTO DE NÊUTRONS RETARDADOS PARA VÁRIOS NUCLÍDEOS

Nêutrons Retardados do ²³⁵U Produzido por Fissão Térmica

Grupo	Meia-Vida (s)	Constante de Decaimento (λ) (s^{-1})	Rendimento Absoluto (nêutrons / fissão)
1	55,72	0,0124	0,00052
2	22,72	0,0305	0,00364
3	6,22	0,111	0,00310
4	2,30	0,301	0,00624
5	0,610	1,14	0,00162
6	0,230	3,01	0,00066

Nêutrons Retardados do ²³⁵U Provenientes de Fissão Induzida por Espectro de Nêutrons Prontos de Fissão

Grupo	Meia-Vida (s)	Constante de Decaimento (λ) (s^{-1})	Rendimento Absoluto (nêutrons / fissão)
1	4,51	0,0127	0,00063
2	21,84	0,0317	0,00351
3	6,00	0,1160	0,00310
4	2,23	0,311	0,00672
5	0,496	1,40	0,00211
6	0,179	3,87	0,00043

Nêutrons Retardados do ^{232}Th provenientes da Fissão Induzida
por Espectro de Nêutrons Prontos de Fissão

Grupo	Meia-Vida (s)	Constante de De- caimento (λ) (s^{-1})	Rendimento Ab- soluto (Nêu- trons /fissão)
1	56,03	0,0124	0,00169
2	20,75	0,0334	0,00744
3	5,74	0,121	0,00769
4	2,16	0,321	0,02212
5	0,517	1,21	0,00859
6	0,211	3,29	0,00213

Nêutrons Retardados do ^{238}U Provenientes de Fissão Induzida
por Espectro de Nêutrons Rápidos

Grupo	Meia-Vida (s)	Constante de Decaimento (λ) (s^{-1})	Rendimento Ab- soluto (nêu- trons /fissão)
1	52,38	0,0132	0,00054
2	21,58	0,0321	0,00564
3	5,00	0,139	0,00667
4	1,93	0,358	0,01599
5	0,490	1,41	0,00927
6	0,172	4,02	0,00309

Precursores de Nêutrons Retardados Agrupados de Acordo com o Número de Massa (39).

Precursor	Meia-Vida (s)	Grupo Conven- cional (s)	$\lambda/10^4$ Fissão (U235th)
As-85	3,03 ± 0,02	2	9,7
Br-87	55,65 ± 0,20	55	5,6
Br-88	15,85 ± 0,10	22	11,2
Br-89	4,45 ± 0,30	6	19,4
Br-90	1,6 ± 0,6	2	15,7
Kr-91	1,86 ± 0,01	2	0,07
Rb-92	4,48 ± 0,02	6	0,06
Kr-93	1,22 ± 0,07	2	1,38
Rb-93	5,89 ± 0,29	6	6,60
Rb-94	2,67 ± 0,04	2	21,1
Rb-95	0,36 ± 0,02	0,6	3,3
Rb-96	0,23 ± 0,02	0,2	0,8
Rb-97	0,135 ± 0,010	0,2	?
Sb-134	11,3 ± 0,3	6	0,028
Sb-135	1,70 ± 0,02	2	3,5
I -137	24,4 ± 0,4	22	23,4
I -138	6,0 ± 0,3	6	12,2
I -139	2,0 ± 0,5	2	21,1
I -140	0,8 ± 0,2	0,6	12
Xe-141	1,73 ± 0,01	2	0,06
Cs-141	24,9 ± 0,2	22	0,34
Xe-142	1,23 ± 0,12	2	0,14
Cs-142	2,25 ± 0,30	2	0,84
Cs-143	1,69 ± 0,13	2	1,6
Cs-144	1,05 ± 0,14	2	0,4

TABELA (18, 40) Concentração Certificada pela AIEA de Tório e Urânio nos Minérios de Tório S-14, S-15 e S-16 e Limite de Confiança Recomendado.

Elemento	Unidade	Amostra	Concentração	Limite de Confiança (*)
Th	%	S 14	0,061	0,057 — 0,066
		S 15	0,363	0,351 — 0,374
		S 16	1,68	1,62 — 1,75
U	µg/g	S 14	29	26 — 31
		S 15	85	79 — 89
		S 16	445	427 — 468

(*) Limite de Confiança em um Nível de Significância de 0,05

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALLEN, E.J. & McNEANY, S.R. Nondestructive fissile isotopic measurement technique for Uranium-233-Uranium-235 fuels using prompt and delayed fission neutron counting. Nucl. Technol., 47:363-77, 1980.
2. ALVES, J.M.N.M. Análise diferencial de urânio e tório pelo método de nêutrons retardados. Belo Horizonte, 1973 (Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG).
3. AMIEL, S. Analytical applications of delayed neutron emission in fissionable elements. Anal. Chem., 34(13) : 1683-92, 1962.
4. BAJO, C. Thorium and uranium determinations in rock solutions by the induced fission track method. Nucl. Tracks, 3:101-8, 1979.
5. BELLARY, V.P.; DESHPONDE, R.M.; SANKARON, A.V. X-Ray fluorescence method for the determination of rare earths, uranium and thorium in allanites. Fresenius Z. Anal. Chem., 309: 380-82, 1981.
6. BINNEY, S.E. & SCHERPELZ, R.I. A review of the delayed fission neutron technique. Nucl. Instrum. Meth., 154: 413-31, 1978.
7. CAHEN, G. & TREILLE, P. Elementos de energia nuclear. Zaragoza, España Acribia, 1964.

8. CAVALLARI, F.; TERRANI, M.; TERRANI, S. The analysis of fissile nuclide mixtures by delayed neutron emission. Nucl. Instrum. Meth., 79: 69-76, 1970.
9. CESAR, M.F. & MAFRA, O.Y. Determinação da porcentagem de enriquecimento de urânio em U-235 pela técnica da espectrometria gama passiva. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1974. (IEA/INF-42).
10. COHEN, D.D. The use of PIXE for the measurement of thorium and uranium at $\mu\text{g g}^{-1}$ levels in thick ore samples. Nucl. Instrum. Meth., 168: 523-28, 1980.
11. CUMMING, G.L. Determination of uranium and thorium in meteorites by the delayed neutron method. Chem. Geol., 13: 257-67, 1974.
12. DYER, J.P.E. & LIDDICOTTE, G.W. A comprehensive study of the neutron activation analysis of uranium by delayed neutron counting. Oak Ridge, Tn., Oak Ridge National Lab., 1962. (ORNL-3342).
13. ECHO, M.W. & TURCK, E.H. Determination of ^{235}U by delayed neutron counting. Oak Ridge, Tn. USAEC Technical Information Center, 1959. pg.157-73. (TID-7531).
14. FULFARO, R.; SOUSA, J.A.; NASTASI, M.J.C.; VINHAS, L.A. ; LIMA, F.W. Experience and research with the IEA-R1 Brazilian reactor. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1982. (IPEN-Pub-43).
15. GALE, N.H. Development of delayed neutron technique as rapid and precise method for determination of uranium and thorium at trace levels in rocks and minerals, with

- applications to isotope geochronology. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Radioactive dating and methods of low level counting: proceedings of a symposium, held in Monaco, 2-10 March, 1967. p.431-52.
16. GLADNEY, E.S.; OWENS, J.W.; STORNER, J.W. Simultaneous determination of uranium and thorium in ores by instrumental epithermal neutron activation analysis. Anal. Chim. Acta., 104:121-27, 1979.
17. HUSMAKI, P.; PITKANEN, V.; ROSENBERG, R.; SORSA, A. An automatic device for large scale analysis of uranium in rocks and sediments. s.n.t. (NUCLEX-75).
18. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Analytical quality control service. Programme: Intercomparison runs, certified reference materials, reference materials. 1984-85. (Planfeto).
19. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Neutron fluence measurements. Vienna, 1970. (TRS-107).
20. JAHNSEN, T.; PAPPAS, A.V.; TUNNAL, T. Delayed neutron emission theory and precursors systematics. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Delayed fission neutrons, proceedings of a panel held in Vienna, 24-27, April , 1967. 1968. p.35-59.
21. JAMIESON, J.M. & EICHLÖLZ, G.G. Analysis of fissible materials by cyclic activation of delayed neutrons. Nucl. Technol., 39: 95-100, 1978.

22. JOHN, J.; SEDLACEK, J.; RAMBAK, J.P. The comparative study of possibilities of isotopic analysis of uranium by neutron activation. Radiochem. Radioanal. Letters, 53(5-6):263-76, 1982.
23. KAISER, H. Quantitation in elemental analysis. Anal. Chem., 42(4):26A-54A, 1970.
24. KATCOFF, S. Fission-product yields from neutron-induced fission. Nucleonics: 18(11):201-08, 1960.
25. KEEPIN, G.R. Nondestructive detection, identification, and analysis of fissionable materials, 1967. Los Alamos, N.M., Los Alamos Scientific Lab., 1967. (LA-3741):
26. KORKISCH, J. & TERA, F. Separation of thorium by anion exchange. Anal. Chem., 33(9):1264-6, 1961.
27. KUNZENDORF, H.; LOVBORG, L.; CHRISTIANSEN, E.M. Automated uranium analysis by delayed-neutron counting. Denmark, Riso National Lab., 1980. (RISO-R-429).
28. KUNZENDORF, H. Determination of the isotopic composition of natural and slightly enriched uranium by alpha - spectrometry. Nucl. Instrum. Meth., 63:152-6, 1968.
29. LIMA, F.W.; VASCONCELLOS, M.B.A.; ARMELIN, M.J.A.; FULFARO, R.; FULFARO, V.J.; NEVES, B.B.B. Search for an "Oklo Phenomemon" in the continental drift theory. J. Radioanal. Chem., 71:311-22, 1982.
30. LIVERHANT, S.E. Elementary introduction to nuclear reactor physics. Reading, Mass. John Wiley, 1960.

31. LONG, G.L. & WINEFORDNER, J.D. Limit of detection - a closer look at the IUPAC definition. Anal. Chem., 55(7):712A-24A, 1983.
32. MCFARREN, E.F.; LISHKA, R.J.; PARKER, J.H. Criterion for judging acceptability of analytical methods. Anal. Chem., 42(3):358-65, 1970.
33. MACMURDO, K.W. & BOWMAN, W.W. Assay of fissile materials by a cyclio method of neutron activation and delayed neutron counting. Nucl. Instrum. Meth., 141:299-306, 1977.
34. MAFRA, O.Y.; CESAR, M.F.; GERALDO, L.P.; TANAKA, E.M.; RENNER, C. Determination of the ^{235}U content in enriched samples by the fission track registration technique. Nucl. Instrum. Meth., 143:117-9, 1977.
35. MAKSYUTENKO, B.P.; BALAKSHEV, Y.F.; BULANENKO, V.I.; ZHDANOVA, G.I.; SHIMANSKIJ, A.A. Determination of the percentage composition of a mixture of ^{235}U and ^{239}Pu by delayed neutron measurements. Vienna, IAEA, International Nuclear Data Committee, 1976. (INDC-(CCP)-66/u).
36. MENLOVE, H.O.; AUGUSTSON, R.H.; SMITH, D.B. A multi spectra neutron irradiation technique for the nondestructive assay of fissionable materials. Nucl. Technol., 10:366-379, 1971.
37. MORAES, N.M.P. Análises isotópicas de urânio por espectrometria de massa termoiónica. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1979. (IEA-DT-115).

38. NALIMOV, V.V. The application of mathematical statistics to chemical analysis. Reading Mass. Addison Wesley , 1963.
39. ONEGA, R.J. An introduction to fission reactor theory. Reading, Mass., Blacksburg, 1975.
40. PSZONICKI, L.; HANNA, A.N.; SUSCHNY, O. Report on inter comparisons S-14, S-15 and S-16 of the determination of uranium and thorium in thorium ores. Vienna, IAEA, 1983. (IAEA/RL/101).
41. RAMAKRISHNA, T.V. & MURTHY, R.S.S. Determination of uranium and thorium with arsenazo III after sequential extraction from acid-deficient aluminium nitrate medium. Bull. Chem. Soc. Spn., 53:2376-9, 1980.
42. REQUEJO, C.S. Determinação de urânio e tório em pirocloro por análise por ativação com nêutrons epitérmicos. Separação radioquímica de ^{239}Np e ^{233}Pa . São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1979. (IEA-Pub-530).
43. ROSENBERG, R.J.; PITKANEN, V.; SORSA, A. An automatic uranium analyser based on delayed neutron counting. J. Radioanal. Chem., 37:169-79, 1977.
44. ROSSITO, F.; TERRANI, M.; TERRANI, S. Choice of neutron filters in activation analysis. Nucl. Instrum. Meth., 103:77-83, 1972.
45. SMIT, M.C.B. The determination of uranium in geological material by delayed neutron counting. Pelindaba, Pretoria, S.A., Atomic Energy Board, 1976. (PEL-248).

46. STUCKLESS, J.S.; MILLARD JR; BUNKER, C.M.; NKOMOO, I.T. ; ROSHOLT, J.N.; BUSH, C.A.; HUFFMAN JR; KEIL, R.L. A comparison of some analytical techniques for determining uranium, thorium and potassium in granitic rocks. J. Res. U.S. Geol. Survey, 5:83-91, 1977.
47. TERA, F.; KORKISCH, J.; HECHT, F. Ion exchange in mixed solvents-IV. The distribution of thorium between alcohol-nitric acid solutions and the strongly basic anion exchanger dowex-1. Separation of thorium from uranium. J. Inorg. Nucl. Chem., 16:345-49, 1961.
48. TUPYNAMBA, G.A.C. Análise de rotina de urânio e tório pelo método dos nêutrons retardados. Belo Horizonte, 1969. (Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG).
49. VASCONCELLOS, M.B.A.; ARMELIN, M.J.A.; FULFARO, R.; LIMA, F.W. A comparative study of some methods for the determination of uranium used at the Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1980. (IPEN-Pub-17).
50. WALD, A. The fitting of straight lines if both variables are subject to error. Ann. Math. Stat., 11:284-300, 1940.
51. ZIJP, W.L. & BAARD, J.H. Nuclear data guide for reactor neutron metrology. P.I activation reactions (1979 ed.). P.II fission reactions (1979 ed.). Brussels, Commission of the European Communities, 1981. (EUR-7164).

E R R A T A

APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO POR CONTAGEM DE
NÊUTRONS RETARDADOS DE FISSÃO PARA A DETERMINAÇÃO DE ALGUNS
NUCLÍDEOS FISSIONÁVEIS

(Maria José Aguirre Armelin)

<u>Página</u>	<u>Onde se Lê:</u>	<u>Deve-se Ler:</u>
25 (1º parágrafo)	... alta porcentagem <u>re</u> lativa contribuição do tório alta porcentagem relativa de <u>con</u> tribuição do tório ...
31; 50; 51; 53; 54; 55; 56; 57; 60	$R - K / K_n$	$(R - K) / K_n$
61 (último parágrafo)	... para uma amostra <u>des</u> conhecida apresentem a mesma ordem de grandeza para uma amostra desconhecida apresentem erro da mesma ordem de <u>gran</u> deza
63 (último parágrafo)	... da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ na faixa do urânio natu <u>ra</u> l, sendo assim nas condições experimentais disponíveis. O método é capaz da razão $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ na faixa do urânio natural. <u>Sen</u> do assim nas condi <u>ç</u> ões experimentais disponíveis, o método é capaz ...
71 Tabela V.1: (1ª linha; 1ª <u>co</u> luna)	Massa de Urânio (mg)	Massa de Urânio ($\mu\text{g} \times 10^{-3}$)
(2ª linha; 2ª <u>co</u> luna)	44	0
Tabela V.2: (1ª linha; 1ª <u>co</u> luna)	Tório (mg)	Massa de Tório ($\mu\text{g} \times 10^{-3}$)

E R R A T A

Aplicação do Método

Maria José A. Armelin

02

<u>Página</u>	<u>Onde se Lê:</u>	<u>Deve-se Ler:</u>
72 (equação I)	$x = 43,4C - 539,8$	$x = 43,4C - 646,2$
72 (3º parágrafo)	$a = - 539,8$	$a = - 646,2$
82 Tabela V.7B: (1ª linha, 1ª coluna)	Tório	Tório (μg)
(1ª linha, 2ª coluna)	Urânio (g)	Urânio (μg)